



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäss § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

202 213

Int.Cl.³

3(51) G 01 N 27/26

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP G 01 N/ 2380 382
(31) 639-81

(22) 10.03.82
(32) 13.03.81

(44) 31.08.83
(33) HU

- (71) siehe, (73)
(72) DANÓCZY, JÁNOS, DIPL.-ING.; ERDÉLYI, JÁNOS, DIPL.-ING.; HAVAS, JENŐ, DR. DIPL.-ING.;
KECSKÉS, LAJOS, DIPL.-ING.; HU;
MUELLER, HENRIK, DIPL.-ING.; NYIROE, KATALIN; TAKÁCS, FERENC; HU;
(73) RADEKIS ELEKTROKÉMIAI MŰSZERGYÁRTÓ SZÖVETKEZET; BUDAPEST, HU
(74) PAB (PATENTANWALTSBUERO BERLIN) 1491057 1130 BERLIN FRANKFURTER ALLEE 286

(54) MESSANORDNUNG ZUR BESTIMMUNG DER IONENAKTIVITÄT VON LÖSUNGEN ODER PARTIALDRÜCKE VON GASEN

(57) Die Erfindung betrifft eine Meßanordnung, die u. a. eine Meßzelle (1) und eine elektronische Signalverarbeitungseinheit enthält und zur Bestimmung der Ionenaktivität von in Ruhe befindlichen oder strömenden Lösungen oder zur selektiven und schnellen Bestimmung der Partialdrücke von Gasen geeignet ist. In der Meßzelle (1) sind ein mit dem zu untersuchenden Muster (2) in Berührung stehendes Fühlerelement (5) und ein oder zwei weitere Fühlerelemente (6, 7) vorgesehen. Von den Elementen (5, 6, 7) stehen mindestens zwei mit zur Standardisierung dienenden Mitteln, vorzugsweise mit Standardlösungen (11; 12) in Berührung. Zwischen den Fühlerelementen (5, 6, 7) ist ständig eine galvanische Verbindung gesichert, und außerdem sind sie sämtlich in chemischer Hinsicht ähnlich ausgebildet. Ferner sind zumindest zwei mit dem Muster (2) bzw. mit dem zur Standardisierung dienenden Mittel (11; 12) über einen inneren Elektrolyten (33) in Verbindung stehende Bezugselektroden (8, 9, 10) vorgesehen, die an die elektronische Signalverarbeitungseinheit angeschlossen sind. Fig. 1

238038 2

Meßanordnung zur Bestimmung der Ionenaktivität von Lösungen oder Partialdrücke von Gasen

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft eine Meßanordnung für analytische Messungen mit Fühlern und einer Meßzelle. Die Meßanordnung dient zur selektiven Bestimmung der Ionenaktivität von in Ruhe befindlichen oder von strömenden Lösungen oder des Partialdruckes von Gasen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß eine Meßgröße der obigen Art, z.B. das Membranpotential, gemessen mit einem in herkömmlicher Art ausgebildeten elektroanalytischen Fühlerelement, z.B. mit einer ionenselektiven Membran, nicht nur durch die entsprechenden elektrochemische Parameter des gemessenden Musters bestimmt wird, sondern daß die Materialqualität, die Form, gegebenenfalls der Grad der Verunreinigung des Grundma-

terials des Fühlerelementes und das "Alter" des Fühlerelementes, die Meßgröße beeinflussen.

Demzufolge ist in der Praxis die Meßgröße als Resultierende der obigen Faktoren anzusehen. Daraus folgt, daß man von der zu messenden elektrochemischen Parameterveränderung, z.V. von einem Absinken oder einer Erhöhung der Ionenkonzentration, die Meßgrößen-Änderung, die durch den Zustand des Fühlerelementes verursacht wird, wegen der oben erwähnten Störeffekte nicht unterscheiden kann.

Bei den herkömmlichen Meßverfahren (Kalibration, Standard-Addition, Konstantionstärke-Einstellung, Steilheitprogrammierung, usw.) ist es nicht möglich, die Größe des aus diesen Störungen stammenden Fehlsignals zu bestimmen. (Siehe z.B. Havas: Ionen- und molekülselektive Elektrode in biologischen Systemen, Neue Ergebnisse der Chemie/Akademischer Verlag, 1980, Seiten 80-87). Bei den bisher bekannten Verfahren wird also die zu bestimmende Probe mit einem oder mehreren Fluiden bekannter Zusammensetzung (Standardlösung oder Gas) anhand ihrer entsprechenden elektrochemischen Parametern verglichen. Das bedeutet, daß vor der Messung die elektronischen Parameter des Meßgerätes und die elektrochemischen Parameter der Meßzelle durch entsprechende Betätigungsorgane verglichen bzw. abgestimmt werden müssen. Dieser Arbeitsgang wird als Anpassung bezeichnet.

Infolge der unkontrollierbaren Ungenauigkeiten dieses Effektes hängt die Genauigkeit der Messungen davon ab, wie oft eine Anpassung vorgenommen wurde. Bei Präzisionsmessungen muß man vor der Messung die Anpassung in irgendeiner Weise durchführen. Wenn man noch diejenige Zeit berücksichtigt, die zur Durchspülung der Meßzelle aufgewendet werden muß, bedeutet dies, daß die Gesamtzeit der Analyse, im Falle der Anwendung von zwei Standardfluiden, etwa fünfmal so groß wie die eigentliche Meßzeit ist. Obwohl

in der Elektroanalyse durch die weitgehend verwendete "Anpassung durch einen Punkt" diese Zeit ungefähr auf die Hälfte gesenkt werden kann, tritt dann aber stets ein unvermeidbarer Fehler auf, der durch die Änderung der Steilheit der Meßzellenantwortsignalfunktion ("SLOPE") während der Messung verursacht wird.

Aufgrund der obigen Ausführungen kann grundsätzlich festgestellt werden, daß die Gesamtzeit von präzisen Analysen wegen der zwangsläufig zwischen den eigentlichen Messungen eingefügten Anpassungsoperationen äußerst lang ist. Kontinuierliche und gleichzeitig genügend genaue Messungen sind nicht möglich, da die Art und Weise des Aufbaus der Meßzellen die Bestimmung der Fehlersignale während der Messung nicht ermöglicht, wodurch die Anpassung im Laufe der Messung nicht durchgeführt werden kann.

Ziel der Erfindung:

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

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Der Grundgedanke der Erfindung liegt darin, daß die charakteristischen Parameter der individuellen Eigenschaften des Fühlerelementes, das in der elektroanalytischen Meßzelle angeordnet ist, z.B. Standardpotential oder Steilheit der Antwortfunktion bzw. die Änderungen dieser Parameter, auch im Laufe der Messung verfolgt werden können und daher auch kompensierbar sind, und zwar dadurch, daß in der Meßzelle außer dem mit dem Muster in Berührung stehenden Element noch ein oder mehrere solche Fühlerelemente angeordnet sind, die in chemischer Hinsicht ähnlich wie das erstgenannte aufgebaut sind, wobei mit diesem eine galvanische Verbindung vorhanden ist. Dieses oder diese stehen mit wenigstens zwei zur Standardisierung dienenden Lösungen, vorzugsweise

mit Standardlösungen in Berührung. Der so aufgebaute Fühler wird wegen seines zusammengesetzten Aufbaus und seiner Mehrfachfunktion nachfolgend als "integrierter Fühler" bezeichnet. In der Meßzelle werden neben diesem Fühler wenigstens zwei mit dem Muster bzw. mit den zur Standardisierung dienenden Medien durch den inneren Elektrolyten in Berührung stehende, an die elektronische Signalverarbeitungsanlage angeschlossene Bezugselektroden verwendet.

Zur Beseitigung von eventuell störenden Effekten, die sich aus dem geringfügig unterschiedlich elektrochemischen Verhalten der Fühlerelemente (trotz ihrer chemisch ähnlichen Gestaltung) ergeben, wird eine Lösung verwendet, nach welcher die Fühlerelemente, oder zumindest zwei dieser Fühlerelemente, als einziger chemisch homogener Körper ausgebildet sind. Die galvanische Verbindung zwischen den Fühlerelementen wird also durch das Material der Fühlerelemente gesichert.

Während der kontinuierlich oder schrittweis kontinuierlich durchgeführten Messungen wird die Störung der auftretenden Strömungspotentiale durch diejenige Lösung beseitigt, bei der von den zu standardisierenden Medien wenigstens eines kontinuierlich oder stufenweise zu Strömen gebracht wird.

Die Aussiebung der Störeffekte von Diffusionspotentialen wird dadurch erreicht, daß die Zusammensetzung der inneren Elektrolyten zwischen den Bezugselektroden und den Standardlösungen und/oder den Mustern immer gleich ist, oder beinahe gleich mit der mit diesen in Berührung stehenden Standardlösung bzw. mit der Zusammensetzung des Musters.

Zum Umfang der Erfindung gehört auch die Erkenntnis, daß mehrere Meßzellen mit integrierten Fühlern miteinander zusammengebaut sein können, und zwar derart, daß diese über dem Muster miteinander in galvanischer Verbindung stehen, wobei die mit dem Muster in Berührung stehende Bezugselek-

trode eine gemeinsame Elektrode ist, wodurch gleichzeitig mehrere elektrochemische Parameter der Muster bestimmt werden können (z.B. die Konzentration von verschiedenen Ionen). Schließlich sei noch eine Ausführung erwähnt, die die Möglichkeit einer Automatisierung bietet. Bei dieser Lösung bearbeitet das Signalverarbeitungsorgan der Meßanordnung durch analoge und/oder digitale Mittel, vorzugsweise durch einen eingebauten Algorithmus, durch Ausnutzung der an einer oder mehreren Meßzellen entstandenen Meßgrößen einen oder mehrere zu messende Parameter, und zwar deren Wert in Form von Zahlen, bei gleichzeitiger Kompensation der Fehler.

Ausführungsbeispiele:

Die elektroanalytische Meßanordnung, die erfindungsgemäß aus einem integrierten Fühler und mehreren Bezugselektroden besteht, wird nachstehend anhand zweier Ausführungsbeispiele erläutert. In den zugehörigen Zeichnungen zeigen:

Fig. 1: eine Meßanordnung, die aus einem integrierten Fühler und aus drei Bezugselektroden besteht und außerdem eine zur Messung des pH-Wertes dienende Meßzelle aufweist,

Fig. 2: eine Meßanordnung mit zwei Meßzellen,

Fig. 3: ein Schema, das das Verständnis der Berechnung eines gesuchten pH Wertes erleichtert.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, befindet sich in der Meßzelle 1 ein Fühlerelement 5, das als eine aus einem pH empfindlichen Glas bestehende Mikrokapillare ausgebildet ist. Diese wird über die Muster 2 mit dem inneren Elektrolyten 33 der Bezugselektrode 8 verbunden. In der Meßzelle 1 ist ferner ein Fühlerelement 6 angeordnet, das ähnlich wie das

Fühlerelement 5 aufgebaut ist. Dieses Fühlerelement 6 ist über die erste pH Standardlösung 3 mit der ersten Bezugselektrode 9 auf der Standardseite verbunden. Analog hierzu ist ein weiteres Fühlerelement 7 über die zweite pH Standardlösung 4 an die zweite standardseitige Bezugselektrode 10 angeschlossen. Die galvanische Verbindung zwischen der in der Meßzelle 1 angeordneten an pH empfindlichem Glas bestehenden Mikrokapillare und den Fühlerelementen 5, 6 und 7 durch den Elektrolyten 16 gesichert. Die Fühlerelemente 5, 6 und 7 bilden mit dem Elektrolyten zusammen einen integrierten Fühler 19. Die elektronische Signalverarbeitungseinheit 21 ist mit den Bezugselektroden 8, 9 und 10 der Meßzelle 1 derart verbunden, daß ihr erstes Meßgerät 17 an der ersten standardseitigen und an der musterseitigen Bezugselektrode 9;8 liegt, während das zweite Meßgerät 18 an der zweiten standardseitigen und an der musterseitigen Bezugselektrode 10;8 liegt.

Fig. 2 zeigt eine Meßanordnung, bei welcher ein für Na^+ - und K^+ -Ionen empfindlicher, integrierter Fühler und zwei Meßzellen vorgesehen sind. Die in Fig. 2 veranschaulichte Meßzelle 1 ist für Na^+ -Ionen empfindlich und ist mit der Meßzelle gemäß Fig. 1 weitgehend identisch, jedoch mit dem Unterschied, daß die mikrokapillaren Fühlerelemente 5, 6 und 7 nicht aus pH-, sondern aus für Na^+ -Ionen empfindlichen Glas hergestellt sind, und daß die erste Standardlösung 3 und die zweite Standardlösung 4 nicht pH-, sondern pNa-Standard-Lösungen sind.

Die Meßanordnung gemäß Fig. 2 enthält neben der für Na^+ -Ionen empfindlichen Meßzelle 1 noch eine zweite für Ionen empfindliche Meßzelle 22 (K^+), deren musterseitige Bezugselektrode mit der musterseitigen Bezugselektrode 8 der Meßzelle 1 identisch ist. In der Meßzelle 22 ist ein mit dem Muster 2 und mit der ersten K^+ -Standardlösung 11 und der zweiten K^+ -Standardlösung 12 in Berührung stehender drei

Mikrokapillare Fühlungselemente 5, 6 und 7 in Form eines einzigen chemisch-homogen ausgebildeten Fühlerkörpers 13 vorgesehen. Der Fühlerkörper 13 bildet mit dem in ihm ausgebildeten Fühlerelementen 5, 6 und 7 einen integrierten Fühler 19. In der für K^+ -Ionen empfindlichen Meßzelle 22 steht mit der ersten K^+ -Standardlösung 11 die erste für K^+ -Ionen empfindliche standardseitigen Bezugselektrode 14 in Berührung und in ähnlicher Weise steht die zweite K^+ -Standardlösung 12 mit der zweiten standardseitigen Bezugselektrode 15 in Kontakt.

Die für Na^+ -Ionen empfindliche Meßzelle 1 ist über die musterseitige Bezugselektrode 8 und über die standardseitigen Bezugselektroden 9 und 10 an den Eingang des Na^+ -Meßverstärkers 25 der elektronischen Signalverarbeitungseinheit 21 angeschlossen, dessen Ausgang über die Na^+ -arithmetische Einheit 26 an der Na^+ -Anzeigeeinheit 27 liegt.

Analog zu dieser Anordnung ist die für K^+ -Ionen empfindliche Meßzelle 22 über die musterseitige Bezugselektrode 8 und über die standardseitigen Bezugselektroden 14 und 15 mit dem Eingang des K^+ -Meßverstärkers 28 der elektronischen Signalverarbeitungseinheit 21 verbunden, wobei der Ausgang des Meßverstärkers 28 über die K^+ -arithmetische Einheit 29 an der K^+ -Anzeigeeinheit 30 liegt.

Darüber hinaus ist das Muster 2 mit einer peristaltischen Pumpe 20 verbunden. Die Standardlösungen 11;12; 3 und 4 sind mit Flüssigkeitsförderern 23;24;31 und 32 in Reihe verbunden.

Die Meßanordnung gemäß Fig. 1 arbeitet wie folgt:

Die pH- empfindliche Meßzelle 1 besitzt Fühlerelemente 5, 6 und 7, die praktisch äquipotentiell sind, weil zwischen diesen der Elektrolyt 16 eine galvanische Verbindung herstellt, so daß durch diese kein Strom fließt. Die Fühler-

elemente 5, 6 und 7 sind in chemischer und mechanischer Hinsicht so aufgebaut, daß sowohl ihre Gestaltung, wie auch ihre Zustände völlig gleich sind. Dadurch sind das sich bildende Standardpotential und ihre Empfindlichkeit hinsichtlich der charakteristischen Antwortfunktion-Steilheit ("slope") weitgehend gleich. Die elektromotorische Kraft, gemessen zwischen zwei ausgewählten Elektroden der musterseitigen Bezugselektrode und den standardseitigen Bezugselektroden 9, 10, ist praktisch unabhängig von den, an den Fühlerelementen 5, 7 und 6 entstandenen Standardpotentialen, und auch von ihren ungewünschten Änderungen. Die Größe der elektromotorischen Kraft, gemessen zwischen den standardseitigen Bezugselektroden 9 und 10, beinhaltet im Falle eines Musters 2 mit wählbarem pH Wert die Information der Antwortfunktion-Steilheit ("slope"), die der Empfindlichkeit der Fühlelemente 5, 6 und 7 entspricht, vorausgesetzt, daß die pH Werte der ersten pH Standardlösung 3 und der zweiten pH Standardlösung 4 voneinander verschieden sind. Im Sinne der obigen Ausführungen kann der pH Wert durch Messung der elektromotorischen Kraft zwischen den Bezugselektroden 8, 9 und 10 der Meßzelle durch Messung von zwei beliebigen elektromotorischen Kräften berechnet werden, wobei dieser Wert von dem an dem Fühlerelektroden 5, 6 und 7 erscheinenden Standardpotential unabhängig ist. Auch ist es von dem jeweiligen Wert der Antwortfunktion-Steilheit ("slope"), die für die Empfindlichkeit charakteristisch ist, nicht abhängig, so daß die während der Messung zustandekommenden Änderungen, die früher Meßfehler verursacht hatten, jetzt ohne Einwirkung auf das Meßergebnis sind.

Fig. 3 erleichtert die Verständlichkeit der Berechnung des gesuchten pH Wertes. Fig. 3 ist eigentlich ein elektrisches Ersatzschaltbild der Meßzelle 1 gemäß Fig. 1. Die nachstehende Formel, die zur Berechnung des pH Wertes dient, wird für den Fall empfohlen, wenn entsprechend der Fig. 1 zwischen der musterseitigen Bezugselektrode 8 und der standard-

seitigen Bezugselektrode 9 bzw. zwischen der musterseitigen Bezugselektrode 8 und der zweiten standardseitigen Bezugselektrode 10 zwei Spannungen U_A ; U_B gemessen werden, wobei der gesuchte pH Wert aus diesen Daten berechnet werden kann. Es gilt:

$$pH_x = \frac{pH_1(U_{Bx} - U_{B2}) - pH_2(U_{Ax} - U_{A1})}{(U_{Bx} - U_{B2}) - (U_{Ax} - U_{A1})}$$

Die in dieser Formel enthaltenen Faktoren haben folgende Bedeutung:

- pH_x = der gesuchte pH Wert der Probe 2,
- pH_1 = der pH Wert der ersten pH-Standardlösung 3,
- pH_2 = der pH Wert der zweiten pH-Standardlösung 4,
- U_{Ax} = die zwischen der musterseitigen Bezugselektrode 8 und der ersten standardseitigen Bezugselektrode 9 meßbare Spannung, falls das Fühlerelement 5 mit dem Muster 2 aufgeladen ist,
- U_{Bx} = die Spannung zwischen der musterseitigen Elektrode 8 und der zweiten standardseitigen Bezugselektrode 10, falls das Fühlerelement 5 mit dem Muster 2 aufgeladen ist,
- U_{A1} = die bei der "Anpassung" gemessene Spannung zwischen der musterseitigen Bezugselektrode 8 und der ersten standardseitigen Bezugselektrode, falls das Fühlerelement 5 mit der ersten pH-Standardlösung 3 aufgeladen ist,
- U_{B2} = die bei der Anpassung erhaltene Spannung zwischen der musterseitigen Bezugselektrode 8 und der zweiten standardseitigen Bezugselektrode 10, falls das Fühlerelement 5 mit der zweiten pH-Standardlösung 4 aufgeladen wurde.

Wie es aus der Gleichung ersichtlich ist, hängt die erforderliche Anpassungshäufigkeit nicht von den Fühlerelementen 5, 6 und 7, sondern ausschließlich von den über den Bezugselektroden 8, 9 und 10 gemessenen Potentialen bzw. von der Stabilität derjenigen Referenz-Potentiale ab, die an diesen auftreten.

Die Schaltungsanordnung gemäß Fig. 2 arbeitet wie folgt:

Die für Na^+ -Ionen empfindliche Meßzelle 1 und die für K^+ -Ionen empfindliche Meßzelle 22 sind so ausgebildet, daß an diesen Zellen im Sinne der Fig. 3 jeweils zwei Spannungen (U_{Ax} ; U_{Bx}), im Sinne der obigen Funktion berechnet, der pNa bzw. der pK Wert des Musters erhalten wird. Das berechnete Meßergebnis hängt praktisch weder vom Standardpotential der Fühlerelemente, noch vom jeweiligen Wert der Antwortfunktion-Steilheit ab, so daß das Meßergebnis von den Änderungen während der Messung unabhängig ist. Der Fühlerkörper 13 enthält keine Elektrolyt-Lösung, weil zwischen den Fühlerelementen 5, 6 und 7 die galvanische Verbindung durch ihr eigenes Material gesichert ist.

Die Meßanordnung gemäß Fig. 2 wird verbessert, wenn man die den integrierten Fühler (siehe Fig. 1) enthaltende Meßzelle bzw. die Meßanordnung dieser Form einfach verdoppelt.

Die peristaltische Pumpe 20 ermöglicht eine kontinuierliche Messung, und zwar mittels des in Strömung gebrachten Musters. Die Störwirkung der Strömungspotentiale, die inzwischen erscheinen, können dadurch beseitigt werden, daß die Flüssigkeitsförderer 23; 24; 31 und 32 und damit die Standardlösungen 3; 4; 11 und 12 mit einer ähnlichen Geschwindigkeit, wie das Muster strömt, bewegt werden.

In dem geschilderten Beispiel werden die Störeffekte der Diffusionspotentiale derart beseitigt, daß die inneren

Elektrolyten der Bezugselektroden 9; 10, 14 und 15 mit den Standardlösungen 3;4;11 und 12 versehen werden, wobei die Zusammensetzung des inneren Elektrolyten 33 der musterseitigen Bezugselektrode 8 ähnlich wie die allgemeine Zusammensetzung der zu messenden Muster ist.

Bei der dargestellten Meßanordnung ist es nicht mehr die Aufgabe des betätigenden Personals, die gesuchten, für die Probe charakteristischen Werte aus den gemessenen Spannungswerten zu berechnen, weil diese bei der Anpassung der Na^+ und K^+ arithmetischen Einheiten 26 und 29 aus den gemessenen und gespeicherten Werten U_{A1} und U_{B2} ausgerechnet werden. Eine weitere erwähnenswerte Möglichkeit besteht darin, daß die arithmetischen Einheiten nicht nur die pNa und die pK Werte ausrechnen, sondern auch unmittelbar die Konzentrationswerte. Es gilt:

$$c_x = \exp_{10} \frac{1gc_1(U_{Ex} - U_{B2}) - 1gc_2(U_{Ax} - U_{A1})}{(U_{Ex} - U_{B2}) - (U_{Ax} - U_{A1})}$$

Die Meßanordnung gemäß der Erfindung bietet die nachstehenden wesentlichen Vorteile:

- Es ist möglich, die elektrochemischen Parameter des Fühler-elementes während der Messung zu beobachten.
- Die Anpassungsoperation kann während der Messung durchgeführt werden.
- Das Meßergebnis wird völlig unabhängig von diejenigen Störungsfehlern, die aus den störenden Veränderungen der elektrochemischen Parameter des Fühler-elementes herrühren.
- Der Strömungspotentialfehler wird völlig beseitigt.
- Der störende Effekt der Diffusionspotentiale wird stark verringert.

- Kontinuierliche oder stufenweis kontinuierliche Messungen können im Vergleich mit den bisherigen Methoden mit bedeutend höherer Genauigkeit durchgeführt werden.
- Die Gesamtzeit der Analyse wird bedeutend verkürzt.

Erfindungsanspruch:

1. Meßanordnung mit einer Meßzelle und einer elektronischen Signalverarbeitungseinheit zur Bestimmung der Ionenaktivität von in Ruhe befindlichen oder strömenden Lösungen oder zur selektiven und schnellen Bestimmung der Partialdrücke von Gasen, gekennzeichnet dadurch, daß in der Meßzelle (1;22) ein mit dem Muster (2) in Berührung stehendes und ein oder zwei in Abhängigkeit von der Zeit oder räumlich voneinander getrennte Fühlerelemente (5,6,7) vorgesehen sind, von denen wenigstens zwei mit zur Standardisierung dienenden Mitteln (3,4,11,12), vorzugsweise mit Standardlösungen in Berührung stehen; daß zwischen diesen Fühlerelementen ständig eine galvanische Verbindung gesichert ist und diese in chemischem Sinne ähnlich gestaltet sind, und daß zumindest zwei mit dem Muster (2) bzw. mit dem zur Standardisierung dienenden Mittel (3,4,11,12) durch Vermittlung eines inneren Elektrolyten (33) in Berührung stehende, an eine elektronische Signalverarbeitungseinheit (21) angeschlossene Bezugsselektroden (8,9,10,14,15) vorgesehen sind.
2. Meßanordnung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in der Meßzelle (22) die mit dem Muster (2) und mit dem zur Standardisierung dienenden Mittel (11,12) in Berührung stehenden Fühlerelemente (5,6,7) so ausgebildet sind, daß wenigstens zwei von diesen als ein im chemischen Sinn homogen gestalteter Fühlerkörper (13) ausgebildet sind.
3. Meßanordnung nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß von den zur Standardisierung dienenden Mitteln (3;3;11;12) eines oder mehrere kontinuierlich oder stufenweis kontinuierlich strömen.

4. Meßanordnung nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Zusammensetzung der Bezugselektroden (8,9,10,14,15) und die Zusammensetzung der zur Standardisierung dienenden Mittel (3,4,11,12) und/oder der inneren Elektrolyten (33) sowie die Zusammensetzung zwischen dem Muster (2) und den Mitteln (3,4,11,12) identisch oder nahezu identisch mit der Zusammensetzung des standardisierenden Mittels (3,4,11,12) bzw. mit der Zusammensetzung der Muster (2) ist.
5. Meßanordnung nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß wenigstens zwei miteinander über das Muster (2) in galvanischer Verbindung stehende Meßzellen (1,22) vorhanden sind, die eine mit dem Muster (2) in Berührung stehende gemeinsame Bezugselektrode (8) aufweisen.
6. Meßanordnung nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß sie neben einer oder mehreren Meßzellen (1,22) eine den gewünschten Meßwert mit Fehlerkompensation berechnende elektronische signalverarbeitende Einheit (21) und eine arithmetische Einheit (26,29) enthält.

- Hierzu 3 Blatt Zeichnungen -

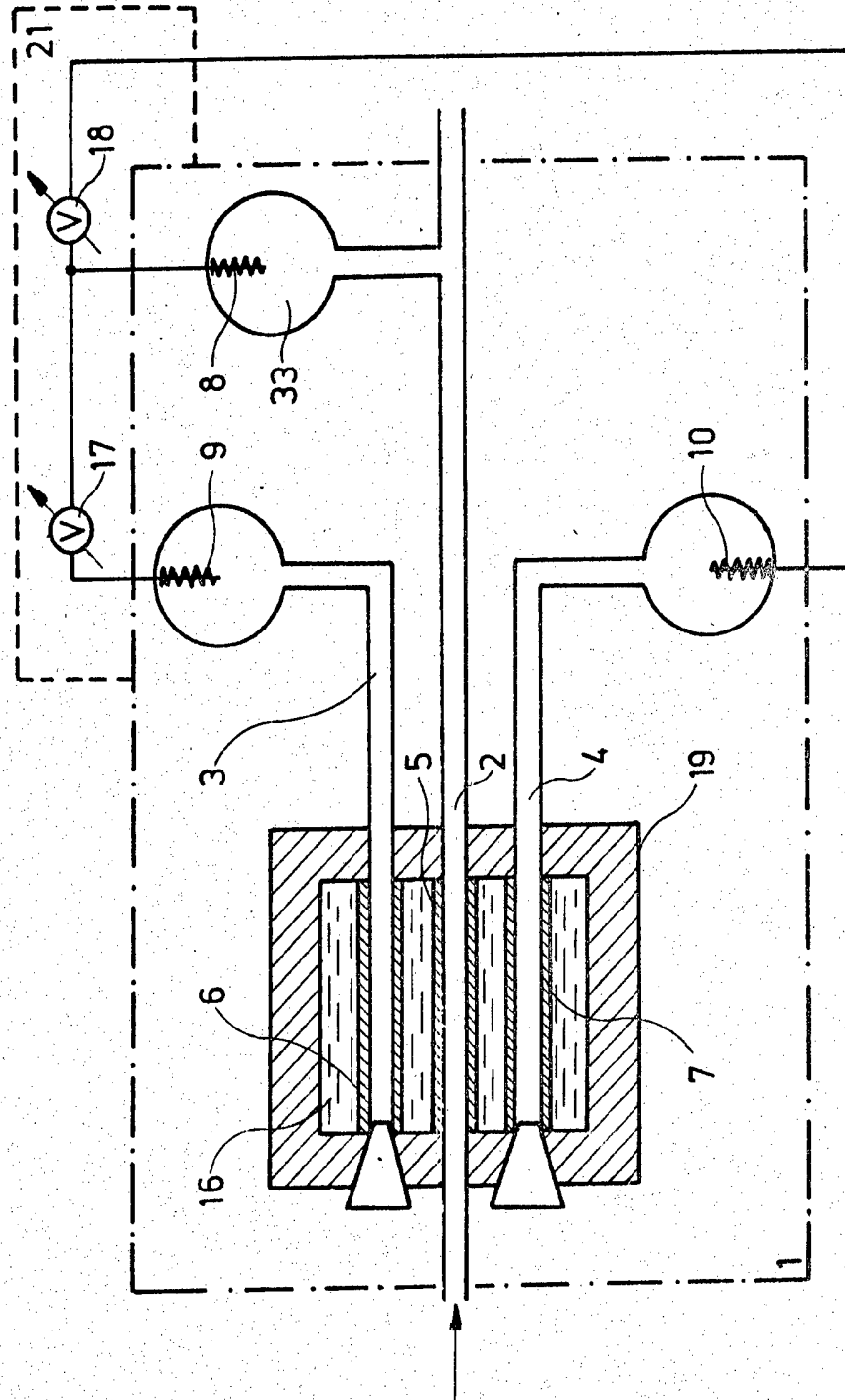


Fig. 1

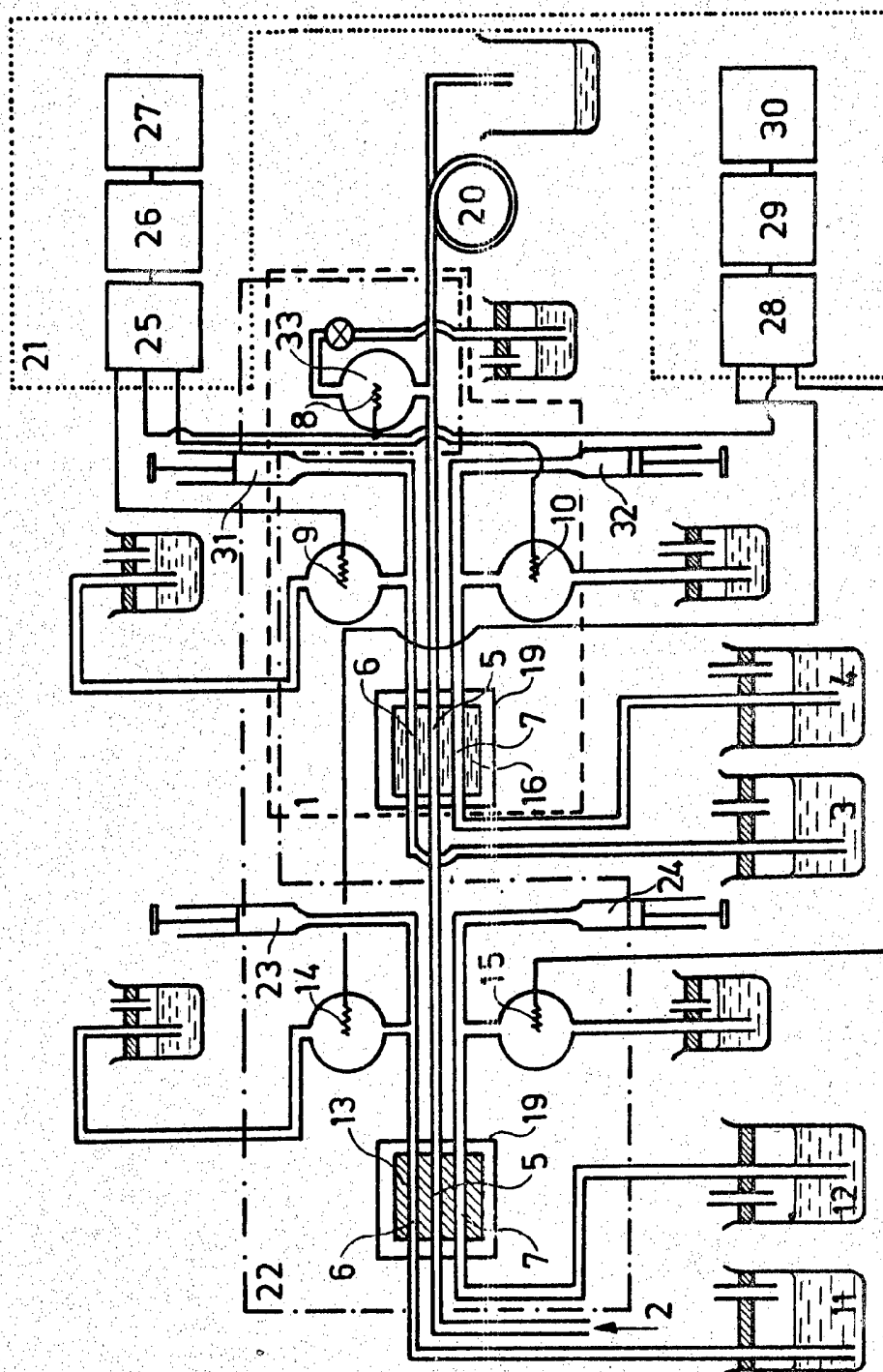


Fig. 2

238038 2

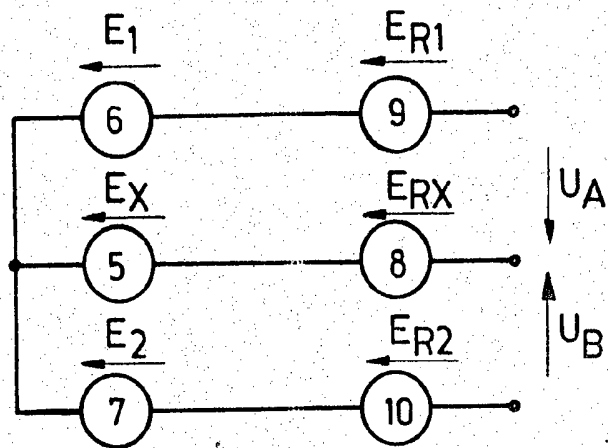


Fig. 3