

(12) **Patentschrift**

(21) Anmeldenummer: A 50336/2014
(22) Anmeldetag: 13.05.2014
(45) Veröffentlicht am: 15.08.2016

(51) Int. Cl.: **G01N 27/26** (2006.01)
G01N 27/60 (2006.01)
D21H 23/08 (2006.01)
G01N 33/34 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01)

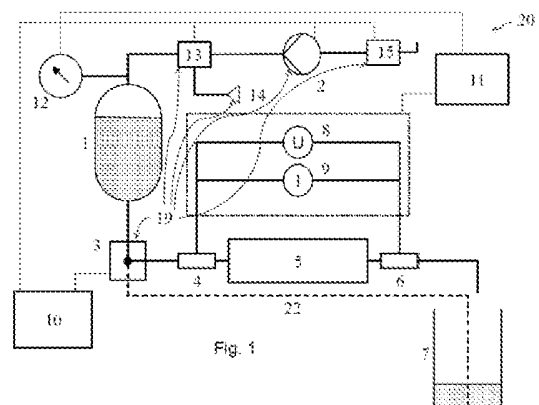
(56) Entgegenhaltungen:
DE 10154790 A1
JP H11190711 A
JP H0450758 A

(73) Patentinhaber:
Anton Paar GmbH
8054 Graz (AT)

(72) Erfinder:
Luxbacher Thomas Dr.
8045 Graz (AT)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zum Ermitteln des Zetapotenzials zum Charakterisieren einer Fest-Flüssig-Phasengrenze mit gesteuerter Druckprofilbeaufschlagung**

(57) Vorrichtung (20) zum Ermitteln von für ein Zetapotenzial indikativer Information zum Charakterisieren einer Grenzfläche zwischen einer festen Phase und einer flüssigen Phase, wobei die Vorrichtung (20) einen Druckbehälter (1), in dem die flüssige Phase aufnehmbar ist, eine Messzelle (5), die stromabwärts von und in Fluidkommunikation mit dem Druckbehälter (1) bringbar angeordnet ist und in der die feste Phase aufnehmbar ist, einen Vorratsbehälter (7), der stromabwärts von und in Fluidkommunikation mit der Messzelle (5) angeordnet ist, eine Druckbeaufschlagungseinrichtung (19), die zum Beaufschlagen des Druckbehälters (1) mit einem Druckprofil mit einer zeitlich kontinuierlichen Druckänderung derart eingerichtet ist, dass dadurch flüssige Phase aus dem Druckbehälter durch die Messzelle (5) in den Vorratsbehälter (7) förderbar ist, und eine Erfasseinrichtung (11) zum Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information an der Messzelle (5) während des Beaufschlagens des Druckbehälters (1) mit dem Druckprofil aufweist.



Beschreibung

SYSTEM ZUM ERMITTELN DES ZETAPOTENZIALS ZUM CHARAKTERISIEREN EINER FEST-FLÜSSIG-PHASENGRENZE MIT GESTEUERTER DRUCKPROFILBEAUFSCHLAGUNG

[0001] Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Ermitteln von für ein Zetapotenzial indikativer Information zum Charakterisieren einer Grenzfläche zwischen einer festen Phase und einer flüssigen Phase.

[0002] Das elektrokinetische oder Zetapotenzial ζ beschreibt die Ladungsverteilung an der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Phasen.

[0003] Bedeutung hat das Zetapotenzial für die Charakterisierung der Grenzfläche festflüssig. An der Grenzfläche zwischen einer makroskopischen Materialoberfläche und einer Flüssigkeit kann das Zetapotenzial aus Messungen des Strömungspotenzials und des Strömungsstroms berechnet werden. Materialien mit makroskopischen Oberflächen sind Probenkörper unterschiedlicher Form und Größe zuzuordnen. Dazu zählen Proben mit flacher Oberfläche, Faserproben, Granulat und Pulver mit Partikelgröße größer 1 μm .

[0004] Für die Messung des Strömungspotenzials und Strömungsstroms kann die Festkörperprobe in einer Messzelle derart angeordnet werden, dass eine Kapillare oder ein Kapillarsystem mit geeigneter hydraulischer Permeabilität entsteht. Die Flüssigkeitsströmung durch diese Kapillare (Strömungskanal) erzeugt eine Druckdifferenz und ein elektrisches Signal, das entweder als Spannung (Strömungspotenzial) oder Strom (Strömungsstrom) gemessen wird. Festkörper mit flacher Oberfläche werden beispielsweise parallel zueinander angeordnet und es entsteht eine Kapillare mit rechteckiger Querschnittsfläche. Faserproben und Granulat werden beispielsweise in Pfropfenform angeordnet und das dadurch entstehende, unregelmäßige Kapillarsystem durchströmt.

[0005] Die Berechnung des Zetapotenzials erfolgt nach den klassischen Gleichungen nach Helmholtz und von Smoluchowski. Für die Berechnung aus Messungen des Strömungsstroms I_{str} gilt:

$$\zeta = \frac{dI_{\text{str}}}{d\Delta p} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{L}{A} \quad (\text{Gleichung 1})$$

[0006] mit $dI_{\text{str}}/d\Delta p$ - Strömungsstromkoeffizient (Änderung des Strömungsstroms mit Druckdifferenz über die Länge des Strömungskanals), η - dynamische Viskosität der Flüssigkeit, ε - Dielektrizitätskoeffizient der Flüssigkeit, ε_0 - Permittivität, L - Länge des Strömungskanals, A - Querschnitt des Strömungskanals.

[0007] Die Berechnung des Zetapotenzials aus Messungen des Strömungspotenzials U_{str} erfolgt nach:

$$\zeta = \frac{dU_{\text{str}}}{d\Delta p} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \kappa$$

[0008] mit $dU_{\text{str}}/d\Delta p$ - Strömungspotenzialkoeffizient (Änderung des Strömungspotenzials mit Druckdifferenz über die Länge des Strömungskanals), κ - elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit.

[0009] Der Zusammenhang zwischen Zetapotenzial und Strömungsstrom (Gleichung 1) bzw. Strömungspotenzial (Gleichung 2) führt nur dann zu gleichen Ergebnissen, wenn es sich um eine nichtleitende Festkörperprobe handelt. Die Identität der Zetapotenzialwerte ist zudem von der Elektrolytkonzentration abhängig. Besonders bei geringer Ionenstärke ($I < 0.001 \text{ mol/l}$) beeinflusst die Oberflächen- oder Grenzflächenleitfähigkeit die korrekte Bestimmung des Zetapotenzials nach Gleichung 2. Das Zetapotenzial leitfähiger Festkörperoberflächen (elektronisch

leitfähig, beispielsweise Metalle, oder ionisch leitfähig, beispielsweise poröse Festkörper oder quellfähige Schichten oder Materialien) lässt sich auch bei höherer Ionenstärke ($I \geq 0.001 \text{ mol/l}$) nach Gleichung 2 nicht korrekt bestimmen. Diese Einschränkungen verlangen die Messung des Strömungsstroms anstelle des Strömungspotenzials und die Berechnung des Zetapotenzials nach Gleichung 1.

[0010] Die Messung von Strömungspotenzial und Strömungsstrom erfolgt zum Beispiel mit Messelektroden aus unterschiedlichen Materialien, Größe und Bauart. Elektroden unterliegen dem Vorgang der Polarisierung, die verschiedene Ursachen haben kann:

[0011] Es werden entweder Elektroden erster Art (beispielsweise Platin-Elektroden) oder Elektroden zweiter Art (reversible Elektroden, beispielsweise Silber-Silberchlorid-Elektroden) verwendet. Polarisierungseffekte treten insbesondere bei Elektroden erster Art und weniger ausgeprägt bei Elektroden zweiter Art auf.

[0012] Die Elektrodenpolarisation ist auch von der spezifischen Oberfläche der Elektroden abhängig. So wird beispielsweise die Oberfläche von Platinelektroden (Elektroden erster Art) durch elektrochemische Aufbringung einer porösen Platinschicht (platinum black) vergrößert. Die Oberfläche der beispielsweise auf Silberelektroden abgeschiedenen Silberchloridschicht ist ebenfalls porös und verringert dadurch die Neigung zu Elektrodenpolarisation.

[0013] Elektrodenpolarisation ist vor allem eine Eigenschaft der Elektrolytkonzentration (Ionenstärke). Polarisierungseffekte treten an Elektroden erster Art bereits bei geringer Ionenstärke eines in Wasser gelösten Elektrolyten auf. Je nach Qualität (Größe, Qualität der Beschichtung) und spezifischer Oberfläche nimmt die Elektrodenpolarisation auch bei Elektroden zweiter Art ab einer bestimmten Ionenstärke deutlich zu.

[0014] Die Neigung zu Polarisierungseffekten von Elektroden hat einen Einfluss sowohl auf die Messung des Strömungsstroms als auch auf die Messung des Strömungspotenzials. Der Einfluss auf die Strommessung ist mitunter größer als jener auf die Spannungsmessung. Bei geringen Messsignalen des Strömungspotenzials und Strömungsstroms erhöht die Elektrodenpolarisation den Fehler der Messung und verringert dadurch die Qualität des nach Gleichung 1 oder Gleichung 2 berechneten Zetapotenzials.

[0015] Es gibt eine Reihe an kommerziellen Messgeräten für die Messung des Strömungspotenzials, aber auch des Strömungsstroms zur Bestimmung des Zetapotenzials an makroskopischen Festkörperoberflächen. In diesen Messgeräten wurde dem Effekt der Elektrodenpolarisation, beschrieben durch das Ungleichgewicht in der Potentialdifferenz zwischen den beiden Messelektroden im Ruhezustand, durch entsprechende bauliche Maßnahmen und Messprotokolle begegnet.

[0016] Bei einer Zweipunktmessung werden der Spannungswert im Ruhezustand (keine Flüssigkeitsströmung, Asymmetriepotenzial U_0) und das Strömungspotenzial bei einer konstanten Druckdifferenz, $U_{\text{str}}(\Delta p)$, verwendet, um den Strömungspotenzialkoeffizienten in Gleichung 2 als Differenzenquotient $\Delta U_{\text{str}}/\Delta p$ mit $\Delta U_{\text{str}}(\Delta p) - U_0$ zu berechnen. Diese Methode ist für Messbedingungen geeignet, in denen das Asymmetriepotenzial U_0 einen geringen Beitrag zum gemessenen Strömungspotenzial liefert ($< 10\%$).

[0017] Bei einer Druckstufenmessung wird das Strömungspotenzial $U_{\text{str}}(\Delta p)$ bei unterschiedlichen konstanten Druckdifferenzen bestimmt und der Strömungspotenzialkoeffizient in Gleichung 2 aus der linearen Regression der Messpunkte U_{str} versus Δp berechnet. Durch die größere Anzahl an Messpunkten gegenüber der Zweipunktmessung wird die Qualität des berechneten Strömungspotenzialkoeffizienten verbessert.

[0018] Die technische Realisierung solcher Methoden zur Bestimmung des Strömungspotenzial- und Strömungsstromkoeffizienten erfolgt in kommerziellen Messgeräten und provisorischen Messaufbauten durch Anlegen einer Druckdifferenz mittels externer Pumpe oder Gasdruck.

[0019] Die Messung des Strömungspotenzials und des Strömungsstroms nach den herkömmlichen Messmethoden beschränkt sich allerdings auf die Bestimmung des Zetapotenzials bei

geringen Ionenstärken.

[0020] Weiterer Stand der Technik ist in WO 86/00707, Pu et al., "Label-free detection of heparin, streptavidin, and other probes by pulsed streaming potentials in plastic microfluidic channels", Anal Chem 2008 Sep. 1;80(17):6532- 6, Luna-Vera, "Adsorption kinetics of proteins in plastic microfluidic channels: Real-time monitoring of lysozyme adsorption by pulsed streaming potentials", Biosensors and Bioelectronics 25 (2010) 1539-1543, JPH02216443 und US 6,023,661 offenbart.

[0021] DE 101 54 790 A1 offenbart eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Bestimmung von Zeta-Potenzial und Grenzflächenleitfähigkeit. Die Vorrichtung besteht aus mindestens einer Messzelle und mindestens zwei Flüssigkeitsbehältern, von denen mindestens ein Behälter vor und mindestens ein Behälter nach der Messzelle im Messkreislauf angeordnet ist, und die Flüssigkeitsbehälter untereinander über einen zu- und abschaltbaren weiteren Flüssigkeitsbehälterkreislauf miteinander verbunden sind.

[0022] JP-H-11190711 A offenbart ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Messen des Zeta-Potenzials an einer fest-flüssigen Phasengrenze, wobei ein Potenzialunterschied zwischen zwei Elektroden mittels eines Elektrometers gemessen wird.

[0023] JP-H-0450758 A offenbart ein Verfahren zum Vermessen einer Probe, indem ein Elektrolyt entlang eines Flusspfads bereitgestellt wird und ein Strom und eine Spannung zwischen zwei separaten Punkten, die Flussgeschwindigkeit des Elektrolyten und seine elektrische Leitfähigkeit gemessen werden.

[0024] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das Ermitteln von für ein Zetapotenzial indikativer Information zur Charakterisierung einer Fest-Flüssig-Probe mit hoher Genauigkeit und insbesondere auch für hohe Ionenstärken zu ermöglichen.

[0025] Diese Aufgabe wird durch die Gegenstände mit den Merkmalen gemäß den unabhängigen Patentansprüchen gelöst. Weitere Ausführungsbeispiele sind in den abhängigen Ansprüchen gezeigt.

[0026] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung zum Ermitteln von für ein Zetapotenzial indikativer Information zum Charakterisieren einer Grenzfläche zwischen einer festen Phase und einer flüssigen Phase geschaffen, wobei die Vorrichtung einen Druckbehälter, in dem die flüssige Phase aufnehmbar ist, eine Messzelle, die stromabwärts von und in Fluidkommunikation mit dem Druckbehälter bringbar bzw. in Fluidkommunikation mit dem Druckbehälter befindlich angeordnet ist und in der die feste Phase aufnehmbar ist, einen Vorratsbehälter, der stromabwärts von und in Fluidkommunikation mit der Messzelle befindlich bzw. in Fluidkommunikation mit der Messzelle bringbar angeordnet ist, eine Druckbeaufschlagungseinrichtung, die zum Beaufschlagen des Druckbehälters mit einem Druckprofil mit einer zeitlich kontinuierlichen Druckänderung derart eingerichtet ist, dass dadurch flüssige Phase aus dem Druckbehälter durch die Messzelle in den Vorratsbehälter förderbar ist, und eine Erfasseinrichtung zum Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information an der Messzelle während des Beaufschlagens des Druckbehälters mit dem Druckprofil aufweist.

[0027] Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Ermitteln von für ein Zetapotenzial indikativer Information zum Charakterisieren einer Grenzfläche zwischen einer festen Phase und einer flüssigen Phase bereitgestellt, wobei bei dem Verfahren die flüssige Phase in einem Druckbehälter aufgenommen wird, die feste Phase in einer Messzelle aufgenommen wird, die stromabwärts von und in Fluidkommunikation mit dem Druckbehälter bringbar bzw. in Fluidkommunikation mit dem Druckbehälter befindlich angeordnet ist, ein Vorratsbehälter stromabwärts von und in Fluidkommunikation mit der Messzelle befindlich bzw. in Fluidkommunikation mit der Messzelle bringbar angeordnet wird, der Druckbehälter mit einem Druckprofil mit einer zeitlich kontinuierlichen Druckänderung derart beaufschlagt wird, dass dadurch flüssige Phase aus dem Druckbehälter durch die Messzelle in den Vorratsbehälter förderbar ist, und die für das Zetapotenzial indikative Information an der Messzelle während des Beaufschlagens des Druckbehälters mit dem Druckprofil erfasst wird.

[0028] Gemäß einem exemplarischen Ausführungsbeispiel kann zum Charakterisieren einer Grenzfläche zwischen einer festen Phase und einer flüssigen Phase Information über ein zugehöriges Zetapotenzial ermittelt werden, indem während des Durchführens der Messung eine zeitlich kontinuierliche Änderung der Druckdifferenz (insbesondere unter Vorgabe eines sich über die Messung hinweg verändernden Druckgradienten) zwischen dem Druckbehälter und dem Vorratsbehälter eingestellt bzw. steuerungstechnisch vorgegeben wird. Dadurch können zeitabhängige Einflüsse von Elektrodenpolarisation und andere Drifterscheinungen zumindest teilweise kompensiert werden. Dies führt zu einer höheren Genauigkeit und Verlässlichkeit der ermittelten Messergebnisse, auch bei höherer Ionenstärke.

[0029] Im Weiteren werden zusätzliche exemplarische Ausführungsbeispiele der Vorrichtung und des Verfahrens beschrieben.

[0030] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Druckbeaufschlagungseinrichtung ausgebildet sein, der Messzelle ein Druckprofil mit einer pulsationsfreien Druckänderung, insbesondere mit einem monotonen (insbesondere monoton abnehmenden), zum Beispiel linearen Druckverlauf, bereitzustellen. Wenn die sich mit der Zeit ändernde Druckdifferenz zwischen Druckbehälter und Vorratsbehälter ohne Druckpulse oder sonstige Unstetigkeiten im Druck-Zeit-Verlauf ändert, kann die Messung artefaktfrei und somit hochpräzise bzw. reproduzierbar durchgeführt werden.

[0031] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Druckbeaufschlagungseinrichtung eingerichtet sein, einen Gasraum oberhalb der flüssigen Phase in dem Druckbehälter mit einem komprimierten Gaspolster zu beaufschlagen, um dadurch das Druckprofil mit einer kontinuierlichen Abnahme des Drucks zu erzeugen. Im Inneren des Druckbehälters kann ein Überdruck herrschen, wobei das Innere des Druckbehälters von der Umgebung druckentkoppelt ist. Anders ausgedrückt wird ein gegenüber der Atmosphäre unter erhöhtem Druck stehendes Gaspolster auf die Flüssigkeitssäule in dem Druckbehälter aufgeprägt. Dieser Druck baut sich kontinuierlich ab, wenn die flüssige Phase aus dem Druckbehälter durch die Messzelle in den Vorratsbehälter fließt, der zum Beispiel auf einem Referenzdruck befindlich (etwa mit Atmosphärendruck verbunden) ist.

[0032] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Druckbeaufschlagungseinrichtung eine Druckerzeugungseinheit zum Erzeugen von Druck in dem Druckbehälter und ein fluidisches Schaltelement aufweisen, so dass mittels Schaltens des Schaltelements zum fluidischen Koppeln des Druckbehälters mit der Messzelle die Messzelle mit der flüssigen Phase entsprechend dem Druckprofil beaufschlagbar ist. Das Schaltelement kann ein fluidisches Schaltelement (insbesondere ein mit einer Steuereinrichtung steuerbares bzw. schaltbares Fluidventil) in einem fluidischen Pfad sein, das selektiv einen Fluidfluss und einen zumindest partiellen Druckausgleich durch den fluidischen Pfad zulässt oder unterbindet, je nach Schaltzustand.

[0033] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann das Schaltelement zwischen dem Druckbehälter und der Messzelle angeordnet sein. Dadurch kann der Druck auf den Druckbehälter angelegt werden, bis dieser einen gewünschten Anfangswert angenommen hat. Durch nachfolgendes Schalten des Schaltelements zum Bringen des Druckbehälters in Fluidkommunikation mit der Messzelle kann dann in definierter Weise das Druckprofil an die Messzelle angelegt werden.

[0034] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann während der Druckänderung alternierend zwischen einem eine Fluidverbindung zwischen dem Druckbehälter und der Messzelle zulassenden Betriebsmodus und einem eine Fluidverbindung zwischen dem Druckbehälter und der Messzelle unterbindenden Betriebsmodus gewechselt werden, um in dem die Fluidverbindung unterbindenden Betriebsmodus, insbesondere mehrere Male, ein Basisliniensignal zu erfassen und damit ein in dem die Fluidverbindung zulassenden Betriebsmodus erfasstes Messsignal zu korrigieren. Dies kann durch ein entsprechendes Schalten des Schaltelements zwischen dem Druckbehälter und der Messzelle erreicht werden.

[0035] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Druckerzeugungseinheit aus einer Gruppe ausgewählt sein, die besteht aus einer Pumpe, insbesondere einer Membranpumpe, und/oder einer Gasdruckversorgung, insbesondere einer Gasflasche (zum Beispiel eine Stickstoffflasche). Die Druckerzeugungseinheit kann über ein weiteres Fluidventil selektiv bzw. steuerbar mit dem Druckbehälter fluidisch koppelbar sein oder davon fluidisch entkoppelbar sein.

[0036] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Vorrichtung eine Druckmesseinheit zum Erfassen des Druckverlaufs entsprechend dem beaufschlagten Druckprofil aufweisen, insbesondere stromaufwärts von oder an dem Druckbehälter. Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann das Schaltelement mittels einer Steuereinrichtung, welcher von der Druckmesseinheit der erfasste Druckwert übermittelt wird, derart schaltbar sein, dass das Schaltelement bei mittels der Druckmesseinheit festgestellter Überschreitung eines vorgebbaren Druckwerts die Fluidverbindung zwischen dem Druckbehälter und der Messzelle aktiviert. Der Druckwert bzw. Druckschwellwert kann der gewünschte Anfangswert des Druckprofils sein, mit dem die flüssige Phase zu Beginn der Zetapotenzialmessung durch die Messzelle gefördert wird.

[0037] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann der Vorratsbehälter überdruckfrei konfiguriert sein, insbesondere dessen Inneres auf Atmosphärendruck oder einem (gegenüber dem Druckbehälter) anderen Niederdruck befindlich ist. Somit kann der Vorratsbehälter druckentlastet bzw. auf ein Druckniveau gebracht sein, das durch die reservoirartigen Druckverhältnisse in der Umgebung definiert ist. Auf diese Weise kann, wenn sich an der Messzelle eingangsseitig der Druckwert kontinuierlich abbaut, ausgangsseitig ein Konstantdruck vorgegeben sein, wodurch im Ergebnis das sich zeitlich kontinuierlich abbauende Druckprofil einstellt.

[0038] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Erfasseinrichtung zum Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information basierend auf Gleichung 1 und Gleichung 2 ausgebildet sein. Die in der Einleitung dieser Beschreibung dargestellte Auswertemethodik ist somit auch auf Ausführungsbeispiele der Erfindung anwendbar und soll insoweit auch als im Zusammenhang mit Ausführungsbeispielen der Erfindung offenbart verstanden werden.

[0039] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Erfasseinrichtung zum Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information basierend auf einer Strommessung und basierend auf einer Spannungsmessung an der Messzelle eingerichtet sein. Basierend auf dem Wert des elektrischen Stroms und der elektrischen Spannung an einer Messzelle aus einer flüssigen Phase gemischt mit einer festen Phase kann das für die Grenzflächeneigenschaften indikative Zetapotenzial bestimmt werden.

[0040] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Vorrichtung eine Eingangselektrode an einem Eingang der Messzelle und eine Ausgangselektrode an einem Ausgang der Messzelle aufweisen, wobei die Erfasseinrichtung zum Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information zwischen der Eingangselektrode und der Ausgangselektrode angeordnet ist. Eingangselektrode und/oder Ausgangselektrode kann/können als Elektrode erster Art oder Elektrode zweiter Art ausgebildet sein. Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Eingangselektrode zum Wechselwirken zumindest mit der flüssigen Phase an dem Eingang der Messzelle und die Ausgangselektrode zum Wechselwirken zumindest mit der flüssigen Phase an dem Ausgang der Messzelle angeordnet sein.

[0041] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Erfasseinrichtung ausgebildet sein, mittels der Eingangselektrode und mittels der Ausgangselektrode (insbesondere zusätzlich) eine für einen elektrischen Widerstand der festen Phase und der flüssigen Phase in der Messzelle indikative Information zu erfassen. Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Erfasseinrichtung ausgebildet sein, basierend auf der für den elektrischen Widerstand indikativen Information zumindest eine Information abzuleiten, die aus einer Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Information hinsichtlich des Vorliegens oder Nichtvorliegens von Gasblasen in der Messzelle, und einem Beitrag einer der Phasen (insbesondere der festen Phase) zur elektrischen Gesamtleitfähigkeit. Der elektrische Widerstand kann die Basis für

weitergehende Informationen im Zusammenhang mit der Charakterisierung der Fest-Flüssig-Grenzfläche liefern.

[0042] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Vorrichtung einen Flüssigphasenrückfördermechanismus zum Rückfördern von flüssiger Phase von dem Vorratsbehälter in den Druckbehälter aufweisen. Auf diese Weise kann die vermessene flüssige Phase rückgeführt und wiederverwendet werden.

[0043] Dadurch ist auch eine mehrmalige Vermessung einer flüssigen Probe ermöglicht, so dass geringere Mengen flüssiger Probe ausreichend sind, und sind die anfallenden Abfallmengen gering gehalten. Der Flüssigphasenrückfördermechanismus kann insbesondere eine Pumpe, die zum Druckbeaufschlagen des Druckbehälters eingesetzt wird, synergistisch zum Rückfördern mitverwenden (insbesondere in einem Betrieb mit umgekehrter Förderrichtung).

[0044] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann das Schaltelement in einem fluidischen Pfad angeordnet sein, in dem mittels des Flüssigphasenrückfördermechanismus flüssige Phase von dem Vorratsbehälter zu dem Druckbehälter rückförderbar ist. Somit kann auch das Schaltelement synergistisch mitverwendet werden, um nicht nur durch einen Schaltvorgang den Beginn der Messung der für das Zetapotenzial indikativen Information vorzugeben, sondern in einem anderen Schaltzustand ohne das Erfordernis weiterer Schaltelemente oder zusätzlicher Fluidleitungen auch ein Rückfördern vermessender flüssiger Phase in den Druckbehälter zu ermöglichen.

[0045] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Vorrichtung ferner einen weiteren Druckbehälter, in dem weitere flüssige Phase aufnehmbar ist, und eine weitere Messzelle aufweisen, die stromabwärts von und in Fluidkommunikation mit dem weiteren Druckbehälter bringbar angeordnet ist und in der weitere feste Phase aufnehmbar ist, wobei die Druckbeschlageinrichtung zum Beaufschlagen des weiteren Druckbehälters mit einem Druckprofil mit einer zeitlich kontinuierlichen Druckänderung derart eingerichtet ist, dass dadurch weitere flüssige Phase aus dem weiteren Druckbehälter durch die weitere Messzelle förderbar ist, und wobei die Erfasseinrichtung zum Erfassen von für das Zetapotenzial indikativer Information an der weiteren Messzelle während des Beaufschlagens des weiteren Druckbehälters mit dem Druckprofil ausgebildet ist. Auf diese Weise kann ein und dieselbe Druckerzeugungseinrichtung und gegebenenfalls ein und derselbe Vorratsbehälter für mehrere Messpfade verwendet werden, womit eine besonders kompakte Vorrichtung erhalten wird.

[0046] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Erfasseinrichtung ausgebildet sein, einen fluidischen Pfad aus dem weiterem Druckbehälter und der weiteren Messzelle als Referenzmesspfad für einen Messpfad aus dem Druckbehälter und der Messzelle einzusetzen. Durch einen solchen Referenz- oder einen Kalibrierungspfad kann die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der eigentlichen Hauptmessung verbessert werden.

[0047] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann ein fluidischer Pfad aus dem weiteren Druckbehälter und der weiteren Messzelle als zusätzlicher Messpfad zum Ermitteln von für ein Zetapotenzial indikativer Information zum Charakterisieren einer Grenzfläche zwischen der weiteren festen Phase und der weiteren flüssigen Phase ausgebildet sein. Mit einer kompakten Vorrichtung, die sich zumindest ein Teil ihrer Komponenten für mehrere Messaufgaben teilen kann, kann auf engem Raum und mit gut vergleichbaren Bedingungen eine Messung mehrerer Proben parallel oder sequenziell durchgeführt werden.

[0048] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Erfasseinrichtung zum Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information unter Durchführung einer Basislinienkorrektur, insbesondere einer Korrektur einer sich zeitlich ändernden Basislinie, eingerichtet sein. Vorzugsweise können Spannungswerte bei kontinuierlich verändertem Druckprofil (d.h. das Strömungspotenzial bei anliegendem Druck) und der Basislinie (Asymmetriepotenzial bei Differenzdruck Null) durch eine Modellfunktion (zum Beispiel durch eine Polynomfunktion, insbesondere zweiten Grades) modelliert werden. Der zeitliche Drift der Basislinie kann dann vom zeitlichen Verlauf des Strömungspotenzials bei abnehmender Druckdifferenz subtrahiert werden. Mit

solch einer Basislinienkorrektur kann die Genauigkeit und Verlässlichkeit der ermittelten Messergebnisse weiter verbessert werden.

[0049] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Basislinienkorrektur unter Berücksichtigung eines Asymmetriepotenzials einer Eingangselektrode an einem Eingang der Messzelle und einer Ausgangselektrode an einem Ausgang der Messzelle erfolgen. Insbesondere kann die Basislinienkorrektur unter Berücksichtigung einer zeitlichen Änderung des Asymmetriepotenzials hinsichtlich eines Zusammenhangs zwischen einem Strömungspotenzial oder einem Strömungsstrom einerseits und einem Differenzdruck andererseits erfolgen. Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung kann die Erfasseinrichtung zum Erfassen eines von der festen Phase und der flüssigen Phase unabhängigen, insbesondere auf einem Asymmetriepotenzial einer Eingangselektrode an einem Eingang der Messzelle und einer Ausgangselektrode an einem Ausgang der Messzelle beruhenden, Basissignals während des Beaufschlagens des Druckbehälters mit dem Druckprofil eingerichtet sein.

[0050] Die Berücksichtigung des Asymmetriepotenzials der Messelektroden (auch als Basislinienkorrektur bezeichnet) und dessen zeitlicher Änderung in der Auswertung der Druckrampen (Zusammenhang zwischen Strömungspotenzial oder Strömungsstrom und Differenzdruck) ist vorteilhaft für eine hochpräzise und eindeutige Interpretation insbesondere in den folgenden Szenarien:

- gemessene Druckrampen bei hoher Ionenstärke
- gemessene Druckrampen in unmittelbarer Nähe des isoelektrischen Punktes (unabhängig von der gewählten Ionenstärke)
- gemessene Druckrampen an metallischen Materialoberflächen, sowie
- Änderung von Strömungspotenzial oder Strömungsstrom während eines Adsorptions- oder Desorptionsvorgangs

[0051] Insbesondere in den genannten kritischen Szenarien führt die Berücksichtigung einer Basislinienkorrektur durch die beschriebene Vorrichtung zu einer besonders genauen Bestimmung des Zetapotenzials (d.h. mit einem sehr kleinen Messfehler). In anderen Szenarien hingegen kann die Basislinienkorrektur auch weggelassen werden.

[0052] Insbesondere kann in den angeführten Beispielen der Wert des tatsächlichen Messsignals von Strömungspotenzial oder -strom mitunter kleiner als jener des Asymmetriepotenzials (Basislinie) sein. Bei einer zeitlich konstanten Basislinie ist eine Korrektur nicht notwendig, um trotz dieser ungünstigen Bedingungen (Messsignal kleiner Basissignal) ein plausibles Ergebnis (Steigung der Druckrampe) zu erhalten. Allerdings können die erwähnten Einflussgrößen (insbesondere Polarisierbarkeit der Elektroden, Strömung an den Elektrodenoberflächen, thermischer Drift der Elektronik, Einfluss von Adsorbat) unter ungünstigen Umständen zu einer nicht reproduzierbaren zeitlichen Änderung dieses Basissignals führen. Neben der Änderung des Strömungspotenzials oder -stroms während des Druckgefälles ist die Kenntnis (zum Beispiel basierend auf entsprechenden Messungen) des Basissignals während der Messzeit dann sehr vorteilhaft. Vorteile einer Vorrichtung bzw. eines Verfahrens gemäß exemplarischen Ausführungsbeispielen der Erfindung liegen erstens darin, dass ein komprimiertes Gasvolumen selbständig expandiert und somit während der Messung keine Druckimpulse (und in der Folge keine Messartefakte, zum Beispiel durch eine Pumpe oder durch Regelung eines ständig angelegten externen Gasdrucks) erzeugt werden. Zweitens ermöglicht unter ungünstigen Rahmenbedingungen, mithin optional, gerade die Kombination einer solchen Vorrichtung bzw. eines solchen Verfahrens mit einer parallelen Messung von Strömungspotenzial- oder -strom und der zeitlichen Änderung des Basissignals auch die Anwendbarkeit der Methode unter Messbedingungen, die zu extrem kleinen Messwerten führen (siehe die oben genannten Anwendungsbereiche).

[0053] Besonders vorteilhaft sind exemplarische Ausführungsbeispiele, insbesondere mit der Basislinienkorrektur, daher in folgenden Anwendungsfällen anwendbar:

- Ermitteln der für das Zetapotenzial indikativen Information bei hoher Ionenstärke, insbesondere bei einer Ionenstärke von mindestens ungefähr 0.001 mol/l, weiter insbesondere bei einer Ionenstärke von mindestens ungefähr 0.1 mol/l

- Ermitteln der für das Zetapotenzial indikativen Information während eines Adsorptionsprozesses oder während eines Desorptionsprozesses (insbesondere an der festen Phase)
- Ermitteln der für das Zetapotenzial indikativen Information an einer metallischen Materialoberfläche (insbesondere der festen Phase)
- Ermitteln der für das Zetapotenzial indikativen Information in unmittelbarer Nähe des isoelektrischen Punktes (d.h. des pH-Werts der flüssigen Phase, bei dem sich positive Ladungen und negative Ladungen ausgleichen), insbesondere bei höchstens ungefähr fünf Prozent Abweichung des pH-Werts von dem isoelektrischen Punkt.

[0054] Gemäß einem Ausführungsbeispiel kann die Druckbeaufschlagungseinrichtung zum Beaufschlagen des Druckbehälters mit einem Druckprofil derart eingerichtet sein, dass eine Druckdifferenz zwischen einem Anfangsdruckwert an dem Druckbehälter und einem Anfangsdruckwert an dem Vorratsbehälter größer als ungefähr eine Atmosphäre ist, insbesondere größer als ungefähr 2 bar ist, weiter insbesondere zwischen ungefähr 5 bar und ungefähr 10 bar ist. Anschaulich legt die Druckbeaufschlagungseinrichtung an den Druckbehälter vorzugsweise einen Überdruck an (anstatt abzusaugen). Dadurch können auch sehr hohe Differenzdrücke erhalten werden und kann somit der Bereich durchführbarer Messungen (insbesondere hinsichtlich vermessbarer Materialien) erweitert werden.

[0055] Im Folgenden werden exemplarische Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung mit Verweis auf die folgenden Figuren detailliert beschrieben.

[0056] Figur 1 und Figur 2 zeigen Vorrichtungen gemäß exemplarischen Ausführungsbeispielen der Erfindung zum Ermitteln eines Zetapotenzials einer Probe mit einer festen Phase und mit einer flüssigen Phase, um Informationen über diese Probe zu erhalten, insbesondere Informationen über eine Grenzfläche bzw. eine Wechselwirkung zwischen der festen Phase und der flüssigen Phase.

[0057] Figur 3 zeigt ein Diagramm, das als Beispiel eine Messung von Strömungsstrom im Druckbereich 150-800 mbar zeigt und eine Abhängigkeit zwischen der Zeit, einer Druckdifferenz und dem Strömungsstrom gemäß exemplarischen Ausführungsbeispielen der Erfindung zeigt.

[0058] Figur 4 zeigt ein Diagramm, das als Beispiel die Messung des Strömungspotenzials während der kontinuierlichen Abnahme des Differenzdrucks und die in Serie geschaltete Messung der zeitlichen Änderung des Asymmetriepotenzials zeigt und eine Abhängigkeit zwischen der Zeit, einer Druckdifferenz und dem Strömungspotenzial gemäß exemplarischen Ausführungsbeispielen der Erfindung zeigt.

[0059] Figur 5 und Figur 6 zeigen Diagramme, die ein Verfahren zur Korrektur einer Basislinie gemäß exemplarischen Ausführungsbeispielen der Erfindung dadurch verdeutlichen, dass das Strömungspotenzial (bei anliegendem Differenzdruck) bzw. das Asymmetriepotenzial (bei $\Delta p = 0$ bar) gegen den Differenzdruck aufgetragen ist.

[0060] Figur 7 zeigt ein Diagramm, das für das Beispiel einer Druckrampenmessung für eine leitfähige Probe in Gegenwart einer 0.001 mol/l KCl Lösung eine Abhängigkeit zwischen einer Druckdifferenz und dem Strömungspotenzial zeigt.

[0061] Gleiche oder ähnliche Komponenten in unterschiedlichen Figuren sind mit gleichen Bezugsziffern versehen.

[0062] Bevor bezugnehmend auf die Figuren exemplarische Ausführungsbeispiele der Erfindung beschrieben werden, sollen noch einige allgemeine Aspekte der Erfindung erläutert werden:

[0063] Bei einer Druckrampenmessung wird das Strömungspotenzial $U_{\text{str}}(\Delta p)$ simultan zu einer kontinuierlich ansteigenden Druckdifferenz gemessen und der Strömungspotenzialkoeffizient $dU_{\text{str}}/d\Delta p$ in Gleichung 2 als Steigung der linearen Regression der Messpunkte ermittelt. Die Druckrampenmessung hat gegenüber einer Druckstufenmessung den Vorteil der größeren Anzahl an individuellen Messpunkten (Erhöhung der Qualität des Messergebnisses) und der wesentlich kürzeren Messzeit.

[0064] Die Messung des Strömungspotenzials und des Strömungsstroms nach herkömmlichen Messmethoden beschränkt sich auf die Bestimmung des Zetapotenzials bei geringen Ionenstärken ($I < 0.1 \text{ mol/l}$). Mit zunehmender Ionenstärke verringert sich das Messsignal insbesondere des Strömungspotenzials (annähernd doppelt-exponentielle Abnahme) und auch des Strömungsstroms (annähernd exponentielle Abnahme). Damit nähert sich das bei einer bestimmten Druckdifferenz entstehende Strömungspotenzial der Größenordnung des Asymmetriepotenzials. Neben den Beiträgen zur Elektrodenpolarisation treten in diesem Größenbereich weitere Effekte auf, die für die Messung kleiner Signale zu berücksichtigen sind: Ein solcher Effekt ist die zeitliche Abhängigkeit der Elektrodenpolarisation. Für Messungen des Strömungspotenzials und des Strömungsstroms insbesondere in Gegenwart hoher Ionenstärken ($I \geq 0.1 \text{ mol/l}$) ist es nicht mehr ohne weiteres zulässig, ein zeitlich stabiles Asymmetriepotenzial aufgrund von Elektrodenpolarisation anzunehmen. Vielmehr ist häufig zu beobachten, dass sich zeitlich ändernde Polarisierungseffekte auch auf die Stabilität des Messsignals auswirken. Der Einfluss elektrisch leitfähiger Materialien, beispielsweise Metalle, auf das Asymmetriepotenzial und seine zeitliche Instabilität sollte ebenfalls Rechnung getragen werden.

[0065] Figur 7 zeigt das Beispiel einer Druckrampenmessung für eine leitfähige Probe in Gegenwart einer 0.001 mol/l KCl Lösung. Trotz der geringen Ionenstärke ($I = 0.001 \text{ mol/l}$) ist hier eine signifikante Abweichung vom erwarteten linearen Zusammenhang zwischen Strömungspotenzial und Differenzdruck zu erkennen. Die Ursache liegt in einer zeitlichen Änderung des Asymmetriepotenzials (Basislinie) während der Druckrampenmessung.

[0066] Auch die strömungsabhängige Elektrodenpolarisation ist zu berücksichtigen. Bei hoher Ionenstärke und daher bei geringen Messwerten des Strömungspotenzials und Strömungsstroms werden zusätzlich zu Beiträgen zur Elektrodenpolarisation Polarisierungseffekte beobachtet, die strömungsabhängig sind (siehe Vinogradov J, Jaafar M Z, Jackson M D (2010) „Measurement of streaming potential coupling coefficient in sandstones saturated with natural and artificial brines at high salinity“, J Geophys Res 115: B1 2204). Eine Lösung zur Vermeidung dieses Effekts ist die Verwendung von externen Elektroden, die über eine Salzbrücke mit der für die Messung von Strömungspotenzial und Strömungsstrom verwendeten Elektrolytlösung verbunden sind. Der Nachteil dieser Methode liegt in der verringerten Empfindlichkeit und zeitlichen Ansprechzeit der externen Messelektroden.

[0067] Auch Effekte der Elektronik tragen bei. Die Werte des Strömungspotenzials und des Strömungsstroms nähern sich in Gegenwart von Elektrolytlösungen mit hoher Ionenstärke der Auflösungsgrenze der entsprechenden Messbereiche. Das Signal/Rauschverhältnis wird daher auch von elektronischer Drift, beispielsweise aufgrund von Temperaturschwankungen, mitbestimmt.

[0068] Gemäß exemplarischen Ausführungsbeispielen kann eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Bestimmung des Zetapotenzials an Festkörperoberflächen mit einer Korrektur der Basislinie geschaffen werden. Eine Korrektur der beschriebenen Einflüsse ist für die korrekte Messung des Strömungspotenzials und Strömungsstroms insbesondere bei hoher Ionenstärke vorteilhaft.

[0069] Zum einen werden gemäß einem exemplarischen Ausführungsbeispiel Pulsationseffekte berücksichtigt bzw. unterdrückt. Die Verwendung einer mechanischen Pumpe für das Aufbringen der Druckdifferenz zur Messung ein oder mehrerer Druckstufen und Druckrampen führt zu

Pulsationen in der Flüssigkeitsströmung und damit in der Druckdifferenz, die sich unmittelbar auf das Signal des Strömungspotenzials und des Strömungsstroms auswirken. Für die Bestimmung des Zetapotenzials aus Messungen des Strömungspotenzials und Strömungsstroms ist daher für den gesamten Anwendungsbereich der Ionenstärke, insbesondere jedoch bei hoher Ionenstärke, eine pulsationsfreie Aufbringung der Druckdifferenz sehr vorteilhaft. Zur Kompensation der zeitabhängigen Einflüsse von Elektrodenpolarisation und anderen Drifterscheinungen auf Spannungs- und Stromwerte im stationären Zustand (Basislinie) wird eine pulsationsfreie und zeitlich kontinuierliche Änderung der Druckdifferenz ermöglicht.

[0070] Figur 1 zeigt eine Vorrichtung 20 gemäß einem exemplarischen Ausführungsbeispiel der Erfindung zum Ermitteln von für ein Zetapotenzial indikativer Information, um eine Grenzfläche zwischen einer festen Phase (als zu untersuchende Probe) und einer flüssigen Phase (insbesondere eine Testflüssigkeit) zu charakterisieren.

[0071] Die Vorrichtung 20 weist einen Druckbehälter 1 auf, in dem die flüssige Phase (das heißt eine zu untersuchende Flüssigkeit) aufnehmbar ist. Der Druckbehälter 1 ist stromaufwärts davon fluidisch an ein Ventil 13 und an eine Druckmesseinheit 12 angeschlossen und ist stromabwärts an ein Schaltelement 3 (konfiguriert als ein weiteres fluidisches Ventil) angeschlossen. Ansonsten ist der Druckbehälter 1 gegenüber der Umgebung hermetisch abgedichtet bzw. druckentkoppelt, so dass im Inneren des Druckbehälters 1 ein von dem umgebenden Atmosphärendruck unterschiedlicher Druck herrschen bzw. eingestellt werden kann.

[0072] Ferner weist die Vorrichtung 20 eine Messzelle 5 auf, die bezogen auf eine bestimmungsgemäße Flussrichtung der Flüssigkeit stromabwärts von dem Druckbehälter 1 angeordnet ist und in Fluidkommunikation mit dem Druckbehälter 1 gebracht werden kann, wenn das Schaltelement 3 von einer Steuereinrichtung 10 in einen diese Fluidkommunikation zulassenden Betriebszustand geschaltet ist, der auch als Durchlasszustand bezeichnet werden kann. Schaltet die Steuereinrichtung 10 das Schaltelement 3 dagegen in einen Sperrzustand, ist eine Fluidkommunikation zwischen dem Druckbehälter 1 und der Messzelle 5 vorübergehend verunmöglich. In der Messzelle 5 ist die feste Phase (d.h. der zu untersuchende Festkörper, dessen Wechselwirkung insbesondere mit der zu untersuchenden Flüssigkeit analysiert werden soll) aufnehmbar bzw. aufgenommen.

[0073] Ein offener, überdruckfreier Vorratsbehälter 7, der auf Atmosphären- bzw. Umgebungsdruck befindlich ist, ist stromabwärts von der Messzelle 5 angeordnet. Da sich der Vorratsbehälter 7 in Fluidkommunikation mit der Messzelle 5 befindet, kann die flüssige Phase nach Durchströmen der Messzelle 5 aus dieser ausgelassen und in dem Vorratsbehälter 7 aufgefangen bzw. aufgenommen werden. Der Vorratsbehälter 7 ist ein offener Behälter und somit mit der umgebenden Atmosphäre verbunden.

[0074] Die Vorrichtung 20 weist ferner eine Druckbeaufschlagungseinrichtung 19 auf, die durch eine Mehrzahl miteinander zusammenwirkender Komponenten gebildet ist. Die Druckbeaufschlagungseinrichtung 19 ist zum Beaufschlagen des Druckbehälters 1 mit einem vorgebbaren Druckprofil mit einer zeitlich kontinuierlichen Druckänderung eingerichtet. Dies bedeutet, dass dem Druckbehälter 1 und in der Folge der Messzelle 5 ein mittels der Steuereinrichtung 10 (zum Beispiel ein Prozessor oder ein Teil eines Prozessors) gesteuerter, zeitlich veränderlicher Druckwert aufgeprägt wird, der ausgehend von einem Anfangswert während der Messung zum Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information zum Beispiel kontinuierlich bzw. stetig abnimmt (zum Beispiel über der Zeit linear abnimmt). Unter dem Einfluss dieses zeitlich veränderlichen und kontinuierlich abnehmbaren Druckprofils wird kontinuierlich flüssige Phase aus dem Druckbehälter 1 durch die Messzelle 5 in den Vorratsbehälter 7 gefördert. Anschaulich nimmt der Druck in dem Druckbehälter 1 mit der Zeit kontinuierlich ab, während der Druck in dem Vorratsbehälter 7 konstant auf Atmosphärendruck verbleibt. Indem die Druckbeaufschlagungseinrichtung 19 der Messzelle 5 ein Druckprofil mit einer pulsationsfreien Druckänderung bereitstellt, sind Messartefakte unterdrückt oder eliminiert, so dass auch unmittelbare und ungewollte Änderungen im Strömungspotenzial oder Strömungsstrom im Flüssigkeitsstrom unterdrückt oder eliminiert sind. Dies erhöht die Messgenauigkeit und die Reproduzierbarkeit der

Messung, da Störeinflüsse ausgeblendet oder zumindest stark reduziert werden können. Die Druckbeaufschlagungseinrichtung 19 ist eingerichtet, einen Gasraum oberhalb der flüssigen Phase in dem Druckbehälter 1 mit einem komprimierten Gaspolster zu beaufschlagen, das auf die Flüssigkeitsoberfläche drückt, um dadurch das Druckprofil mit einer kontinuierlichen Abnahme des Drucks zu erzeugen. Zu diesem Zweck weist die Druckbeaufschlagungseinrichtung 19 eine Druckerzeugungseinheit (im gezeigten Ausführungsbeispiel ausgeführt durch eine Pumpe 2 (zum Beispiel eine Membranpumpe) stromabwärts eines weiteren fluidischen Ventils 15 bzw. eine Gasdruckversorgung 14 (zum Beispiel eine Stickstoffflasche)) zum Erzeugen von Druck auf. Auch das Schaltelement 3 bildet einen Teil der Druckbeaufschlagungseinrichtung 19 und ist mittels der Steuereinrichtung 10 derart schaltbar, dass mittels Schaltens des Schaltelements 3 zum fluidischen Koppeln der Druckerzeugungseinheit 2 bzw. 14 mit der Messzelle 5 die Messzelle 5 mit der flüssigen Phase entsprechend dem gesteuert vorgegebenen Druckprofil beaufschlagt wird.

[0075] Die Vorrichtung 20 weist ferner die Druckmesseinheit 12 zum Erfassen des Druckverlaufs entsprechend dem beaufschlagten Druckprofil direkt stromaufwärts von dem Druckbehälter 1 auf. Ein erfasster Druckwert wird von der Druckmesseinheit 12 der Steuereinrichtung 10 und einer Erfasseinrichtung 11 übermittelt. Gesteuert durch die Steuereinrichtung 10 wird das Schaltelement 3 dann derart geschaltet, dass das Schaltelement 3 bei mittels der Druckmesseinheit 12 festgestellter Überschreitung eines vorgebbaren Druckwerts (der dem Anfangswert des aufzuprägenden Druckprofils entsprechen kann) die Fluidverbindung zwischen dem Druckbehälter 1 und der Messzelle 5 aktiviert. Nach diesem Schalten des Schaltelements 3 wird dieser erzeugte Druck verwendet, um die flüssige Phase aus dem Druckbehälter 1 durch die Messzelle 5 in den durchgehend auf Atmosphärendruck befindlichen Vorratsbehälter 7 zu überführen. Dadurch reduziert sich kontinuierlich und pulsationsfrei der Differenzdruck zwischen Druckbehälter 1 und Vorratsbehälter 7 bzw. zwischen einem Eingang und einem Ausgang der Messzelle 5.

[0076] Eine Erfasseinrichtung 11 (zum Beispiel ein Prozessor oder ein Teil eines Prozessors) ist zum Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information an der Messzelle 5 während des Beaufschlagens des Druckbehälters 1 mit dem Druckprofil ausgebildet. Die Erfasseinrichtung 11 ist zum Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information basierend auf einer Strommessung (siehe Bezugszeichen 9 in Figur 1) und basierend auf einer Spannungsmessung (siehe Bezugszeichen 8 in Figur 1) an der Messzelle 5 eingerichtet. Die Vorrichtung 20 weist hierzu eine Eingangselektrode 4 an einem Eingang der Messzelle 5 und eine Ausgangselektrode 6 an einem Ausgang der Messzelle 5 auf, wobei die Erfasseinrichtung 11 zum Erfassen von Signalen bzw. Messwerten zwischen der Eingangselektrode 4 und der Ausgangselektrode 6 angeordnet ist. Die Eingangselektrode 4 ist zum Wechselwirken mit der flüssigen Phase an dem Eingang der Messzelle 5 und die Ausgangselektrode 6 ist zum Wechselwirken mit der flüssigen Phase an dem Ausgang der Messzelle 5 angeordnet. Die Erfasseinrichtung 11 erfasst mittels der Eingangselektrode 4 und mittels der Ausgangselektrode 6 optional auch eine für einen elektrischen Widerstand der festen Phase und der flüssigen Phase in der Messzelle 5 indikative Information. Basierend auf dieser Information kann ermittelt werden, ob sich in der Messzelle 5 unerwünschte Gasblasen befinden, welche die Messung des Zetapotenzials verfälschen würden. Auch kann diese Information herangezogen werden, um einem Beitrag der festen Phase zur elektrischen Gesamtleitfähigkeit zu ermitteln.

[0077] Die Vorrichtung 20 weist ferner einen Flüssigphasenrückfördermechanismus zum Rückfördern von flüssiger Phase von dem Vorratsbehälter 7 in den Druckbehälter 1 auf. Der Flüssigphasenrückfördermechanismus ist durch eine Fluidleitung 22 gebildet, deren eines Ende in die in dem Vorratsbehälter 7 aufgenommene, bereits vermessene flüssige Phase eintaucht und deren anderes Ende durch das Schaltelement 3 in Fluidverbindung mit dem Druckbehälter 1 bringbar ist. Das Schaltelement 3 ist also in dem durch die Fluidleitung 22 konstituierten fluidischen Pfad angeordnet, in dem mittels des Flüssigphasenrückfördermechanismus flüssige Phase von dem Vorratsbehälter 7 zu dem Druckbehälter 1 rückförderbar ist. Die Pumpe 2 kann die Förderleistung zum Rückfördern der Flüssigkeit aufbringen und hierfür in umgekehrter Rich-

tung fördern als zuvor.

[0078] Die in Figur 1 gezeigte Vorrichtung 20 ist zur pulsationsfreien Änderung der Druckdifferenz mit gleichzeitiger Messung des Strömungspotenzials und Strömungsstroms ausgebildet. Im Druckbehälter 1 wird der Druck im Gasraum oberhalb der Flüssigkeit mit der Pumpe 2, beispielsweise einer Membranpumpe, oder der Gasdruckversorgung 14, beispielsweise einer Stickstoffflasche, erhöht. Der erzeugte Druck wird über die Druckmesseinheit 12 gemessen. Anschließend öffnet das als Ventil ausgebildete Schaltelement 3, und die Flüssigkeit strömt durch die oder vorbei an der Eingangelektrode 4 in die Messzelle 5. Das Öffnen und Schließen des Schaltelements 3 und die Steuerung bzw. Regelung der Pumpe 2 erfolgt über die Steuereinrichtung 10. Die Festkörperprobe in der Messzelle 5 ist an entsprechenden Probenträgern derart befestigt, dass sich aus dem Probenmaterial ein Strömungskanal in Form einer Kapillare, beispielsweise mit einer rechteckigen Querschnittsfläche, bildet. Nach der Messzelle 5 strömt die Flüssigkeit durch die oder vorbei an der Ausgangelektrode 6 und wird in dem Vorratsbehälter 7 aufgefangen. Während dieses Vorgangs nimmt der Differenzdruck (d.h. Gasdruck in Druckbehälter 1 versus atmosphärischer Druck) sukzessive ab und ein Strömungspotenzial oder ein Strömungsstrom werden während des Durchtritts der Flüssigkeit durch den Strömungskanal in der Messzelle 5 erzeugt. Das Strömungspotenzial wird als Spannungswert zwischen der Eingangelektrode 4 und der Ausgangelektrode 6 über einen elektrischen Schaltkreis (siehe Bezugszeichen 8) gemessen. Der Strömungsstrom wird als Stromwert zwischen der Eingangelektrode 4 und der Ausgangelektrode 6 über einen weiteren elektrischen Schaltkreis (siehe Bezugszeichen 9) gemessen. Die gemessenen Werte werden an die Auswerteeinheit bzw. Erfasseinrichtung 11 zur Bestimmung des Zetapotenzials übermittelt.

[0079] Die in Figur 1 beschriebene Vorrichtung 20 kann auch dazu verwendet werden, Flüssigkeit aus dem Vorratsbehälter 7 mit Hilfe der Pumpe 2, beispielsweise einer Membranpumpe, durch eine entsprechende Schaltung des Schaltelements 3 in den Druckbehälter 1 zu überführen.

[0080] Figur 1 zeigt zusätzlich eine Ventilanordnung, die aus den Ventilen 13, 15 gebildet ist, zur Beaufschlagung von Druck im Druckbehälter 1 durch die Pumpe 2 oder die externe Gasdruckversorgung 14 und dem Erzeugen von Unterdruck für die Überführung bzw. Rückführung von Flüssigkeit aus dem Vorratsbehälter 7 in den Druckbehälter 1 (d.h. durch Ansaugen). Die Steuerung oder Regelung der Ventile 13, 15, die beispielsweise als mehrere 2-Wege-Ventile oder 3-Wege-Ventile ausgebildet sein können, erfolgt ebenfalls durch die Steuereinrichtung 10.

[0081] Die Eingangelektrode 4 und die Ausgangelektrode 6 werden auch verwendet, um den elektrischen Widerstand im Strömungskanal der Messzelle 5 zu messen. Der Widerstand dient vorwiegend der Kontrolle der luftblasenfreien Befüllung der Messzelle 5 und insbesondere des Strömungskanals, wird aber auch verwendet, um den Beitrag der Festkörperprobe zur elektrischen Gesamtleitfähigkeit im Strömungskanal zu bestimmen. Die Kenntnis der tatsächlichen Gesamtleitfähigkeit im Strömungskanal ermöglicht die Korrektur des nach der obigen Gleichung 2 berechneten Zetapotenzials im Fall von ionisch oder elektronisch leitfähigen Festkörperproben.

[0082] Die Druckbeaufschlagung der Messlösung mit einem komprimierten Gaspolster und die kontinuierliche Abnahme des Drucks nach dem Schalten des Schaltelements 3 ermöglicht eine pulsationsfreie Änderung der Druckdifferenz. Das pulsationsfreie Aufbringen der Druckdifferenz ist insbesondere bei einer sich zeitlich ändernden Druckdifferenz vorteilhaft, da Pulsationen im Flüssigkeitsstrom zu unmittelbaren und ungewollten Änderungen im Strömungspotenzial oder Strömungsstrom führen. Diese Schwankungen können zu einem systematischen Fehler in der Berechnung des Zetapotenzials führen.

[0083] Eine Basislinienkorrektur kann bei der Vorrichtung 20 gemäß Figur 1 die Messgenauigkeit in bestimmten Szenarien signifikant verbessern. Hierfür kann das Ventil 3 während des Druckabbaus entsprechend dem vorgegebenen Druckprofil alternierend zwischen seiner eine Fluidverbindung zulassenden Ventilstellung und seiner eine Fluidverbindung unterbindenden Ventilstellung geschaltet werden, um in der die Fluidverbindung unterbindenden Ventilstellung

ein Basisliniensignal (insbesondere mehrere Male) zu erfassen und damit die Messung in der die Fluidverbindung zulassenden Ventilstellung zu korrigieren.

[0084] Figur 2 zeigt eine Vorrichtung 20 zum Ermitteln von für ein Zetapotenzial an einer Grenzfläche zwischen einer festen Phase und einer flüssigen Phase indikativer Information gemäß einem anderen exemplarischen Ausführungsbeispiel der Erfindung. Die in Figur 2 gezeigte Vorrichtung 20 weist einige der in Figur 1 gezeigten Komponenten doppelt auf, wobei zur besseren Unterscheidung die in Figur 1 verwendeten Bezugszeichen in Figur 2 mit dem zusätzlichen Buchstaben „a“ gekennzeichnet sind (zum Beispiel Druckbehälter 1a, der Druckbehälter 1 gemäß Figur 1 entspricht, etc.).

[0085] Die Vorrichtung 20 weist ferner einen weiteren Druckbehälter 1b auf, in dem weitere flüssige Phase aufnehmbar ist. Ferner enthält die Vorrichtung 20 gemäß Figur 2 zusätzlich eine weitere Messzelle 5b, die stromabwärts von und in Fluidkommunikation mit dem weiteren Druckbehälter 1b angeordnet ist und in der weiteren feste Phase aufnehmbar ist. Die Druckbeschlageinrichtung 19 ist zum Beaufschlagen auch des weiteren Druckbehälters 1b mit einem Druckprofil mit einer zeitlich kontinuierlichen Druckänderung derart eingerichtet, dass dadurch weitere flüssige Phase aus dem weiteren Druckbehälter 1b durch die weitere Messzelle 5b förderbar ist. Die Erfasseinrichtung 11 kann zusätzlich zum Erfassen von für das Zetapotenzial indikativer Information an der weiteren Messzelle 5b während des Beaufschlagens des weiteren Druckbehälters 1b mit dem Druckprofil ausgebildet sein.

[0086] Gemäß einer Alternative ist die Erfasseinrichtung 11 ausgebildet, einen fluidischen Pfad aus dem weiteren Druckbehälter 1b und der weiteren Messzelle 5b als Referenzmesspfad für einen Messpfad aus dem Druckbehälter 1a und der Messzelle 5a einzusetzen.

[0087] Gemäß einer anderen Alternative kann ein fluidischer Pfad aus dem weiteren Druckbehälter 1b und der weiteren Messzelle 5b als zusätzlicher Messpfad zum Ermitteln von für ein Zetapotenzial an einer Grenzfläche zwischen der weiteren festen Phase und der weiteren flüssigen Phase indikativer Information ausgebildet sein.

[0088] Figur 2 zeigt den oben beschriebenen Aufbau mit einem zusätzlichen Messzweig. Der Messzweig ist aus dem weiteren Druckbehälter 1b, einem weiteren Ventil als weiteres Schaltelement 3b, der weiteren Messzelle 5b, zwei weiteren Elektroden 4b, 6b (das heißt einer weiteren Eingangselektrode und einer weiteren Ausgangselektrode) und einer weiteren Druckmessseinheit 12b gebildet. Der zusätzliche Messzweig dient zum Beispiel zur Messung einer Referenzprobe, wobei die beiden Druckbehälter 1a und 1b mit voneinander verschiedenen Lösungen gefüllt werden und somit gleiche Proben in den Messzellen 5a und 5b mit verschiedenen Lösungen durchströmt oder umströmt werden, um das unterschiedliche Adsorptionsverhalten an der Probe zu bestimmen. Dabei befinden sich die Basislösung und die Messlösung in separaten Druckbehältern 1a, 1b. Die gemessenen Drucke der beiden Druckmessseinheiten 12a und 12b werden zur Bestimmung des Zetapotenzials in die Auswerteeinheit bzw. Erfasseinrichtung 11 geliefert.

[0089] Analog wie oben beschrieben, können die beiden unterschiedlichen Lösungen in zwei separaten Vorratsbehältern 7a, 7b aufgefangen werden und mittels geeigneter Schaltung der jeweiligen Ventile (siehe Bezugszeichen 3a, 3b, 13, 15) in die jeweiligen Druckbehälter 1a oder 1b zurückbefördert werden.

[0090] Des Weiteren können zwei verschiedene Proben mit der gleichen Messlösung gemessen werden. Beispielsweise kann so eine unbehandelte Referenzprobe (Messzelle 5a) mit einer oberflächenmodifizierten Probe (Messzelle 5b) parallel gemessen und die Messergebnisse direkt verglichen werden. Hier ist es wiederum möglich, die Messlösung von Vorratsbehälter 7 (bzw. 7a, 7b) über eine geeignete Steuerung oder Regelung der jeweiligen Ventile (siehe Bezugszeichen 3a, 3b, 13, 15) zurück in den Druckbehälter 1 (bzw. 1a, 1b) zu transportieren.

[0091] Die Steuereinrichtung 10 steuert oder regelt dabei je nach gewähltem Messprinzip die Ventile (siehe Bezugszeichen 3a, 3b, 13 und 15) und die Pumpe 2. Die beschriebene Vorrichtung 20 zur pulsationsfreien Änderung der Druckdifferenz ermöglicht eine kontinuierliche Mes-

sung dieser Änderung und der zugehörigen Änderung des Strömungspotenzials oder Strömungsstroms.

[0092] Figur 3 zeigt ein Diagramm 300, das als Beispiel eine Messung von Strömungsstrom im Druckbereich 150-800 mbar zeigt und eine Abhängigkeit zwischen der Zeit (siehe Abszisse 302), einer Druckdifferenz (siehe erste Ordinate 304) und dem Strömungsstrom (siehe zweite Ordinate 306) gemäß exemplarischen Ausführungsbeispielen der Erfindung zeigt. Figur 3 zeigt die Abnahme des Differenzdrucks und des negativen Strömungsstroms nach Druckbeaufschlagung des Druckbehälters 1. Die lineare Korrelation von Strömungsstrom und Differenzdruck (373 Messpunkte) ergibt den Strömungskoeffizienten $dI_{str}/d\Delta p = -63,3 \text{ nA/bar}$. Wichtig für eine präzise Zuordnung von Differenzdruck und zugehörigem Strömungspotenzial oder Strömungsstrom ist die zeitgleiche Messung dieser Parameter. Die Messung findet im Sub-Sekunden-Bereich, bevorzugt ca. alle 100 ms, statt. Der Strömungskoeffizient im Beispiel in Figur 3 ergibt sich aus der linearen Regression der Abhängigkeit des Strömungsstroms vom Differenzdruck.

[0093] Bei hoher Ionenstärke verringert sich das Signal/Rausch-Verhältnis. Die zeitliche Änderung des Spannungs- oder Stromwertes unter stationären Bedingungen ($\Delta p = 0 \text{ bar}$) führt zu einer Abweichung in der Linearität des Zusammenhangs zwischen Strömungspotenzial oder Strömungsstrom und dem Differenzdruck. Die kontinuierliche Verschiebung der Basislinie, hervorgerufen durch die oben beschriebenen Effekte der Elektrodenpolarisation und elektronischer Drifterscheinungen, und deren Einfluss auf das Messsignal (Strömungspotenzial oder Strömungsstrom) werden durch aufeinanderfolgende Messungen von Spannung oder Strom bei anliegender Druckdifferenz und bei $\Delta p = 0 \text{ bar}$ aufgenommen. Dabei ändert sich die anliegende Druckdifferenz während der Zyklen der Messungen von Strömungspotenzial und Strömungsstrom kontinuierlich von hohem zu niedrigem Differenzdruck.

[0094] Figur 4 zeigt ein Diagramm 400 als Beispiel für die Messung des Strömungspotenzials während der kontinuierlichen Abnahme des Differenzdrucks und die in Serie geschaltete Messung der zeitlichen Änderung des Asymmetriepotenzials (Basislinie). Das Diagramm 400 zeigt eine Abhängigkeit zwischen der Zeit, einer Druckdifferenz und dem Strömungspotenzial (siehe zusätzliche Ordinate 402) gemäß exemplarischen Ausführungsbeispielen der Erfindung. Das Verfahren zur Korrektur der Basislinie wird dadurch verdeutlicht, dass das Strömungspotenzial (bei anliegendem Differenzdruck) bzw. das Asymmetriepotenzial (bei $\Delta p = 0 \text{ bar}$) gegen den Differenzdruck aufgetragen werden (Figur 5; Druckdaten für den stationären Zustand, d.h. $\Delta p = 0$, sind nicht gezeigt).

[0095] Figur 5 zeigt ein Diagramm 500, das ein Verfahren zur Korrektur einer Basislinie gemäß einem exemplarischen Ausführungsbeispiel der Erfindung dadurch verdeutlicht, dass entlang einer Ordinate 504 das Strömungspotenzial (bei anliegendem Differenzdruck) bzw. das Asymmetriepotenzial (bei $\Delta p = 0 \text{ bar}$) gegen den an der Abszisse 502 dargestellten Differenzdruck aufgetragen gezeigt ist. Figur 5 stellt somit das Strömungspotenzial als Funktion des Differenzdrucks dar. Das Strömungspotenzial bei $\Delta p = 0 \text{ bar}$ (Druckdaten nicht angezeigt) entspricht dem Asymmetriepotenzial (Basislinie). Die Spannungswerte der Basislinie und der Druckrampe werden durch geeignete Funktionen, bevorzugt durch Polynome zweiter Ordnung, beschrieben, die für die Korrektur der Basislinie verwendet werden.

[0096] Figur 6 zeigt ein Diagramm 600, das ein Verfahren zur Korrektur einer Basislinie gemäß einem exemplarischen Ausführungsbeispiel der Erfindung dadurch verdeutlicht, dass entlang der Ordinate 504 das Strömungspotenzial (bei anliegendem Differenzdruck) bzw. das Asymmetriepotenzial (bei $\Delta p = 0 \text{ bar}$) gegen den an der Abszisse 502 dargestellten Differenzdruck aufgetragen gezeigt ist. Figur 6 zeigt somit einen Vergleich der Druckrampe (Strömungspotenziale versus Differenzdruck) mit Basislinienkorrektur ($dU_{str}/d\Delta p = -34,96 \text{ mV/bar}$) mit der Druckrampe ohne Basislinienkorrektur ($dU_{str}/d\Delta p = -31,09 \text{ mV/bar}$). Der Fehler im Strömungspotenzialkoeffizient (Steigung) und damit im Zetapotenzial beträgt 12 % (wobei die Daten aus Figur 4 und Figur 5 verwendet worden sind).

[0097] Die Spannungswerte der Druckrampe (Strömungspotenzial bei anliegendem Druck) und

der Basislinie (Asymmetriepotenzial bei $\Delta p = 0$ bar) werden durch geeignete Funktionen, bevorzugt durch eine Polynomfunktion 2. Grades, beschrieben. Der zeitliche Drift der Basislinie wird vom zeitlichen Verlauf des Strömungspotenzials mit gleichzeitig abnehmender Druckdifferenz abgezogen. Ohne Basislinienkorrektur ergibt sich aus den Messwerten von Strömungspotenzial und Differenzdruck in Figur 4 und Figur 5 ein Strömungspotenzialkoeffizient $dU_{str}/d\Delta p = -31,085$ mV/bar und ein linearer Regressionskoeffizient $r^2 = 0,998$. Mit Hilfe der hier beschriebenen Methode der Basislinienkorrektur erhält man die Werte $dU_{str}/d\Delta p = -34,961$ mV/bar und $r^2 = 0,9996$ (Figur 6).

[0098] Figur 7 zeigt Diagramm 700, das für das Beispiel einer Druckrampenmessung für eine leitfähige Probe in Gegenwart einer 0.001 mol/l KCl Lösung eine Abhängigkeit zwischen einer Druckdifferenz und dem Strömungspotenzial zeigt. Die Linearität des Zusammenhangs zwischen Strömungspotenzial und Differenzdruck ohne Basislinienkorrektur wird in bestimmten Szenarien als nicht ausreichend angesehen (Messpunkte in Fig. 7), in denen eine sehr hohe Messgenauigkeit gewünscht wird. Die strichlierte Linie zeigt die korrekte Steigung nach der Korrektur der Basislinie, wodurch eine weiter stark verbesserte Messgenauigkeit erhalten werden kann.

[0099] Im Weiteren werden Anwendungsbeispiele gemäß exemplarischen Ausführungsbeispielen beschrieben.

[00100] Der isoelektrische Punkt (IEP) ist definiert als jener pH Wert einer wässrigen Lösung, an dem das Zetapotenzial den Wert 0 mV annimmt. Unabhängig von der Ionenstärke der Elektrolytlösung sind die Strömungspotenzial- und Strömungsstromwerte in unmittelbarer Umgebung des IEP daher sehr niedrig. Eine zeitliche Änderung des Asymmetriepotenzials der Elektroden beeinflusst daher auch bei geringer Ionenstärke die Qualität der Messungen von Strömungspotenzial und Strömungsstrom. Bei höheren Ionenstärken tragen die Elektrodenpolarisation aufgrund der Elektrolytkonzentration und andere Drifterscheinungen zur zeitlichen Instabilität der Basislinie bei.

[00101] Die Bestimmung des IEP ist besonders kritisch bei Materialien, die aufgrund ihrer Porosität oder Quellfähigkeit in wässriger Lösung deutlich zur elektrischen Leitfähigkeit im Strömungskanal der Messzelle beitragen, sowie bei Materialien, die ihren IEP im niedrigen pH Bereich aufweisen. Als Beispiele für die Bestimmung des IEP unter diesen erschwerenden Bedingungen seien Zellulosefasern (starke Quellfähigkeit) oder der Nachweis von Sulfonsäuregruppen (IEP bei $pH < 2$) an entsprechend modifizierten Polymeroberflächen genannt.

[00102] Eine Messung bei hoher Ionenstärke wird möglich. Mit zunehmender Elektrolytkonzentration (Ionenstärke) erhöht sich die Polarisierbarkeit von Elektroden. Ohne Korrektur der Basislinie und ihrer zeitlichen Änderung führt eine Messung von Strömungspotenzial und Strömungsstrom bei Ionenstärken von $I > 0.1$ mol/l oft zu keinen sinnvollen Ergebnissen.

[00103] Ein Beispiel ist die Charakterisierung von Polymermembranen für die Nanofiltration und die Umkehrosmose, deren Zetapotenzial in Gegenwart hoher Ionenstärke, die der Salinität von Meerwasser entspricht ($I > 0.5-0.7$ mol/l), bestimmt werden soll. Ein weiteres Beispiel ist die Messung des Strömungspotenzials und Strömungsstroms an Oberflächen von Stahl- oder Titanlegierungen in Gegenwart physiologischer Pufferlösungen (> 0.15 mol/l).

[00104] Auch Adsorptionsvorgänge können ausgemessen werden. Die beschriebene Vorrichtung zur pulsationsfreien Änderung der Druckdifferenz mit gleichzeitiger Messung des Strömungspotenzials und Strömungsstroms und die ebenfalls beschriebene Methode der Basislinienkorrektur eignen sich zur Messung von Adsorptionsvorgängen in Flüssigkeit gelöster Stoffe, wie beispielsweise Tenside, Proteine und andere Polyelektrolyte, sowie in Flüssigkeit suspendierter Nanopartikel an Festkörperoberflächen unterschiedlicher Größe und Form. Die Einbringung dieser Stoffe, im Weiteren als Adsorbat bezeichnet, in die Messlösung und die Messung des Strömungspotenzials oder Strömungsstroms bei sich ändernder Konzentration von Adsorbat im Strömungskanal können zu einem weiteren Polarisierungseffekt der Messelektroden führen. Die Größe dieses Effekts ist abhängig von der Art und Konzentration des Adsorbats und

der Ionenstärke der Elektrolytlösung, aus der die Adsorption an der Festkörperoberfläche erfolgt. Die Messung von Adsorptionsprozessen ist im Wesentlichen bei hoher Ionenstärke erwünscht, beispielsweise in Gegenwart physiologischer Pufferlösungen ($I > 0.15 \text{ mol/l}$). Komplexe Adsorbate, beispielsweise Proteine, lagern sich zumindest temporär an der Oberfläche der Messelektroden an und ändern daher das Asymmetriepotenzial (Basislinie). Eine serielle Messung von Strömungspotenzial bei anliegender Druckdifferenz (als Indikator des Adsorptionsvorgangs) und des Asymmetriepotenzials bei $\Delta p = 0 \text{ bar}$ (Basislinie) ist daher vorteilhaft für eine sinnvolle Analyse des Adsorptionsprozesses.

[00105] Anwendungsbeispiele sind die Analyse von Haarproben in Gegenwart von Emulsionen (z.B. Shampoo, Spülung), die Charakterisierung der Reinigungseffizienz von Spülmittel an Glasoberflächen oder der Wechselwirkung von Waschmittel und Weichspüler mit Textilgewebe, und die oben erwähnte Interaktion von Proteinen mit der Oberfläche von Biomaterialien (Metalle, Keramiken, Polymere, etc.).

[00106] Ergänzend ist darauf hinzuweisen, dass „aufweisend“ keine anderen Elemente oder Schritte ausschließt und „eine“ oder „ein“ keine Vielzahl ausschließt. Ferner sei darauf hingewiesen, dass Merkmale oder Schritte, die mit Verweis auf eines der obigen Ausführungsbeispiele beschrieben worden sind, auch in Kombination mit anderen Merkmalen oder Schritten anderer oben beschriebener Ausführungsbeispiele verwendet werden können. Bezugszeichen in den Ansprüchen sind nicht als Einschränkung anzusehen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Ermitteln von für ein Zetapotenzial indikativer Information zum Charakterisieren einer Grenzfläche zwischen einer festen Phase und einer flüssigen Phase, wobei das Verfahren aufweist:
Aufnehmen der flüssigen Phase in einem Druckbehälter (1);
Aufnehmen der festen Phase in einer Messzelle (5), die stromabwärts von und in Fluidkommunikation mit dem Druckbehälter (1) bringbar angeordnet ist;
Anordnen eines Vorratsbehälters (7) stromabwärts von und in Fluidkommunikation mit der Messzelle (5);
gekennzeichnet durch:
Beaufschlagen des Druckbehälters (1) mit einem Druckprofil mit einer zeitlich kontinuierlichen Druckänderung derart, dass dadurch flüssige Phase aus dem Druckbehälter (1) durch die Messzelle (5) in den Vorratsbehälter (7) förderbar ist; und
Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information an der Messzelle (5) während des Beaufschlagens des Druckbehälters (1) mit dem Druckprofil.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ermitteln der für das Zetapotenzial indikativen Information bei hoher Ionenstärke, insbesondere bei einer Ionenstärke von mindestens 0.001 mol/l, weiter insbesondere bei einer Ionenstärke von mindestens 0.1 mol/l, durchgeführt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ermitteln der für das Zetapotenzial indikativen Information während eines Adsorptionsprozesses oder während eines Desorptionsprozesses durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ermitteln der für das Zetapotenzial indikativen Information an einer metallischen Materialoberfläche durchgeführt wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ermitteln der für das Zetapotenzial indikativen Information in unmittelbarer Nähe des isoelektrischen Punktes, insbesondere bei höchstens fünf Prozent Abweichung des pH-Werts von dem isoelektrischen Punkt, durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Messzelle (5) ein Druckprofil mit einer pulsationsfreien Druckänderung bereitgestellt wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die für das Zetapotenzial indikative Information unter Durchführung einer Basislinienkorrektur, insbesondere einer Korrektur einer sich zeitlich ändernden Basislinie, ermittelt wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Basislinienkorrektur unter Berücksichtigung eines Asymmetriepotenzials einer Eingangelektrode (4) an einem Eingang der Messzelle (5) und einer Ausgangselektrode (6) an einem Ausgang der Messzelle (5) erfolgt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Basislinienkorrektur unter Berücksichtigung einer zeitlichen Änderung des Asymmetriepotenzials hinsichtlich eines Zusammenhangs zwischen einem Strömungspotenzial oder einem Strömungsstrom einerseits und einem Differenzdruck andererseits erfolgt.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein von der festen Phase und der flüssigen Phase unabhängiges, insbesondere auf einem Asymmetriepotenzial einer Eingangelektrode (4) an einem Eingang der Messzelle (5) und einer Ausgangselektrode (6) an einem Ausgang der Messzelle (5) beruhendes, Basissignal während des Beaufschlagens des Druckbehälters (1) mit dem Druckprofil ermittelt wird.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass während der Druckänderung alternierend zwischen einem eine Fluidverbindung zwischen dem Druckbehälter (1) und der Messzelle (5) zulassenden Betriebsmodus und einem eine Flu-

- idverbindung zwischen dem Druckbehälter (1) und der Messzelle (5) unterbindenden Betriebsmodus gewechselt wird, um in dem die Fluidverbindung unterbindenden Betriebsmodus, insbesondere mehrere Male, ein Basisliniensignal zu erfassen und damit ein in dem die Fluidverbindung zulassenden Betriebsmodus erfasstes Messsignal zu korrigieren.
12. Vorrichtung (20) zum Ermitteln von für ein Zetapotenzial indikativer Information zum Charakterisieren einer Grenzfläche zwischen einer festen Phase und einer flüssigen Phase, wobei die Vorrichtung (20) aufweist:
einen Druckbehälter (1), in dem die flüssige Phase aufnehmbar ist;
eine Messzelle (5), die stromabwärts von und in Fluidkommunikation mit dem Druckbehälter (1) bringbar angeordnet ist und in der die feste Phase aufnehmbar ist;
einen Vorratsbehälter (7), der stromabwärts von und in Fluidkommunikation mit der Messzelle (5) angeordnet ist;
gekennzeichnet durch:
eine Druckbeaufschlagungseinrichtung (19), die zum Beaufschlagen des Druckbehälters (1) mit einem Druckprofil mit einer zeitlich kontinuierlichen Druckänderung derart eingerichtet ist, dass dadurch flüssige Phase aus dem Druckbehälter (1) durch die Messzelle (5) in den Vorratsbehälter (7) förderbar ist; und
eine Erfasseinrichtung (11) zum Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information an der Messzelle (5) während des Beaufschlagens des Druckbehälters (1) mit dem Druckprofil.
13. Vorrichtung (20) gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Druckbeaufschlagungseinrichtung (19) ausgebildet ist, der Messzelle (5) ein Druckprofil mit einer pulsationsfreien Druckänderung bereitzustellen.
14. Vorrichtung (20) gemäß Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Druckbeaufschlagungseinrichtung (19) eingerichtet ist, einen Gasraum oberhalb der flüssigen Phase in dem Druckbehälter (1) mit einem komprimierten Gaspolster zu beaufschlagen, um dadurch das Druckprofil mit einer kontinuierlichen Abnahme des Drucks zu erzeugen.
15. Vorrichtung (20) gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Druckbeaufschlagungseinrichtung (19) eine Druckerzeugungseinheit (2, 14) zum Erzeugen von Druck in dem Druckbehälter (1) und ein Schaltelement (3) aufweist, so dass mittels Schaltens des Schaltelements (3) zum fluidischen Koppeln des Druckbehälters (1) mit der Messzelle (5) die Messzelle (5) mit der flüssigen Phase entsprechend dem Druckprofil beaufschlagbar ist.
16. Vorrichtung (20) gemäß Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Druckerzeugungseinheit aus einer Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus einer Pumpe (2), insbesondere einer Membranpumpe, und/oder einer Gasdruckversorgung (14), insbesondere einer Gasflasche.
17. Vorrichtung (20) gemäß Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Schaltelement (3) zwischen dem Druckbehälter (1) und der Messzelle (5) angeordnet ist.
18. Vorrichtung (20) gemäß einem der Ansprüche 12 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorrichtung (20) eine Druckmesseinheit (12) zum Erfassen eines Drucks aufweist, insbesondere stromaufwärts von oder an dem Druckbehälter (1).
19. Vorrichtung (20) gemäß Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Schaltelement (3) derart schaltbar ist, dass es bei mittels der Druckmesseinheit (12) festgestellter Überschreitung eines vorgebbaren Druckschwellwerts die Fluidverbindung zwischen dem Druckbehälter (1) und der Messzelle (5) aktiviert.
20. Vorrichtung (20) gemäß einem der Ansprüche 12 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Vorratsbehälter (7) überdruckfrei konfiguriert ist, insbesondere dessen Inneres auf Atmosphärendruck befindlich ist.

21. Vorrichtung (20) gemäß einem der Ansprüche 12 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Erfasseinrichtung (11) zum Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information basierend auf einer elektrischen Strommessung und/oder basierend auf einer elektrischen Spannungsmessung an der Messzelle (5) eingerichtet ist.
22. Vorrichtung (20) gemäß einem der Ansprüche 12 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorrichtung (20) eine Eingangelektrode (4) an einem Eingang der Messzelle (5) und eine Ausgangselektrode (6) an einem Ausgang der Messzelle (5) aufweist, wobei die Erfasseinrichtung (11) zum Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information zwischen der Eingangelektrode (4) und der Ausgangselektrode (6) ausgebildet ist.
23. Vorrichtung (20) gemäß Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Eingangelektrode (4) zum Wechselwirken zumindest mit der flüssigen Phase an dem Eingang der Messzelle (5) und die Ausgangselektrode (6) zum Wechselwirken zumindest mit der flüssigen Phase an dem Ausgang der Messzelle (5) angeordnet ist.
24. Vorrichtung (20) gemäß Anspruch 22 oder 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Erfasseinrichtung (11) ausgebildet ist, mittels der Eingangelektrode (4) und mittels der Ausgangselektrode (6) eine für einen elektrischen Widerstand der festen Phase und der flüssigen Phase in der Messzelle (5) indikative Information zu erfassen.
25. Vorrichtung (20) gemäß Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Erfasseinrichtung (11) ausgebildet ist, basierend auf der für den elektrischen Widerstand indikativen Information zumindest eine Information abzuleiten, die aus einer Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Information hinsichtlich Gasblasen in der Messzelle (5), und einem Beitrag der festen Phase zur elektrischen Gesamtleitfähigkeit.
26. Vorrichtung (20) gemäß einem der Ansprüche 12 bis 25, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorrichtung (20) einen Flüssigphasenrückfördermechanismus zum Rückfördern von flüssiger Phase von dem Vorratsbehälter (7) in den Druckbehälter (1) aufweist.
27. Vorrichtung (20) gemäß Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Schaltelement (3) in einem fluidischen Pfad angeordnet ist, in dem mittels des Flüssigphasenrückfördermechanismus flüssige Phase von dem Vorratsbehälter (7) zu dem Druckbehälter (1) rückförderbar ist.
28. Vorrichtung (20) gemäß einem der Ansprüche 12 bis 27, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorrichtung (20) ferner aufweist:
einen weiteren Druckbehälter (1b), in dem weitere flüssige Phase aufnehmbar ist;
eine weitere Messzelle (5b), die stromabwärts von und in
Fluidkommunikation mit dem weiteren Druckbehälter (1b) bringbar angeordnet ist und in der weitere feste Phase aufnehmbar ist;
wobei die Druckbeschlageinrichtung (19) zum Beaufschlagen des weiteren Druckbehälters (1b) mit einem Druckprofil mit einer zeitlich kontinuierlichen Druckänderung derart eingerichtet ist, dass dadurch weitere flüssige Phase aus dem weiteren Druckbehälter (1b) durch die weitere Messzelle (5b) förderbar ist;
wobei die Erfasseinrichtung (11) zum Erfassen von für das Zetapotenzial indikativer Information an der weiteren Messzelle (5b) während des Beaufschlagens des weiteren Druckbehälters (1b) mit dem Druckprofil ausgebildet ist.
29. Vorrichtung (20) gemäß Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Erfasseinrichtung (11) ausgebildet ist, einen fluidischen Pfad aus dem weiterem Druckbehälter (1b) und der weiteren Messzelle (5b) als Referenzmesspfad für einen Messpfad aus dem Druckbehälter (1a) und der Messzelle (5a) einzusetzen.

30. Vorrichtung (20) gemäß Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein fluidischer Pfad aus dem weiteren Druckbehälter (1b) und der weiteren Messzelle (5b) als zusätzlicher Messpfad zum Ermitteln von für ein Zetapotenzial indikativer Information zum Charakterisieren einer Grenzfläche zwischen der weiteren festen Phase und der weiteren flüssigen Phase ausgebildet ist.
31. Vorrichtung (20) gemäß einem der Ansprüche 12 bis 30, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Erfasseinrichtung (11) zum Erfassen der für das Zetapotenzial indikativen Information unter Durchführung einer Basislinienkorrektur, insbesondere einer Korrektur einer sich zeitlich ändernden Basislinie, eingerichtet ist.
32. Vorrichtung (20) gemäß Anspruch 31, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Basislinienkorrektur unter Berücksichtigung eines Asymmetriepotenzials einer Eingangselektrode (4) an einem Eingang der Messzelle (5) und einer Ausgangselektrode (6) an einem Ausgang der Messzelle (5) erfolgt.
33. Vorrichtung (20) gemäß Anspruch 32, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Basislinienkorrektur unter Berücksichtigung einer zeitlichen Änderung des Asymmetriepotenzials hinsichtlich eines Zusammenhangs zwischen einem Strömungspotenzial oder einem Strömungsstrom einerseits und einem Differenzdruck andererseits erfolgt.
34. Vorrichtung (20) gemäß einem der Ansprüche 12 bis 33, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Erfasseinrichtung (11) zum Erfassen eines von der festen Phase und der flüssigen Phase unabhängigen, insbesondere auf einem Asymmetriepotenzial einer Eingangselektrode (4) an einem Eingang der Messzelle (5) und einer Ausgangselektrode (6) an einem Ausgang der Messzelle (5) beruhenden, Basissignals während des Beaufschlagens des Druckbehälters (1) mit dem Druckprofil eingerichtet ist.
35. Vorrichtung (20) gemäß einem der Ansprüche 12 bis 34, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Druckbeaufschlagungseinrichtung (19) zum Beaufschlagens des Druckbehälters (1) mit einem Druckprofil derart eingerichtet ist, dass eine Druckdifferenz zwischen einem Anfangsdruckwert an dem Druckbehälter (1) und einem Anfangsdruckwert an dem Vorratsbehälter (7) größer als eine Atmosphäre ist, insbesondere größer als 2 bar ist, weiter insbesondere zwischen 5 bar und 10 bar ist.

Hierzu 7 Blatt Zeichnungen



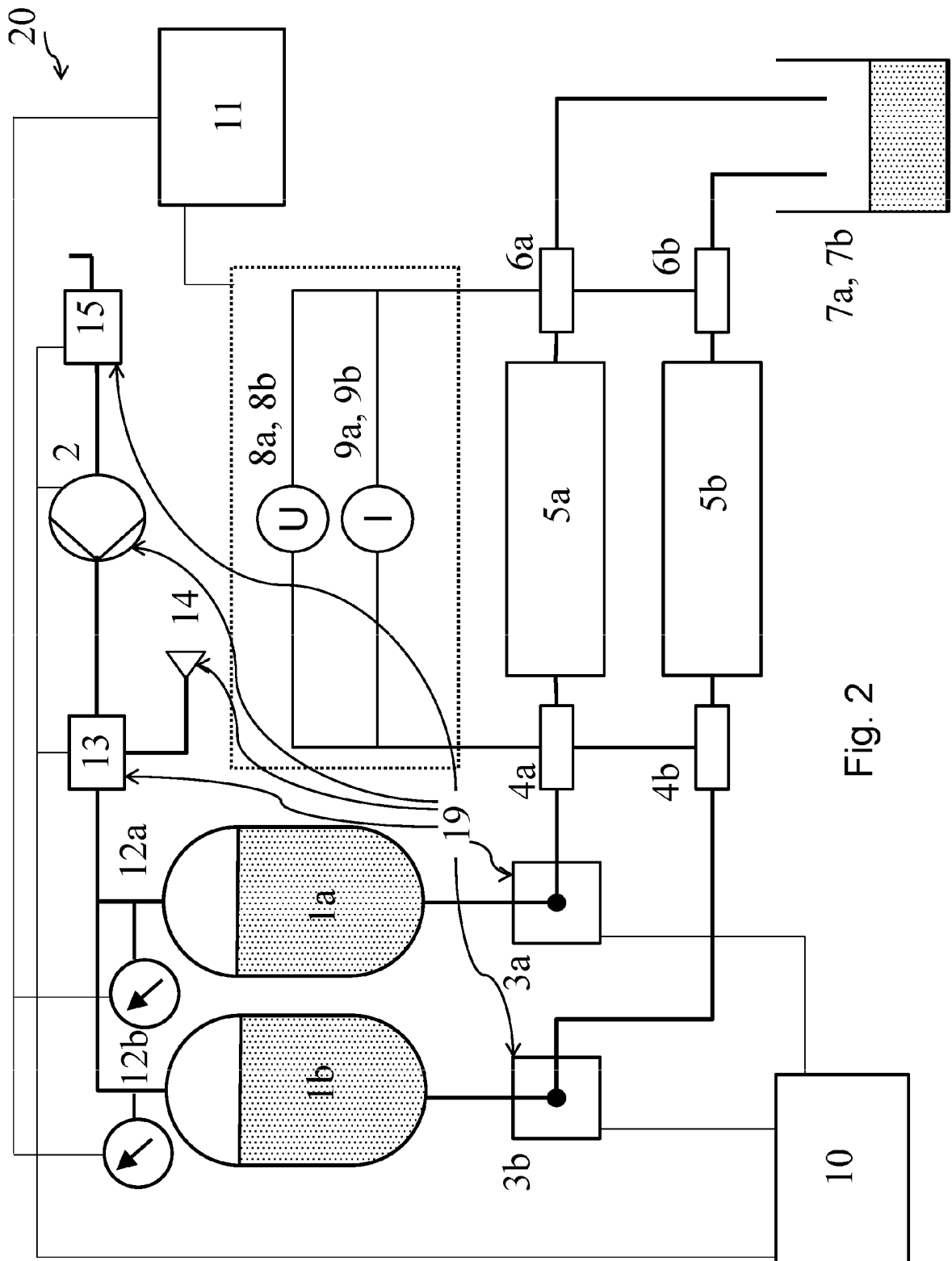


Fig. 2

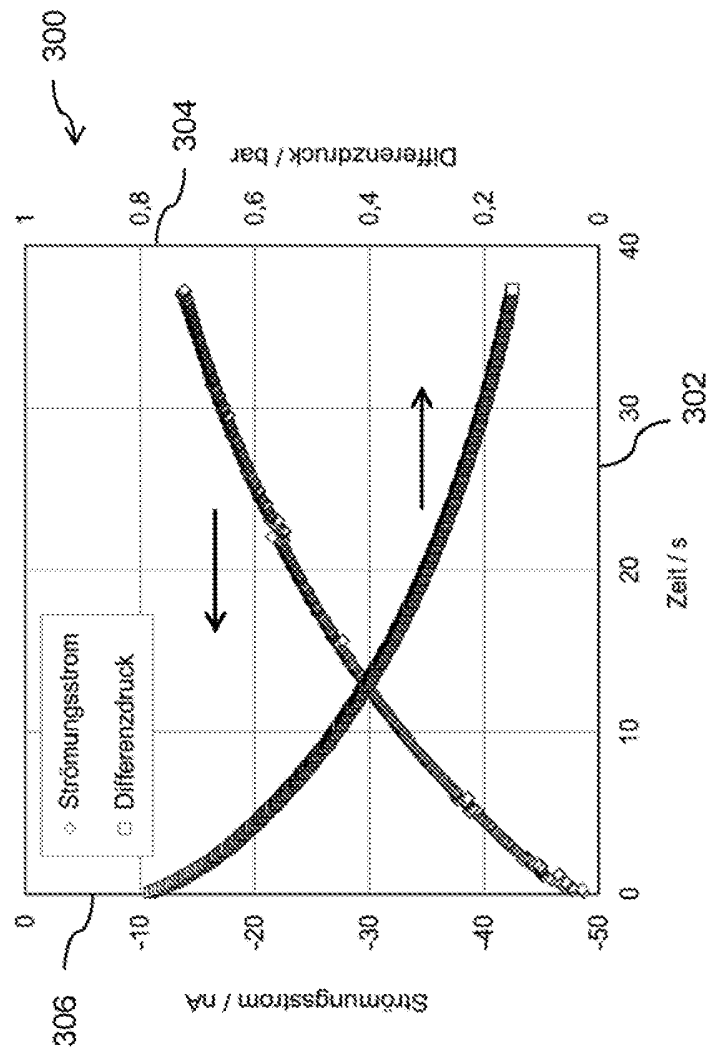


Fig. 3

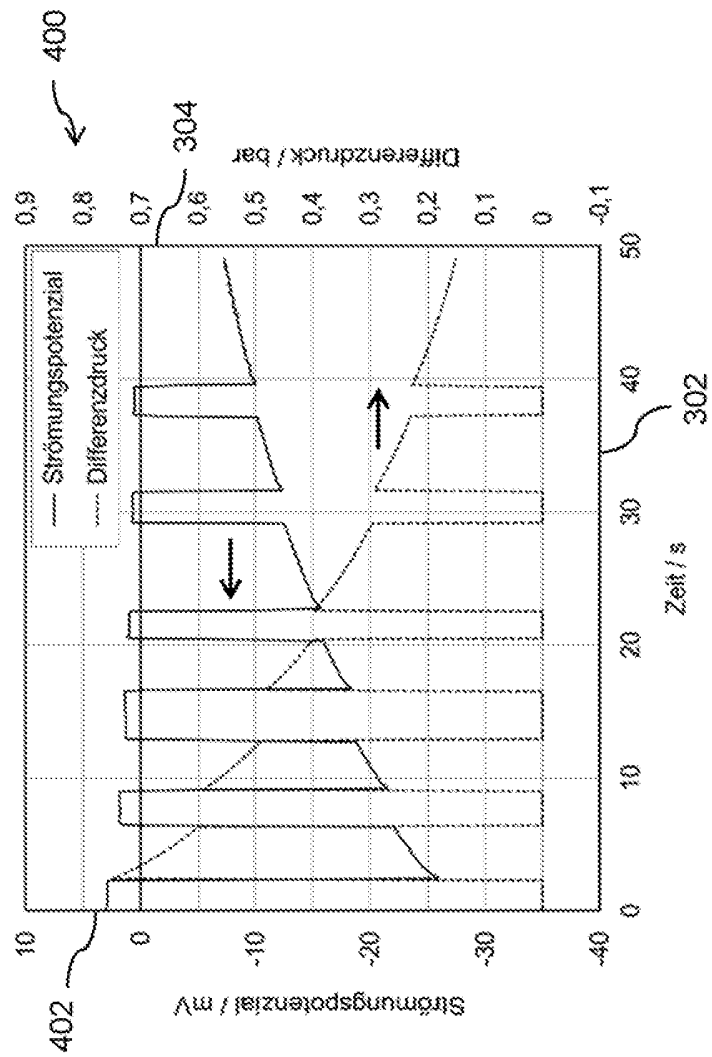


Fig. 4

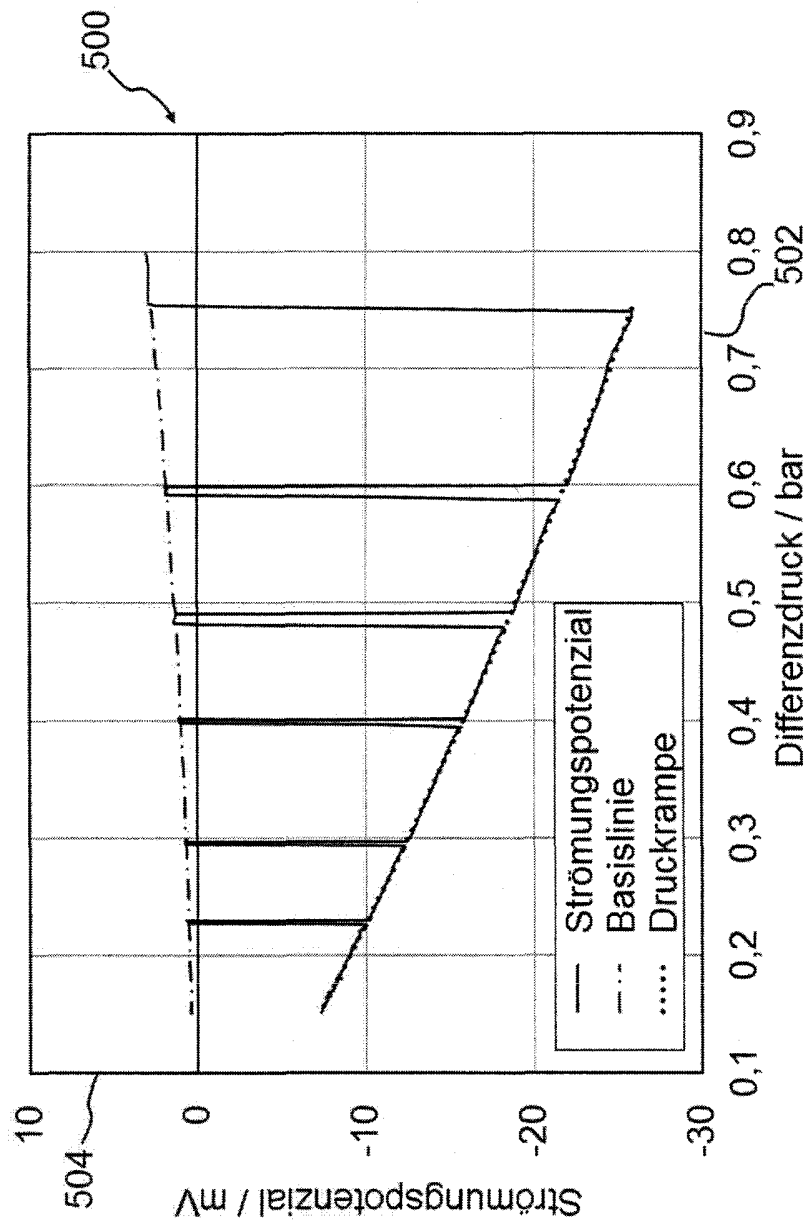


Fig. 5

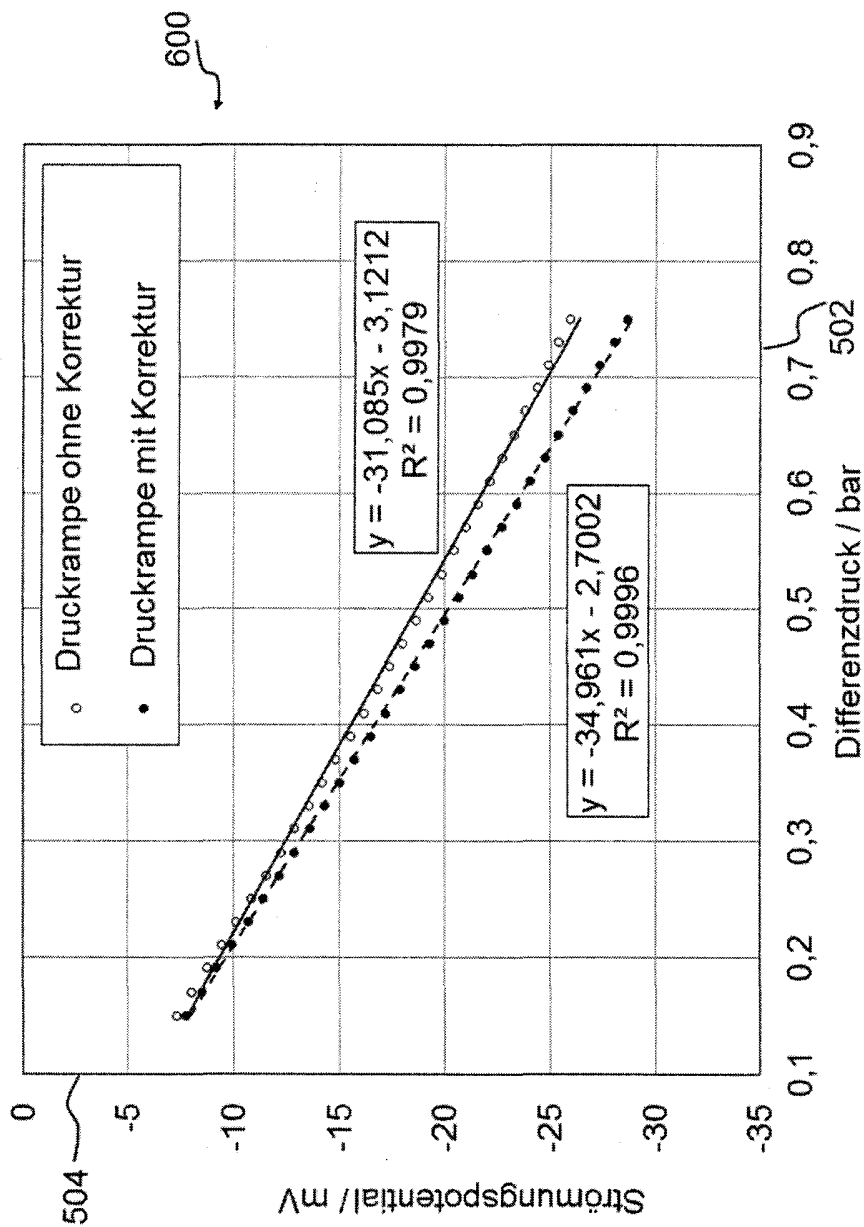


Fig. 6

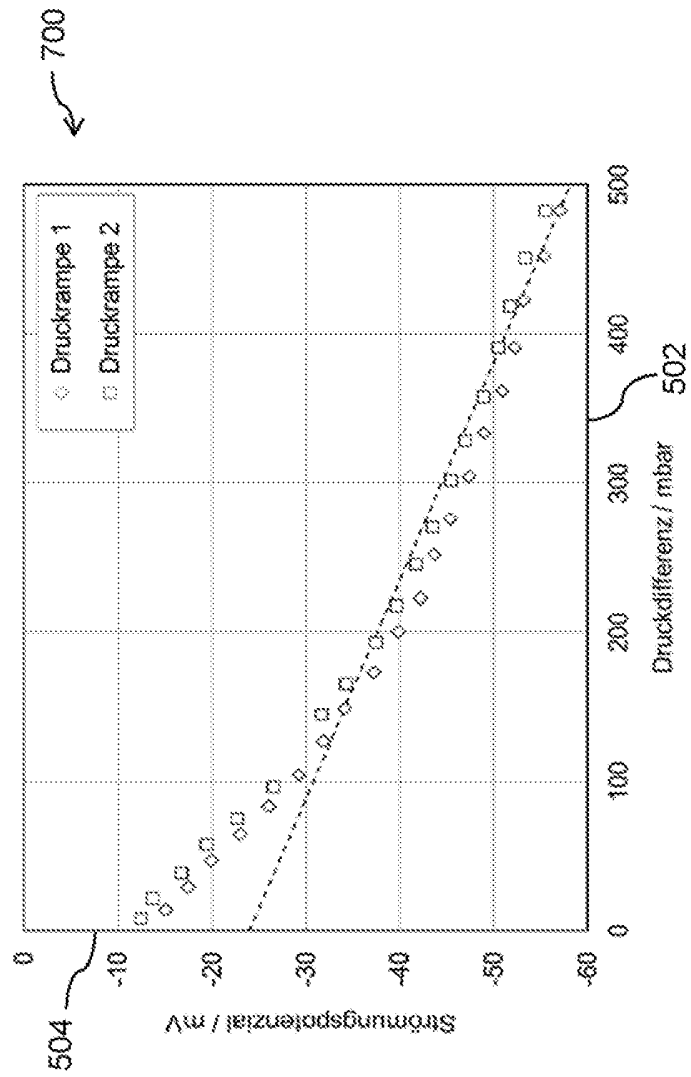


Fig. 7