

(12) Ausschließungspatent

(19) DD (11) 282 988 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

5(51) G 01 N 27/48

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP G 01 N / 320 502 1	(22)	05. 10. 88	(44)	26. 09. 90
(31)	4464/87	(32)	05. 10. 87	(33)	HU

(71) siehe (73)
 (72) Nagy, Géza, Dr.; Tarcali, József; Pungor, Ernő, Dr.; Tóth, Klára, Dr.; Kárpáti, Veronika; Fehér, Zsófia, Dr.; Horvai, György, Dr.; Sárkány, Péter; Bokor, István, HU
 (73) Magyar Tudományos Akadémia Kutatás – és Szervezetilemző Intézete, 1051 Budapest, Münnich F. utca 18, HU
 (74) Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(54) Elektrodenanordnung mit einer Flüssigmetallelektrode und steuerbarer Fläche

(55) Elektrodenanordnung; Flüssigmetallelektrode; regelbare Oberfläche; Ionenkonzentration; Molekülkonzentration; Flüssigmetallbehälter; Regelventil; Kontaktvorrichtung; Kapillare, Metallkörper; elastisches Verschleißelement; Metallkörperfläche

(57) Die Erfindung betrifft eine Elektrodenanordnung mit einer Flüssigmetallelektrode mit regelbarer Oberfläche, die für die Bestimmung der Ionen- und Molekülkonzentration geeignet ist. Die Elektrodenanordnung umfaßt einen Flüssigmetallbehälter (1), eine damit über ein Regelventil und Kontaktvorrichtungen verbundene Kapillare, die in elektrischem Kontakt mit dem Flüssigmetall in der Kapillare steht. Erfindungsgemäß wird mindestens ein Teil (18) der Kapillare innerhalb eines Metallkörpers (19) ausgebildet, der chemisch nicht mit dem Flüssigmetall reagiert, wobei der genannte Metallkörper (19) die Kontaktvorrichtung darstellt. Vorzugsweise ist der Metallkörper (19) so geformt, daß ein elastisches Verschleißelement (29) des Ventils auf eine Fläche (26) des Metallkörpers (19) paßt, die eine Öffnung in dem darin ausgebildeten Kapillarteil (18) umschließt. Fig. 3

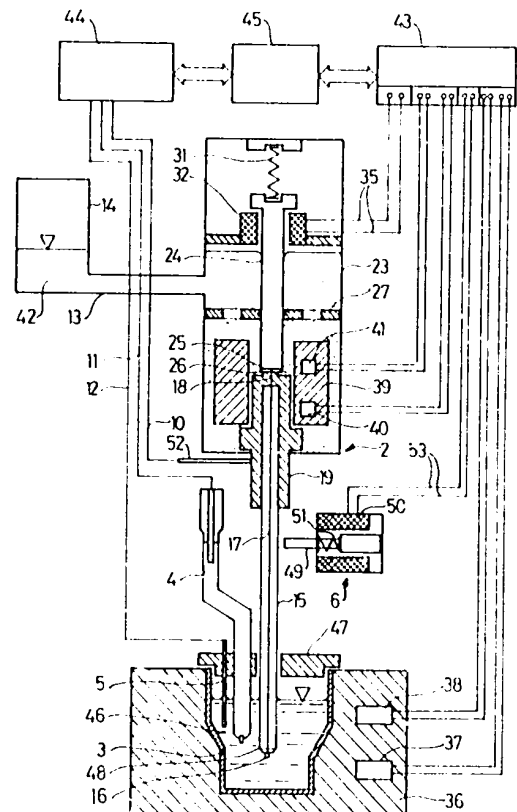


Fig. 3

Patentansprüche:

1. Eine Elektrodenanordnung mit einer Flüssigmetallelektrode mit regelbarer Oberfläche, bestehend aus einem Behälter für das Flüssigmetall, eine damit durch ein Regelventil und Kontaktvorrichtungen verbundene Elektrode, die in elektrischen Kontakt mit dem in der Kapillare befindlichen Flüssigmetall sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens ein Teil (18) der Kapillare innerhalb eines Metallkörpers (19) ausgebildet ist, der chemisch nicht mit dem Flüssigmetall reagiert, wobei der genannte Metallkörper (19) die genannte Kontaktvorrichtung darstellt.
2. Die Elektrodenanordnung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das innerhalb des Metallkörpers (19) ausgebildete Kapillarteil (18) an einem Kapillarende angeordnet ist, das dem Kapillarende (48) entgegengesetzt ist, das einen Flüssigmetall-Elektrodetropfen (16) erzeugt und wobei das Ventil ein elastisches Verschleißelement (25) beinhaltet, das auf eine Fläche (26) paßt, die eine Öffnung des in dem Metallkörper (19) ausgebildeten Kapillarteils (18) umschließt.
3. Die Elektrodenanordnung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das elastische Verschleißelement (25) aus Silikonkautschuk hergestellt ist.
4. Die Elektrodenanordnung nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der andere Teil (17) der Kapillare durch eine Glaskapillare (15) gebildet wird, die an dem Metallkörper (19) befestigt ist, so daß die beiden Kapillarteile (18, 17) Fortsetzungen voneinander darstellen.
5. Die Elektrodenanordnung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Innendurchmesser des innerhalb des Metallkörpers (19) ausgebildeten Kapillarteils (18) mindestens so groß wie der Innendurchmesser des Kapillarteils (17) der Glaskapillare (15) ist.
6. Die Elektrodenanordnung nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Innendurchmesser des Kapillarteils (17) der Glaskapillare (15) 50–300 µm beträgt, während der Innendurchmesser des innerhalb des Metallkörpers (19) ausgebildeten Kapillarteils (18) im Bereich zwischen 200 und 600 µm liegt.
7. Die Elektrodenanordnung nach Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metallkörper (19) mit einem Thermostat ausgestattet ist.
8. Die Elektrodenanordnung nach Ansprüchen 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metallkörper (19) an dem Flüssigkeitsbehälter (23) so angebracht ist, daß ein Teil des Metallkörpers (19), der die genannte Fläche (26) besitzt, in den Behälter (23) reicht und daß an diesem Teil des Metallkörpers (19), der in den Behälter (23) reicht, ein thermostatisch geregelter Metallblock (39) angebracht ist, der mit einem Heizelement (40) und einem Temperatursensor (41) an eine Regeleinheit (43) angeschlossen ist.
9. Die Elektrodenanordnung gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das den Flüssigkeitsmetalltropfen (16) erzeugende Kapillarende (48) in eine Meßzelle (3) reicht, die auch eine Bezugselektrode (4) enthält. Die Meßzelle (3) ist von einem weiteren Metallblock (36) umschlossen, der mit einem weiteren Heizelement (37) und einem weiteren Temperatursensor (38) versehen ist, wobei das weitere Heizelement (37) und der weitere Temperatursensor (38) mit der Regeleinheit (43) verbunden sind.
10. Die Elektrodenanordnung gemäß den Ansprüchen 4 und 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß zu dem Metallkörper (19) oder die daran angebrachte Glaskapillare (15) eine elektromagnetisch betätigte Tropfenentfernungsvorrichtung (6) gehört.
11. Die Elektrodenanordnung gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Ventil um ein elektromagnetisches Ventil handelt und daß die Steuerleitungen (53, 35) der Tropfenentfernungsvorrichtung (6) und das Ventil mit einer Regeleinheit (43) verbunden sind.
12. Die Elektrodenanordnung nach Ansprüchen 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Flüssigmetallbehälter (23) mit einem Flüssigmetalltank (14) verbunden ist, der einen im wesentlichen konstanten Flüssigkeitsdruck gewährleistet.
13. Die Elektrodenanordnung nach Ansprüchen 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine vorhandene elektronische Einheit ein konstantes elektrisches Potential auf die Flüssigmetallelektrode (2) während der Dauer der offenen Stellung des Regelventils ausübt.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Elektrodenanordnung mit Flüssigmetallelektrode mit regelbarer Oberfläche, die für die Bestimmung der Ionen- und Molekülkonzentration geeignet ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für Bestimmungen nach der klassischen Polarographie wurden Quecksilberelektroden verwendet, die ständig bei hydraulischem Druck tropften. Neben den günstigen Kennwerten der Quecksilbertropfelektrode kann man mehrere unvorteilhafte Merkmale feststellen. Als Folge der sich laufend verändernden Tropffläche fließt ein Kondensatorstrom als Störsignal durch die Elektrode, weiterhin tritt im Ergebnis des Tropfens ein sogenannter Kapillareffekt auf. Die genannten Erscheinungen erlangen eine beträchtliche Bedeutung hauptsächlich bei Bestimmungen im Bereich niedriger Konzentrationen, wodurch die Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Bestimmungen vermindert wird.

Um die oben erwähnten störenden Erscheinungen zu eliminieren, wurde eine wiederholt erneuerbare Quecksilberelektrode entwickelt, die eine konstante wirksame Fläche während der Messung hatte. Durch diese Lösung konnte die Effektivität polarographischer Methoden wesentlich erhöht werden. Infolge der konstanten Größe des Quecksilbertropfens tritt im Verlauf der Messung der aus Veränderungen der Oberfläche resultierende störende Kondensatorstrom nicht auf. Es kann vermieden werden, daß die Tropfengröße durch das Elektrodenpotential durch Beeinträchtigung der Oberflächenspannung beeinflusst wird. Die Größe des Tropfens und seine nützliche Lebensdauer können in einem äußerst breiten Bereich variiert werden.

Derartige Elektrodenanordnungen können mit einem Nadel- oder Tellerventil ausgeführt sein. Bei einer bestimmten Elektrodenanordnung mit einem Nadelventil gibt es einen Quecksilberbehälter und eine den Quecksilbertropfen bildende Glaskapillare. Das Ende der in den Quecksilberbehälter reichenden Kapillare ist konisch geformt und enthält ein Nadelventil, das so angeordnet ist, daß es in geschlossenem Zustand den Weg des Quecksilbers zur Kapillare verschließt. Die Ventalnadel wird mittels einer Feder und eines Elektromagneten betätigt. Es ist auch die Aufgabe der Ventalnadel – als elektrische Kontaktvorrichtung – die elektrische Verbindung zwischen dem Quecksilber und einer mit dem Eingang einer Meßvorrichtung verbundenen Leitung herzustellen.

Bei einer bekannten Elektrodenanordnung mit einem Tellerventil ist die Anordnung ähnlich der bei dem Nadelventil. In diesem Fall wird die Glaskapillare auch zusammen mit dem Quecksilberbehälter aufgebaut, jedoch ist die in den Behälter reichende Kapillare mit einem Tellerventil verschlossen, das ein Verschleißelement aus Kautschuk enthält. Das Tellerventil wird auch durch eine Feder und einen Elektromagneten betätigt. Ein ringförmiger, elektrisch leitfähiger Zinndioxidüberzug, der auf der Oberfläche der Endplatte der in den Quecksilberbehälter reichenden Glaskapillare ausgebildet ist, ermöglicht den Kontakt zwischen der Eingangsleitung der Meßeinheit und dem Quecksilbertropfen.

Bei den bekannten Quecksilberelektrodenanordnungen mit einer konstanten Tropffläche wird es als nachteilig angesehen, daß Quecksilberelektroden innerhalb einer relativ kurzen Zeit trotz sorgfältigen Umgangs beschädigt werden, und die Verwendung von teurem Quecksilber hoher Reinheit ist Voraussetzung.

Bei der Anordnung mit dem Nadelventil berührt die Metallnadel den konisch geformten Teil der Glaskapillare auf einer relativ kleinen Fläche, deshalb ist der durch die Schließfeder ausgeübte Druck hoch. Wird allerdings ein niedriger Druck gewählt, kann ein sicherer Abschluß nicht erreicht werden, und es könnte ein Durchfluß nach dem Verschließen auftreten. Außerdem wird der hohe Federdruck sehr schnell aufgebaut, da durch Nachlassen der Wirkung des Elektromagneten, der das Ventil öffnet, die Feder augenblicklich schließt. Infolge der plötzlichen Kraft bricht häufig entweder die Glaskapillare oder die Ventalnadel. Sogar wenn ein Bruch vermieden werden kann, wird sich nach einer relativ kurzen Betriebsdauer die Form des Nadelventils infolge Verschleißes verändern, damit wird das Verschließen des Quecksilberweges ungenau, und die Umgebung des Ventils wird mit Metallpulver verunreinigt. Gleichzeitig verursacht das Metallpulver eine Undichtigkeit, der Weg des Quecksilbers kann nicht mit der erforderlichen Sicherheit verschlossen werden. Durch die Wirkung von Stößen verfällt auch die Kapillare, damit verursacht das darin enthaltene Isolierpulver eine Ungenauigkeit hinsichtlich des elektrischen Kontakts.

Die Hauptursache der Unzulänglichkeit der bekannten Anordnung mit einem Tellerventil liegt in dem Zinndioxidüberzug, der als elektrischer Leiter verwendet wird. Zinndioxid ist chemisch instabil, bei seiner Anwendung wird es infolge einer Zersetzung inhomogen, sein Widerstand nimmt zu, und infolgedessen wird es als elektrischer Leiter unzuverlässig. Ein weiterer Nachteil ist der, daß infolge der Bewegung des Schließelements der dünne Überzug sich in einer relativ kurzen Zeit abnutzt, dadurch sinkt die elektrische Leitfähigkeit. Ein weiteres ungünstiges Merkmal der bekannten Lösung liegt darin, daß die Schwefelkomponente des Kautschukverschleißelements des Tellerventils mit dem Quecksilber reagiert und somit zu seiner Verschmutzung führt. Ein weiterer Nachteil bei den bekannten Anordnungen der Quecksilberelektroden mit konstanter Oberfläche liegt darin, daß die Temperatur des als Elektrode verwendeten Quecksilbers sich in Abhängigkeit von Umwelteinflüssen ändert. Analog ändert sich auch die Höhe des Faraday-Stromes als Meßsignal, demzufolge wird die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen negativ beeinflusst. Ein weiterer Nachteil beider Elektrodenanordnungen liegt darin, daß als Elektrodenmaterial ein Metall verwendet wird, das bei Raumtemperatur flüssig ist, das heißt, es kann nur Quecksilber eingesetzt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung einer Anordnung für eine Flüssigmetallelektrode mit regelbarer Oberfläche, wodurch die genannten Unzulänglichkeiten der bekannten Elektrodenanordnungen beseitigt werden können. Die Erfindung basiert auf der Erkenntnis, daß an der elektrischen Verbindung der Flüssigmetallelektrode auftretende Störungen vermieden werden können, wenn mindestens ein Teil der Kapillare innerhalb eines Metallkörpers ausgebildet wird, der chemisch nicht mit dem flüssigen Metall reagiert, wobei der Metallkörper gleichzeitig als elektrische Kontaktvorrichtung dient. Der Metallkörper berührt das Flüssigmetall auf einer großen Fläche, infolgedessen kann man eine elektrische Verbindung mit

niedrigem Widerstand und hoher Betriebssicherheit erhalten. Der Metallkörper kann vorteilhaft die Aufgabe eines Ventilsitzes für das Ventil der Elektrodenanordnung erfüllen; in diesem Fall paßt sich ein elastisches Verschleißelement des Ventils einer Fläche des Metallkörpers an, die eine Öffnung des darin ausgebildeten Kapillarteils umgibt. Als elastisches Verschleißelement wird vorzugsweise Silikonkautschuk eingesetzt. Die gleichzeitige Anwendung des einwandfrei geformten Metallkörpers und des aus Silikonkautschuk hergestellten Verschleißelements ergeben eine lange nutzbare Lebensdauer und eine sichere Arbeitsweise des Ventils, sogar in dem Fall, wenn die Elektrodenanordnung für eine relativ lange Zeitdauer nicht in Betrieb ist, das heißt das Ventil verbleibt in der geschlossenen Position und wird dann erneut in Betrieb genommen.

Der Metallkörper kann gut zur Anbringung des aus isolierendem Werkstoff, z. B. Glas, hergestellten Kapillarrohrs verwendet werden, das den anderen Teil der Kapillare bildet, wobei das genannte andere Kapillarteil an dem Metallkörper, z. B. mittels Leim, angebracht ist, so daß die beiden Kapillarteile Verlängerungen voneinander darstellen. Die Innendurchmesser der beiden Kapillarteile können gleich sein, allerdings kann das Kapillarteil innerhalb des Metallkörpers einen größeren Innendurchmesser haben. Auf solche Weise können die Herstellung und der Zusammenbau erleichtert und auch die Gefahr einer Verstopfung verringert werden.

Für die erfindungsgemäße Anordnung können Kapillare mit größerem Durchmesser im Vergleich zu klassischen polarographischen Glaskapillaren verwendet werden. Der Innendurchmesser des Glaskapillarteils kann 50–300 µm betragen, während der Innendurchmesser des Kapillarteils innerhalb des Metallkörpers 200–600 µm betragen kann. Der Vorteil des größeren Durchmessers liegt darin, daß die Empfindlichkeit der Bestimmungen erhöht werden kann und die Verwendung eines Flüssigmetalls hoher Reinheit nicht erforderlich ist.

Die Anwendung des Metallkörpers bringt den Vorteil, daß man beim Zusammenschluß mit einem Thermostaten einen idealen Wärmeübergang erhält. Auf solche Weise wird eine thermostatische Regelung des Flüssigmetalls möglich, gleichzeitig können aus Temperaturänderungen resultierende Fehler des Meßsignals eliminiert werden. Infolgedessen sind die Oberflächen des einen nach dem anderen erzeugten Elektrodentropfens annähernd gleich.

In einer speziell bevorzugten Ausführungsart ist der Metallkörper an dem Flüssigmetallbehälter angebracht, so daß ein Teil des die Fläche enthaltenden Metallkörpers, die als Ventilsitz dient, sich in den Behälter erstreckt, und an diesem Teil des Metallkörpers ist ein mit einem Heizelement und einem Temperatursensor ausgestatteter thermostatisch geregelter Metallblock angebracht, wobei das Heizelement und der Temperatursensor an eine Regeleinheit angeschlossen sind. Mit dieser Ausführungsart werden sowohl das in dem Behälter enthaltene Flüssigmetall als auch der in der Kapillare enthaltene Flüssigmetallfaden thermostatisch geregelt.

Die Genauigkeit der Messung kann mittels einer Ausführungsart weiter erhöht werden, die eine Meßzelle hat, die auch thermostatisch geregelt wird. Zu diesem Zweck ist die Meßzelle mit einem weiteren thermostatisch geregelten Metallblock umgeben, der mit einem weiteren Heizelement und einem weiteren Temperatursensor ausgestattet ist, wobei das weitere Heizelement und der Temperatursensor auch mit der Regeleinheit verbunden sind. Die Temperatur der thermostatischen Regelung kann mit einer einwandfrei steuerbaren Regeleinheit eingestellt werden. Auf solche Weise kann mit Hilfe einer Steuer- und Datenverarbeitungseinheit die Temperaturabhängigkeit des Meßsignals durch bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Messungen bestimmt werden. Durch Erhöhung der Thermostatterperatur über Raumtemperatur wird es möglich, anstatt Quecksilber ein Metall, z. B. Gallium, zu verwenden, das bei Raumtemperatur fest ist aber einen niedrigen Schmelzpunkt hat.

Der am Ende der Kapillare der erfindungsgemäßen Elektrodenanordnung gebildete Tropfen kann nach Beendigung der Messung mittels einer Tropfenentfernungsvorrichtung beseitigt werden, die mit einem Hammer ausgestattet ist, der auf die Glaskapillare oder den Metallkörper schlägt, wobei dessen Betätigung auch durch eine einwandfrei mit der Ventilregelvorrichtung synchronisierte Regeleinheit gesteuert wird.

Der Flüssigmetallbehälter der erfindungsgemäßen Elektrodenanordnung kann mit einem Flüssigmetalltank in Verbindung stehen, wodurch ein im wesentlichen konstanter hydrostatischer Druck gesichert wird. Wahlweise kann der Tank mit einem Metallthermostaten umgeben sein. Das Volumen des Metalltanks kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden, demgemäß kann die Elektrodenanordnung für lange Zeit verwendet werden, ohne daß eine vorbereitende Arbeit erforderlich ist. Der Flüssigmetalltank, der Flüssigmetallbehälter und deren Verbindungsrohrleitungen sind aus Metall oder Plaste hergestellt, die chemisch nicht mit dem Flüssigmetall reagieren, so daß eine Verunreinigung des als Elektrode dienenden Flüssigmetalls vermieden werden kann.

Durch die erfindungsgemäße Elektrodenanordnung können polarographische Bestimmungen so erfolgen, daß die mit der Flüssigelektrode verbundene Meßeinheit, eine Hilfelektrode und eine in einer Probenlösung innerhalb der Meßzelle angeordnete Bezugelektrode sowie die das Ventil steuernde Regeleinheit, die Tropfenentfernungsvorrichtung und wahlweise der Thermostat mit einer Steuer- und Datenverarbeitungsanlage verbunden sind. Bei dieser Anordnung fördert die Meßeinheit den Wert des Meßsignals zu der Steuer- und Datenverarbeitungsanlage, die – nachdem eine Bewertung vorgenommen wurde – das Kommando an die Regeleinheit zur Entfernung des am Ende der Kapillare gebildeten Tropfens und zur Bildung des nächsten Tropfens gibt.

Anhand mit der erfindungsgemäßen Elektrodenanordnung durchgeführten Bestimmungen kann nachgewiesen werden, daß die Oberfläche des Flüssigmetalltropfens, z. B. des Quecksilbertropfens, innerhalb weiter Grenzen variiert werden kann (z. B. von 0,5 mm² bis ungefähr 10 mm²), während im Verlauf der Bestimmung die Reproduzierbarkeit der konstanten Tropfenfläche sehr gut ist. Innerhalb einer Meßreihe beträgt die relative Standardabweichung 0,45% für 100 Tropfen.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird anhand bevorzugter Ausführungsarten unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen im Detail beschrieben, in denen

Abbildung 1 eine Seitenansicht einer Ausführungsart der erfindungsgemäßen Elektrodenanordnung,

Abbildung 2 eine Schnittdarstellung entlang der Linie A–A der Abbildung 1 und

Abbildung 3 eine schematische Ansicht einer weiteren Ausführungsart der erfindungsgemäßen Elektrodenanordnung

darstellen.

Identische Elemente oder Elemente mit identischen Funktionen sind mit identischen Bezugsziffern in den Abbildungen versehen. In Abbildung 1 wird eine Flüssigmetallelektrode 2 von einer Klemmvorrichtung 7 eines Ständers 1 gehalten, wobei eine Klemmschraube 8 die Elektrode 2 festspannt. Die im Detail in Abbildung 2 dargestellte Elektrode 2 steht mit einem im Ständer 1 angeordneten Flüssigmetalltank 14 über Schlauchleitung 13 in Verbindung. Die Elektrode 2 hat eine Glaskapillare 15, an deren einem Ende ein Tropfen 16 eines Flüssigmetalls, z. B. ein Quecksilbertropfen, gebildet wird. Das Ende reicht in eine Meßzelle 3, die von einer am Ständer 1 angebrachten Haltevorrichtung 9 gehalten wird. Außerdem reichen auch eine Bezugsselektrode 4, z. B. eine Kalomelelektrode und eine Hilfelektrode 5 in die Meßzelle 3. Elektrische Verbindungsleitungen 10, 11 und 12 von Elektrode 2, Bezugsselektrode 4 bzw. Hilfelektrode 5 werden zum Ständer 1 geführt. Eine Meßeinheit 44 (siehe Abbildung 3) ist mittels eines elektrischen Anschlußteils und Kabel mit Ständer 1 verbunden (nicht dargestellt).

Im Verlauf der Messung wird der am Ende der Glaskapillare 15 gebildete Flüssigmetalltropfen 16 abgerissen. Eine als solche bekannte Tropfenentfernungsvorrichtung 6, die am Ständer 1 angebracht ist und durch einen Elektromagneten gegen eine Feder betätigt wird, dient diesem Zweck. Wenn der Elektromagnet betätigt wird, schlägt das Ende des Hammers 19 der Tropfenentfernungsvorrichtung 6 an die Glaskapillare 15. Nach dem Anschlag fällt der Tropfen 16 ab.

Abbildung 2 ist eine Schnittdarstellung der Elektrode 2. Weder Ständer 1 noch die entsprechenden Teile der Meßzelle 3 sind hier dargestellt. Die Glaskapillare 15, die ein Kapillarteil 17 bildet, ist in einem Metallkörper 19 festgeklemmt und mittels Leim befestigt. In diesem Metallkörper 19 ist ein Kapillarteil 18 als Fortsetzung des Kapillarteils 17 ausgebildet. Der Metallkörper 19 ist am unteren Ende eines zylindrischen Flüssigmetallbehälters 23 mittels einer geweiteten Mutter 22 befestigt. Zwischen einer Kante 28 des Behälters 23, die sich nach innen erstreckt und einem Ansatz des Metallkörpers 19 befindet sich eine Dichtung 20, während zwischen dem unteren Teil des Behälters 23 und des Ansatzes der geweiteten Mutter 22 eine weitere Dichtung 21 angeordnet ist. Die elektrische Verbindung zu dem Flüssigmetallfaden in den Kapillarteilen 17 und 18 und somit zum Tropfen 16 wird durch den Metallkörper 19 gebildet, z. B. mittels der Leitung 10, die mit der geweiteten Metallmutter 22 verbunden ist, die wiederum an den Metallkörper 19 gepreßt wird.

Die Fläche 26 des Metallkörpers 19, der eine Öffnung des Kapillarteils 18 umschließt, ist als Ventilsitz ausgebildet, wobei das elastische Verschleißelement 25, das am Ende des Ventilstößels 24 liegt, gegen den genannten Sitz drückt. Das Verschleißelement 25 ist vorzugsweise aus Silikonkautschuk hergestellt. Das obere Ende des Ventilstößels 24, der aus einem ferromagnetischen Werkstoff besteht, wird durch eine Feder 31 nach unten gedrückt, und nach einem durch die Verbindungsleitungen 35 erhaltenen elektrischen Impuls zieht der durch eine Spule 32 gebildete Elektromagnet das genannte obere Ende an. Spule 32 ist an einem aus einem isolierenden Werkstoff hergestellten Spulenhalter 29 angebracht, wobei letzterer am oberen Teil des Behälters mittels Gewinde befestigt ist. Die Länge der Aufwärtsbewegung des Ventilstößels 24 kann im Verlauf der Öffnung des Ventils elektromagnetisch mittels einer in dem Spulenhalter 29 eingeschraubten Schraube 33 eingestellt werden. Eine weitere Schraube 34 wird in die Schraube 33 eingedreht, mit deren Hilfe die Spannung der Feder 31 eingestellt werden kann. Ventilstößel 24 wird durch eine Führungsscheibe 27 geführt, die sich von der Wand des Behälters 23 nach innen erstreckt, wobei die Scheibe 27 mit Öffnungen für den Durchfluß des Flüssigmetalls versehen ist. Der Flüssigmetallbehälter 23 ist mit dem Flüssigmetalltank 14 im Ständer 1 über die Schlauchleitung 13 (Abb. 1) verbunden. Im Verlauf der Messung bildet der am Ende 48 der Glaskapillare 15 gebildete Tropfen 16 die Flüssigmetallelektrode. Sowie der Tropfen 16 verbraucht ist, wird er von der Tropfenentfernungsvorrichtung (Abb. 1) abgetrennt. Danach wird ein Impuls vorbestimmter Dauer zu den Leitungen 35 geleitet, worauf das Ventil so lange offen bleibt, wie es zur Bildung eines neuen Tropfens 16 in geforderter Größe und Oberfläche ausreichend ist. Durch Änderung der Dauer der offenen Stellung des Ventils (siehe Abb. 3, Regeleinheit 43) kann man jede gewünschte Oberfläche des Tropfens 16 einstellen.

Die Ausführungsart der Abbildung 3 entspricht der in den Abbildungen 1 und 2 dargestellten Ausführungsart, allerdings ist der Ständer 1 hier nicht gezeigt. Die Bezugsselektrode 4, Hilfelektrode 5 sowie das Ende 48 der Glaskapillare 15 der Flüssigmetallelektrode 2 reichen in eine Probenlösung 46, die sich in der Meßzelle befindet. Der Tropfen 16 des Flüssigmetalls wird am Ende von 48 gebildet. Meßzelle 3 ist mit einem Deckel 47 versehen und ist von einem thermostatisch geregelten Metallblock 36, z. B., einem Aluminiumblock, umgeben. Zur thermostatischen Regelung ist der Metallblock mit einem Heizelement 37 und einem Temperatursensor 38 versehen, die mit einer Regeleinheit 43 verbunden sind.

Abbildung 3 zeigt nun schematisch die Anordnung der Elektrode 2. Die Verbindungsvorrichtung 52 verbindet Leitung 10 mit dem Metallkörper 19. Der Metallkörper 19 besitzt einen Teil, der mit einer bestimmten Länge in den Behälter 23 reicht, wobei dieser Teil zur Anbringung des thermostatisch geregelten Metallblocks 39 dient. Der Metallblock 39 ist mit einem Heizelement 40 und einem Temperatursensor 41 ausgestattet, die auch an die Regeleinheit 43 angeschlossen sind. Der Metallblock 39 regelt thermostatisch zu einem Teil das in dem Behälter 23 befindliche Flüssigmetall, zum anderen den Flüssigmetallfaden in den Kapillarteilen 17 und 18. Das Öffnen des Teilerventils, das durch die als Ventilsitz ausgebildete Fläche 26 und durch das Verschleißelement 25 aus Silikonkautschuk gebildet wird, erfolgt durch einen durch die Regeleinheit 43 durch die Leitungen 35 zu der Spule 32 übertragenen elektrischen Impuls. Nachfolgend erreicht die Zuführung des Flüssigmetalls 42 den Behälter 23 aus dem Tank 14 durch die Leitung 13. Der Hammer 49 der Tropfenentfernungsvorrichtung 6 wird gegen eine Feder 51 durch einen Elektromagneten bildende Spule 50 betätigt, dessen Steuerleitungen 53 auch mit der Regeleinheit 43 verbunden sind. Elektrode 2, Bezugsselektrode 4 und die Hilfelektrode 5 sind durch die Leitungen 10, 11 und 12 mit einer Meßeinheit 44 verbunden. Die Regeleinheit 43 und die Meßeinheit 44 sind an eine Steuer- und Datenverarbeitungsanlage 45 angeschlossen, wobei letztere ein Computer sein kann. Die Steuer- und Datenverarbeitungsanlage 45 bestimmt für die Regeleinheit 43 die Temperatur zur thermostatischen Regelung der Metallblöcke 36 und 39, sie gibt das Kommando für die Betätigung der Tropfenentfernungsvorrichtung 6 und zur Betätigung des Teilerventils in der Elektrode 2, gleichzeitig wird auch die Dauer bestimmt, während der die Regeleinheit 43 das Tellerventil geöffnet hält. Die durch die Meßeinheit 44 ermittelten Signale werden gespeichert, verarbeitet und/oder durch die Steuer- und Datenverarbeitungsanlage entsprechend der Notwendigkeit angezeigt.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung kann die Oberfläche des Elektrodentropfens durch die Wahl der Dauer der offenen Stellung des Tellerventils eingestellt werden. Die Genauigkeit der Einstellung des Elektrodentropfens kann weiter erhöht werden, wenn für die Dauer der offenen Stellung das Potential der Elektrode 2 immer auf den gleichen Wert in bezug auf die Bezugsselektrode 4 zurückgestellt wird. Das Zurückstellen kann durch die Meßeinheit 44 erfolgen, die durch die Steuer- und

Datenverarbeitungsanlage 45 geregelt wird. Durch diese Maßnahme kann die Oberflächenspannung der Grenzschicht zwischen dem Flüssigmetalltropfen und der Probenlösung konstant gehalten werden, infolgedessen beeinflußt eine Veränderung des Meßelektrodenpotentials nicht die Größe des Tropfens durch die Oberflächenspannung. Ohne besonders darauf hinzuweisen, kann die Erfindung auf vielfältige Art und Weise realisiert werden, die sich von den dargestellten Ausführungsarten unterscheiden. So kann z. B. der Metallkapillarteil auf unterschiedliche Weise angeordnet sein, der Metallkörper 19 kann eine verschiedene Form haben, auch die Art der Befestigung kann unterschiedlich sein, das Abtrennen des Tropfens kann auf irgendeine andere als solche bekannte Art gelöst werden.

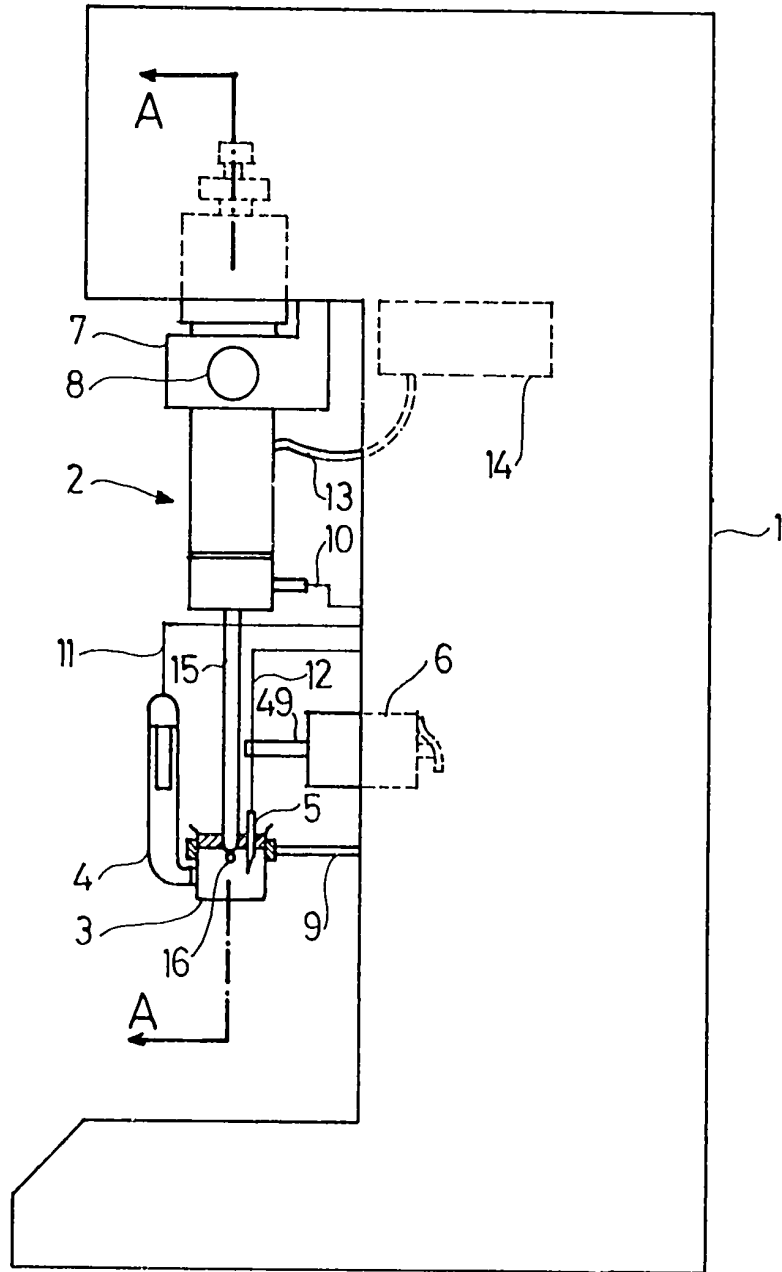


Fig.1

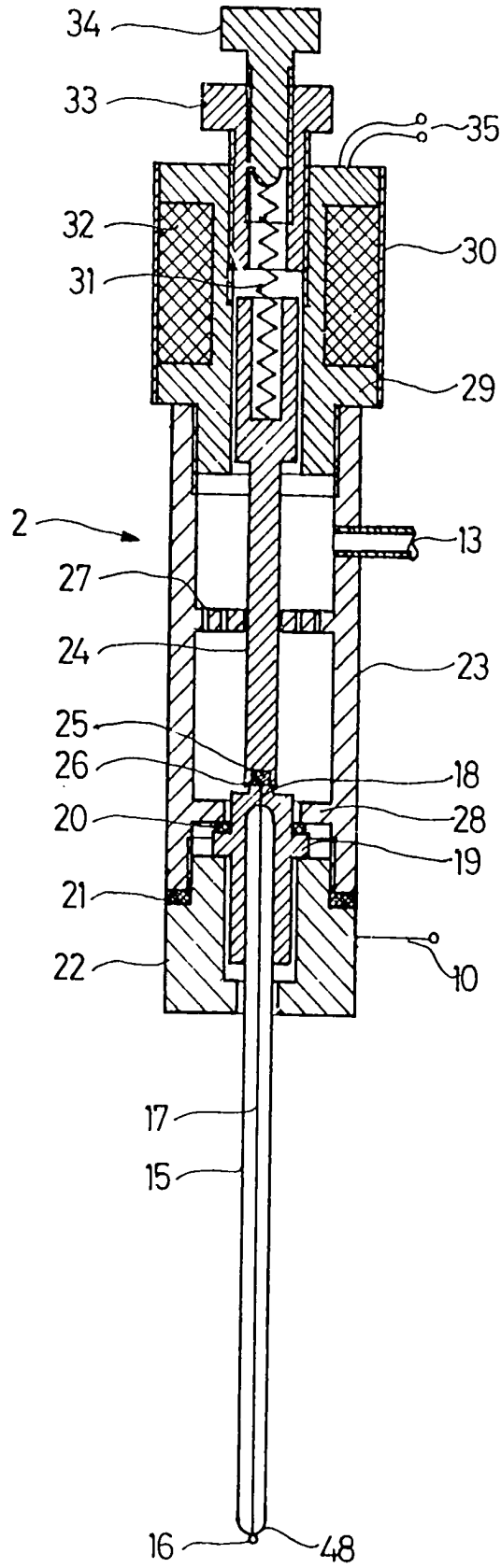


Fig. 2

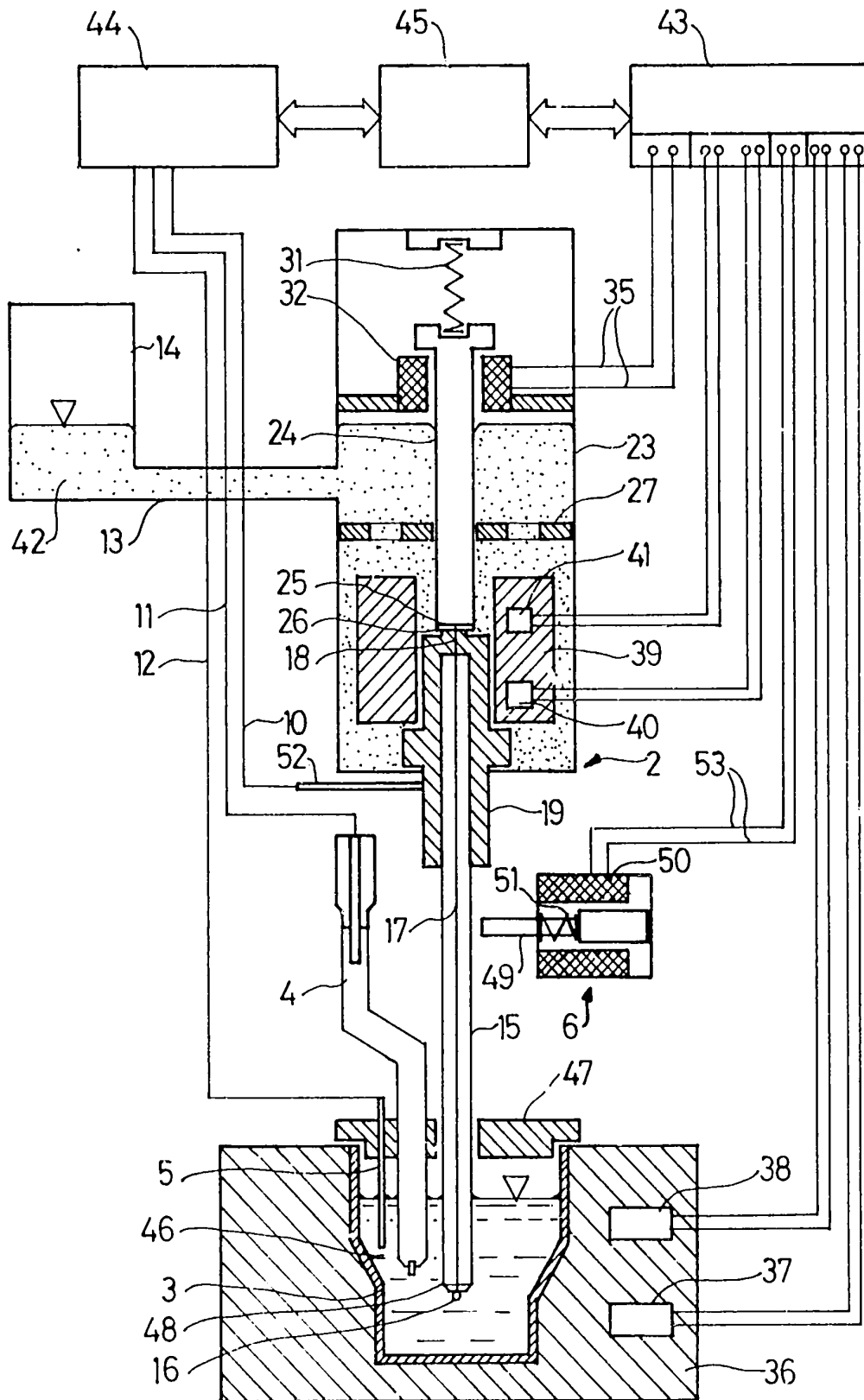


Fig. 3