



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104122313 B

(45)授权公告日 2017.08.22

(21)申请号 201410284692.7

(22)申请日 2008.10.10

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104122313 A

(43)申请公布日 2014.10.29

(30)优先权数据  
60/981344 2007.10.19 US

(62)分案原申请数据  
200880112086.X 2008.10.10

(73)专利权人 哈赫公司  
地址 美国科罗拉多州

(72)发明人 K.金 J.R.伍德沃德 R.M.杨

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 张涛 汤春龙

(51)Int.Cl.  
G01N 27/333(2006.01)  
G01N 27/403(2006.01)

(56)对比文件  
DE 102004015084 A1,2005.08.18,  
DE 102004015084 A1,2005.08.18,  
US 5502388 A,1996.03.26,  
CN 1182877 A,1998.05.27,  
方原柏.三电极PH测量系统介绍.《分析仪器》.1982,(第1期),

审查员 吴爱坪

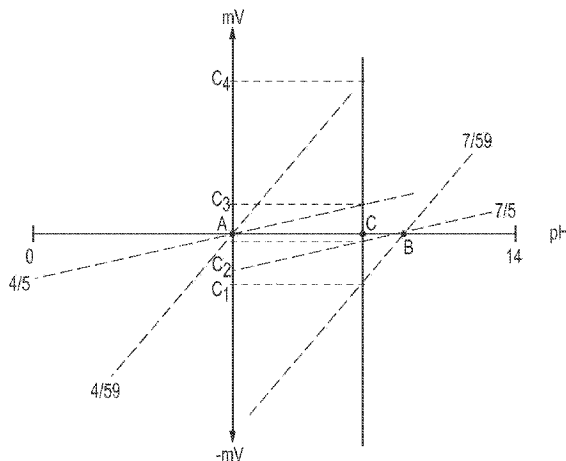
权利要求书1页 说明书11页 附图11页

(54)发明名称

多电极离子探头

(57)摘要

一种多电极离子探头,包括:至少三个被分别密封的腔室,其中第一腔室包括第一电解质溶液,第二腔室包括不同于第一电解质溶液的第二电解质溶液,第三腔室包括第一电解质溶液或第二电解质溶液;在至少三个腔室中形成的至少三个相应的离子敏感区,其中第一腔室具有第一离子敏感度特性,第二腔室具有不同于第一离子敏感度特性的第二离子敏感度特性,以及当第三腔室包括第一电解质溶液时第三腔室具有第二离子敏感度特性,或者当第三腔室包括第二电解质溶液时第三腔室具有第一离子敏感度特性;以及位于三个腔室中的至少三个相应的电极;其中至少三个腔室是测量电极腔室。



1. 一种多电极离子探头,包括:

至少三个腔室,其中所述至少三个腔室被分别密封,其中第一腔室包括第一电解质溶液,第二腔室包括不同于第一电解质溶液的第二电解质溶液,以及第三腔室包括第一电解质溶液或第二电解质溶液;

在所述至少三个腔室中形成的至少三个相应的离子敏感区,其中所述至少三个离子敏感区使得在所述至少三个腔室与所述多电极离子探头的外部之间能够进行离子相互作用,其中第一腔室具有第一离子敏感度特性,第二腔室具有不同于第一离子敏感度特性的第二离子敏感度特性,以及第三腔室具有要被用作参考电压响应的离子敏感度特性;以及

位于三个腔室中的至少三个相应的电极;

其中所述至少三个腔室是测量电极腔室。

2. 如权利要求1所述的多电极离子探头,其中所述至少三个相应的测量电极分别测量至少一种外部样本溶液的不同电压。

3. 如权利要求1所述的多电极离子探头,还包括接地电极。

4. 如权利要求1所述的多电极离子探头,还包括外壳,所述外壳包括所述至少三个电极腔室。

5. 如权利要求1所述的多电极离子探头,其中所述第二电解质溶液具有不同于所述第一电解质溶液的离子类型或浓度。

6. 如权利要求1所述的多电极离子探头,其中所述第二电解质溶液具有不同于所述第一电解质溶液的pH水平。

## 多电极离子探头

[0001] 本申请是申请号为200880112086.X、申请日为2008年10月10日的同名申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及离子探头领域。

### 背景技术

[0003] 在许多情况下期望测量流体的离子浓度,包括在生产设置时对流体的测试,对于药物生产而言,有食品加工和/或食物质量、水质量的测试等。离子浓度或活性的测量结果可以指示反应的完成、指示组分的比值等等。

[0004] 一种测量可以包括对pH浓度的测量,其包括测量被测试流体的酸性。pH测量结果可以指示流体的酸性或碱性状况或浓度。

[0005] pH测量结果包括对溶液中的氢离子的测量结果,表示为约零到十四之间的对数数值(有时对于呈极度酸性的溶液其扩展至负数)。在pH标度上,酸性非常大的溶液具有低pH值,诸如零或一,对应于高浓度的氢离子( $H^+$ )。相反,碱性非常大的溶液具有高pH值,对应于非常少量的氢离子(或相应的大量 $OH^-$ 离子)。诸如基本上纯水的中性溶液的pH值约为七。

[0006] 图1示出包括有效(active)电极和参考电极的现有技术的pH计探头的一部分。有效电极由在一端处具有离子敏感玻璃泡的玻璃管组成。该管包含电解质和电极。离子敏感玻璃泡的外部上的玻璃与要测试的流体交换离子。这在该玻璃泡外面的水化层中产生电荷。内部电解质与离子敏感玻璃相相互作用并反映由玻璃外面的离子形成的电位。

[0007] 参考电极常常被包括在单独的腔室和溶液中,而且也与正在测试的流体离子连通。由此形成两个电极之间的电势,类似于电池。在电极之间形成的电势与溶液中的离子浓度直接相关。参考电极提供可以与测量电极相比较的稳定电位。例如,可以根据表格、公式、或其它算法对该电势进行处理以得到离子浓度测量结果,诸如pH值。

[0008] 在有效电极与接地电极之间形成离子电路,从而产生可测量的电势。参考电位是已知的、基本上恒定的量,其可以与处理电压(即,电压测量结果)相比较并由现有技术的pH计来解释。可以处理有效电极与参考电极之间的电势,以确定外部测试流体中的离子浓度。

[0009] 离子和/或pH测量结果的准确度可能受到例如包括温度和/或受污染电解质溶液在内的各种因素的影响。不准确的常见来源可能是从参考电极产生的不适当或不准确的参考信号。如果参考信号是不准确的,则结果得到的pH或离子测量结果将受到影响。因此,获得适当且准确的参考值非常重要。

[0010] 参考电极被包含在包括诸如盐桥的能够实现参考电极与外部测试流体之间的离子连通的离子桥的管或腔室内。然而,离子桥可以允许一定流体交换、使得内部缓冲溶液受到污染和使得内部参考电极可能中毒、以及使得待测量流体受到污染。

[0011] pH探头的主要问题在于参考电极组件的内部填充溶液与外部测试流体之间的接合部。接合部的堵塞或故障通常导致非常慢或错误的读数。该接合部还可能使得填充溶液

被测量介质污染。这可能使参考电极劣化,此劣化随后致使pH探头不准确且通常必须将其替换。一种现有技术的解决方案是采用参考电极与外部介质之间的多个接合部和腔室。另一现有技术的解决方案已使用流动接合部,其中,填充溶液的连续供应被给送到参考电极室并经由小孔或管道离开。这具有防止填充溶液和参考电极的污染的优点,但具有麻烦地向电极铺设管道且由于测量介质被填充溶液污染而必须将测量介质发送以丢弃的缺点。

[0012] 较新的方法是将有效电极和参考电极两者都封装在不可渗透的腔室内,诸如例如玻璃室。这在授予Harman的美国专利No. 4,650,562中示出。Harman中的参考电极12通过pH敏感玻璃泡与外部测试流体连接,类似于有效电极11的结构。因此,外部测试流体无法与参考电极的内部填充溶液混合并污染该内部填充溶液。

## 发明内容

[0013] 提供一种多电极离子计。该多电极离子计包括被配置为接收多个离子浓度电压测量结果并根据所述多个离子浓度电压测量结果生成离子浓度测量结果的计量电子装置和与该计量电子装置通信的三个或更多单独的电极单元。所述三个或更多电极单元向所述计量电子装置生成所述多个离子浓度电压测量结果。

[0014] 提供一种多电极离子探头。该多电极离子探头包括至少四个电极室和形成在所述至少四个电极室中的至少四个相应的离子敏感区,其中所述至少四个电极室基本上被密封。所述至少四个离子敏感区使得所述至少四个电极室与所述多电极离子探头的外部之间能够进行离子相互作用。所述多电极离子探头还包括位于所述四个电极室中的至少四个相应的电极。

[0015] 提供一种多电极离子探头。所述多电极离子探头包括至少四个电极室,其中所述至少四个电极室基本上被密封。第一对电极室包括第一电解质溶液且第二对电极室包括不同于第一电解质溶液的第二电解质溶液。所述多电极离子探头还包括形成在所述至少四个电极室中的至少四个相应的离子敏感区。所述至少四个离子敏感区使得在所述至少四个电极室与所述多电极离子探头的外部之间能够进行离子相互作用。所述多电极离子探头还包括位于所述四个电极室中的至少四个相应的电极。

[0016] 提供一种多电极离子探头。该多电极离子探头包括至少四个电极室和形成在所述至少四个电极室中的至少四个相应的离子敏感区,其中所述至少四个电极室基本上被密封。所述至少四个离子敏感区使得在所述至少四个电极室与所述多电极离子探头的外部之间能够进行离子相互作用。第一对电极室包括第一对离子敏感区且第二对电极室包括不同于第一对离子敏感区的第二对离子敏感区。所述多电极离子探头还包括位于所述四个电极室中的至少四个相应的电极。

[0017] 方面

[0018] 本发明的一方面包括一种多电极离子计,其包括:

[0019] 计量电子装置,其被配置为接收多个离子浓度电压测量结果并根据所述多个离子浓度电压测量结果生成离子浓度测量结果;以及

[0020] 与所述计量电子装置通信的三个或更多单独的电极单元,其中所述三个或更多电极单元向所述计量电子装置生成所述多个离子浓度电压测量结果。

[0021] 优选地,所述多电极离子计还包括接地电极。

[0022] 优选地,所述多电极离子计还包括外壳,所述外壳包括所述三个或更多单独的电极单元。

[0023] 优选地,所述多电极离子计,其中所述三个或更多单独的电极单元包括:

[0024] 三个或更多电极室,其中所述三个或更多电极室基本上被密封;

[0025] 在所述三个或更多电极室中形成的三个或更多相应的离子敏感区,其中所述三个或更多离子敏感区使得在所述三个或更多电极室与所述多电极离子探头的外部之间能够进行离子相互作用;以及

[0026] 位于所述三个或更多电极室中的三个或更多相应的电极,其中所述三个或更多电极向计量电子装置生成所述多个离子浓度电压测量结果。

[0027] 优选地,所述多电极离子计,其中所述三个或更多单独的电极单元包括:

[0028] 四个电极室,其中所述四个电极室基本上被密封;

[0029] 在所述四个电极室中形成的四个相应的离子敏感区,其中所述四个离子敏感区使得在所述四个电极室与所述多电极离子探头的外部之间能够进行离子相互作用;以及

[0030] 位于所述四个电极室中的四个相应的电极,其中所述四个电极向计量电子装置生成所述多个离子浓度电压测量结果。

[0031] 优选地,所述多电极离子计,其中第一对电极室包括第一电解质溶液,且其中第二对电极室包括第二电解质溶液,其中,所述第二电解质溶液不同于所述第一电解质溶液。

[0032] 优选地,所述多电极离子计,其中第一对电极室包括第一电解质溶液,且其中第二对电极室包括第二电解质溶液,其中,所述第二电解质溶液具有不同于第一电解质溶液的离子类型或浓度。

[0033] 优选地,所述多电极离子计,其中第一对电极室包括第一电解质溶液,且其中第二对电极室包括第二电解质溶液,其中,所述第二电解质溶液具有不同于第一电解质溶液的pH水平。

[0034] 优选地,所述多电极离子计,其中第一对电极室包括第一对离子敏感区,且其中第二对电极室包括不同于第一对离子敏感区的第二对离子敏感区。

[0035] 优选地,所述多电极离子计,其中第一对电极室包括第一对离子敏感区,且其中第二对电极室包括第二对离子敏感区,第二对离子敏感区包括与第一对离子敏感区的第一离子敏感度特性不同的第二离子敏感度特性。

[0036] 本发明的另一方面包括一种多电极离子探头,其包括:

[0037] 至少四个电极室,其中所述至少四个电极室基本上被密封;

[0038] 在所述至少四个电极室中形成的至少四个相应的离子敏感区,其中所述至少四个离子敏感区使得在所述至少四个电极室与所述多电极离子探头的外部之间能够进行离子相互作用;以及

[0039] 位于所述四个电极室中的至少四个相应的电极。

[0040] 优选地,所述多电极离子探头还包括接地电极。

[0041] 优选地,所述多电极离子探头还包括外壳,所述外壳包括所述至少四个电极室。

[0042] 优选地,所述多电极离子探头,其中第一对电极室包括第一电解质溶液,且其中第二对电极室包括第二电解质溶液,并且其中,所述第二电解质溶液不同于所述第一电解质溶液。

[0043] 优选地,所述多电极离子探头,其中第一对电极室包括第一电解质溶液,且其中第二对电极室包括第二电解质溶液,其中,所述第二电解质溶液具有不同于第一电解质溶液的离子类型或浓度。

[0044] 优选地,所述多电极离子探头,其中第一对电极室包括第一电解质溶液,且其中第二对电极室包括第二电解质溶液,其中,所述第二电解质溶液具有不同于第一电解质溶液的pH水平。

[0045] 优选地,所述多电极离子探头,其中第一对电极室包括第一对离子敏感区,且其中第二对电极室包括不同于第一对离子敏感区的第二对离子敏感区。

[0046] 优选地,所述多电极离子探头,其中第一对电极室包括第一对离子敏感区,且其中第二对电极室包括第二对离子敏感区,第二对离子敏感区包括与第一对离子敏感区的第一离子敏感度特性不同的第二离子敏感度特性。

[0047] 本发明的另一方面包括一种多电极离子探头,其包括:

[0048] 至少四个腔室,其中所述至少四个腔室基本上被密封,其中第一对腔室包括第一电解质溶液且第二对腔室包括不同于第一电解质溶液的第二电解质溶液;

[0049] 在所述至少四个腔室中形成的至少四个相应的离子敏感区,其中所述至少四个离子敏感区使得在所述至少四个腔室与所述多电极离子探头的外部之间能够进行离子相互作用;以及

[0050] 位于所述四个腔室中的至少四个相应的电极。

[0051] 优选地,所述多电极离子探头还包括接地电极。

[0052] 优选地,所述多电极离子探头还包括外壳,所述外壳包括所述至少四个电极室。

[0053] 优选地,所述第二电解质溶液具有不同于第一电解质溶液的离子类型或浓度。

[0054] 优选地,所述第二电解质溶液具有不同于第一电解质溶液的pH水平。

[0055] 优选地,所述多电极离子探头,其中第一对电极室包括第一对离子敏感区且第二对电极室包括不同于第一对离子敏感区的第二对离子敏感区。

[0056] 优选地,所述多电极离子探头,其中第一对电极室包括第一对离子敏感区且第二对电极室包括第二对离子敏感区,第二对离子敏感区包括与第一对离子敏感区的第一离子敏感度特性不同的第二离子敏感度特性。

[0057] 本发明的另一方面包括一种多电极离子探头,其包括:

[0058] 至少四个腔室,其中所述至少四个腔室基本上被密封;

[0059] 在所述至少四个腔室中形成的至少四个相应的离子敏感区,其中所述至少四个离子敏感区使得在所述至少四个腔室与所述多电极离子探头的外部之间能够进行离子相互作用,其中第一对腔室包括第一对离子敏感区且第二对腔室包括不同于第一对离子敏感区的第二对离子敏感区;以及

[0060] 位于所述四个腔室中的至少四个相应的电极。

[0061] 优选地,所述多电极离子探头还包括接地电极。

[0062] 优选地,所述多电极离子探头还包括外壳,所述外壳包括所述至少四个电极室。

[0063] 优选地,所述多电极离子探头,其中第一对电极室包括第一电解质溶液且第二对电极室包括第二电解质溶液,并且其中,所述第二电解质溶液不同于所述第一电解质溶液。

[0064] 优选地,所述多电极离子探头,其中第一对腔室包括第一电解质溶液且第二对腔

室包括第二电解质溶液,其中,所述第二电解质溶液具有不同于第一电解质溶液的离子浓度。

[0065] 优选地,所述多电极离子探头,其中第一对腔室包括第一电解质溶液且第二对腔室包括第二电解质溶液,其中,所述第二电解质溶液具有不同于第一电解质溶液的pH水平。

[0066] 优选地,所述多电极离子探头,其中,第二对离子敏感区包括与第一对离子敏感区的第一离子敏感度特性不同的第二离子敏感度特性。

## 附图说明

[0067] 在所有图上,相同的附图标记表示相同的元件。应理解的是,附图不一定是按比例画的。

[0068] 图1示出包括有效电极和参考电极的现有技术的pH计探头的一部分。

[0069] 图2示出根据本发明的实施例的离子计。

[0070] 图3示出根据本发明的实施例的多电极离子探头的一部分。

[0071] 图4示出根据本发明的实施例的四个电极单元。

[0072] 图5是根据本发明的实施例的电极单元特性的图表。

[0073] 图6示出其中单个电压测量结果错误的多电极离子探头输出示例。

[0074] 图7示出其中两个电压测量结果错误的多电极离子探头输出示例。

[0075] 图8示出其中两个电压测量结果错误的另一多电极离子探头输出示例。

[0076] 图9示出根据本发明的实施例的多电极离子探头的实施例。

[0077] 图10示出根据本发明的实施例的多电极离子探头的实施例。

[0078] 图11示出根据本发明的实施例的多电极离子探头的实施例。

[0079] 图12示出根据本发明的实施例的多电极离子探头的实施例。

[0080] 图13A~13B示出根据本发明的实施例的多电极离子探头的实施例。

## 具体实施方式

[0081] 图1~13和以下说明示出特定示例以教导本领域技术人员如何实现和使用本发明的最佳方式。出于教导本发明原理的目的,已将某些传统方面简化或省略。本领域技术人员将认识到落在本发明范围内的从这些示例的变体。本领域技术人员将认识到,可以以各种方式将下述特征组合以形成本发明的多个变体。因此,本发明不限于下述特定示例,而是仅仅受权利要求及其等同物的限制。

[0082] 图2示出根据本发明的实施例的离子计100。离子计100包括多电极离子探头106、计量电子装置102以及将多电极离子探头106连接到计量电子装置102的电缆104。或者,离子计100可以是无线系统且多电极离子探头106可以与计量电子装置102进行无线通信。多电极离子探头106可以包括测试端107。

[0083] 在使用中,多电极离子探头106位于外部测试流体中。测试端107与外部测试流体接触或浸入外部测试流体中,但是可以将整个多电极离子探头106浸入。所述外部测试流体可以包括例如水,但是,应理解的是,可以测试各种其它流体。为此,多电极离子探头106被浸入样本流体中并与之相互作用且产生多个离子电压信号/测量结果,所述多个离子电压信号/测量结果被电缆104传输到计量电子装置102。由多电极离子探头106产生的多个离子

浓度电压测量结果与外部测试流体内的离子浓度(诸如pH水平)相关。

[0084] 计量电子装置102从多电极离子探头106接收多个离子浓度电压测量结果并处理信号以便获得离子浓度测量结果,诸如例如pH值。然而,应理解的是,离子计100可以检测和/或测量其它离子和离子浓度。该处理可包括将测量结果电压信号与参考信号相比较,其中,可以根据有效电压信号的测量结果电压水平与来自参考电极的参考信号的电压水平之间的变化来确定离子浓度测量结果。因此,重要的是参考信号在给定温度下基本上是稳定的,以便充当所有离子浓度测量结果的基础。如果参考信号不是稳定的和恒定的,则结果得到的离子浓度测量结果将是不准确的。

[0085] 根据本发明,离子探头106可以包括两个或更多的有效电极(参见图3和随附讨论)。另外,多电极离子探头106可以包括两个或更多的参考电极。

[0086] 离子探头106可以包括附加部件。例如,离子探头106可以可选地包括前置放大器和/或其它信号调节电路。离子探头106可以包括从测试端107延伸的保护性突出部,诸如保护销、凸起、隆起部等等。离子探头106可包括外壳120(参见图9)及任何相关联的密封部、封装材料、干燥剂、填料等等。离子探头106可以包括接地电极或元件。离子探头106可以包括温度元件。离子探头106可以包括安装部件或特征。离子探头106可以包括电磁干扰屏蔽。对于离子探头106可预期其它部件,且以上讨论不是穷举性的清单。

[0087] 图3示出根据本发明的实施例的多电极离子探头106的一部分。共有部件共享附图标记。本实施例中的多电极离子探头106包括至少四个电极单元108A~108D。所述至少四个电极单元108A~108D可以用来生成离子浓度测量结果,诸如例如pH测量结果。虽然为了明了起见本文聚焦于四个电极单元,但应理解的是,可以采用三个或更多的电极单元。

[0088] 虽然获得离子浓度测量结果只需要两个电极单元和地线,但至少四个电极单元108A~108D提供额外的优点。多个电极通过多个测量结果信号的相关来提供改善的测量结果准确度。多个电极通过比较测量结果信号并丢弃异常值的能力来提供改善的测量结果准确度。多个电极提供检测一个或多个电极单元中的问题的能力。多个电极对于温度及其它环境特性的差异可以较不敏感。

[0089] 可以处理由三个或更多电极单元108生成的离子电压测量结果以便生成离子浓度测量结果。所述多个离子浓度电压测量结果提供一定冗余和互相关机会。三个和更多电极单元108不一定需要被标记为参考电极和有效/测量电极。

[0090] 每个电极单元108包括具有离子敏感区116的电极室110、电极室110中的电解质溶液112以及电极114。电极室110可以包括任何形状,如所示,包括基本为圆柱形的形状。然而,应理解的是,电极室110可以包括任何期望的形状,例如,包括横截面为椭圆形、矩形或者甚至为不规则形状。

[0091] 电极室110可以由任何适当材料形成。该材料必须是基本上无孔的且必须不允许内部与外部之间的流体交换。另外,离子敏感区116必须能够附着于该材料。在一个实施例中,电极室110由玻璃形成。然而,可预期其它材料且其在本说明书和权利要求的范围内。有利的是,电极114被密封在电极室110内且无法被外部测试流体污染或影响。因此,电极单元108随着时间的推移基本上稳定。

[0092] 离子敏感区116通过允许离子敏感材料的外表面处的离子交换而使得能够实现离子相互作用,但其不允许电极室110的内部和外部之间的流体交换。由于固定的内部电解质

溶液112,在离子敏感材料的内表面上存在基本上恒定的电荷。离子敏感材料的外水化层中的离子交换使得形成外部测试流体与内部电解质溶液112之间的电位差(即电势)。此电势的幅值取决于内部电解质溶液的离子值和外部测试流体的离子值这两者。例如,在内部电解质溶液的pH值为七且外部测试流体的值为七的情况下,电势将基本上为零。在外部测试流体的pH值为四的情况下,将在电极114处形成相应的电势,例如,对于标准的59 mV/pH pH敏感玻璃而言通常约为(-177)mV。

[0093] 离子敏感区116包括任何方式的离子反应材料。例如,离子敏感区116可以由离子敏感玻璃或pH敏感玻璃形成。然而,其它离子敏感材料也在本说明书和权利要求的范围内。可以根据要测量的外部测试流体来选择离子敏感区116。在一个实施例中,离子敏感区116包括特地配制的pH敏感锂离子导电玻璃,其由硅石、锂、钙及其它元素的氧化物组成。pH玻璃的结构允许锂离子电子被水溶液中的氢离子交换,从而在离子敏感区116的外表面上形成水化层。然而,可预期其它材料且其在本说明书和权利要求的范围内。

[0094] 离子敏感区116包括被接合到相应的电极室110中的离子敏感材料的部分。离子敏感区116可以具有任何形状或尺寸。如所示,离子敏感区116可以包括突出的泡。或者,离子敏感区116可以包括基本为平面的部分(参见图9)。应理解的是,可预期其它形状和尺寸且其在本说明书和权利要求的范围内。

[0095] 离子敏感区116可以位于电极室110上的任何位置,诸如在末端处(如所示)。例如,离子敏感区116可以被模压或接合至电极室118中的小孔中。或者,例如,可以在电极室110的形成期间诸如通过玻璃吹制在电极室110中形成离子敏感区116。

[0096] 各种离子敏感区116可以基本上相似,诸如共享共同的离子相互作用特性。一个这样的离子相互作用特性包括离子敏感度特性。例如,现有技术中的典型pH玻璃敏感度约为59~60毫伏每pH单位(mV/pH)。或者,取决于多电极离子探头106的期望的特性,各种离子敏感区116可以是不同的。各种离子敏感区116不必具有相同的尺寸、形状、厚度、组成等。例如,离子敏感区116A可以包括具有比离子敏感区116B低的离子敏感度的离子敏感材料。

[0097] 电极室110基本上充满电解质溶液112。电解质溶液112可以包括能够将(离子敏感区116上的)电势传送到相应的电极114的任何溶液。电解质溶液112可以包括任何期望的离子类型或浓度。如下文所讨论的,可以选择电解质溶液112的离子类型或浓度以便实现离子计100的期望操作。

[0098] 电极114可以由任何适当的材料形成。在某些实施例中,如本领域中已知的那样,电极114可以由银/氯化银形成。然而,可预期其它材料且其在本说明书和权利要求的范围内。

[0099] 在某些实施例中,如所示,电极114基本上位于腔室110的中心轴上。然而,应理解的是,可预期其它布置且其在本说明书和权利要求的范围内。

[0100] 应理解的是,多个电极不必是相同的。相反,各电极单元108可以在多个方面不同。各电极单元108可以包括具有变化的离子响应速率/离子敏感度的各离子敏感区116。电极单元108可以填充具有不同性质(诸如例如不同的pH值)的电解质溶液112。这在下文中结合图4来讨论。

[0101] 图4示出根据本发明的实施例的四个电极单元108A~108D。在本实施例中,将四个电极单元108A~108D组织成两对。在第一电极对中,电极单元108A具有离子敏感度约为59

mV/pH的离子敏感区116A和约4 pH的电解质溶液,而电极单元108B具有离子敏感度约为59 mV/pH的离子敏感区116B和约7 pH的电解质溶液。这一对的两电解质溶液可以在离子类型和/或离子浓度方面不同,以便能够例如测量外部测试流体的pH。在第二电极对中,电极单元108C具有离子敏感度约为4 mV/pH的离子敏感区116C和约4 pH的电解质溶液,而电极单元108D具有离子敏感度约为4 mV/pH的离子敏感区116D和约7 pH的电解质溶液。这一对的两电解质溶液同样可以不同,以便能够单独地测量外部测试流体的pH。

[0102] 电极单元108A和108B因此具有类似的离子响应特性和不同的电解质。同样地,电极单元108C和108D具有类似的离子响应特性和不同的电解质。

[0103] 可以将电极单元108A和108B相互比较,以便针对外部测试流体进行第一离子确定,且可以将电极单元108C和108D相互比较,以便进行独立的第二离子确定。

[0104] 离子敏感区的59 mV/pH和4 mV/pH的值仅仅是说明性的而不具有限制性。对于离子敏感区,可以选择任何方式的离子特性。然而,有利的是两对电极单元具有不同的离子特性,以便可以在离子电压测量结果之间进行比较。应理解的是,两对电极单元之间的显著的响应差异将增大信噪比并将改善离子计100的测量能力。

[0105] 此外,提供具有尽可能接近零的离子响应的一对电极单元是有利的。为此,已经发现将59 mV/pH的离子敏感玻璃加热可以将其离子响应降低至低到单位数的离子响应值,诸如在本实施例中所示的4 mV/pH的离子玻璃。可预期其它离子响应值且其在本说明书和权利要求要求的范围内。

[0106] 结合图5示出并讨论正常操作中的这两个电极对的反应。结合图6~8示出并讨论异常操作中的这两个电极对的反应。应理解的是,本示例中给出的离子敏感区和电解质仅仅用于说明且不以任何方式具有限制性。

[0107] 虽然可以利用少于四个的电极/值测量外部测试流体的pH,但四个电极单元提供交互验证能力。对于单个外部测试流体,即使是未知离子浓度流体,四个电压测量结果应基本一致。将会容易地检测出单个异常值且可以对其进行适当的处理。

[0108] 四个电极单元108A~108D还提供相互进行交叉检查的能力。有利的是,在某些实施例中,计量电子装置102可以自动地补偿离子响应的斜率(参见图5)。此外,四个电极单元108A~108D可以提供使用寿命校准。如果四个电压测量结果中的三个基本一致,但有一个显著不同,则离子计100可以确定该不同的测量结果是不可靠的且可以选择忽视任何这样的测量结果。此外,可能的是,如果测量结果中的两个明显是错误的,则离子计100可以确定四个中的哪两个不能用于离子浓度测量结果。

[0109] 或者,可以将电极单元108A和108D配成对以便比较,如可以将电极单元108B和108C配成对那样。此外,在某些实施例中,可以比较两对(例如,对(108A~108B和108C~108D)或(108A~108D和108B~108C))。

[0110] 应注意的是,此图中的一对电极单元108A~108B将不会起到检测离子浓度的作用,因为这两个电极单元的离子敏感度是相同的(即,59 mV/pH对比59 mV/pH)。然而,可以将这一对电极单元108A和108B用于诊断目的。

[0111] 图5是根据本发明的实施例的电极单元特性的图表。横轴表示pH值而竖轴以毫伏(mV)为单位表示测量电压。图表的四个虚线表示四个电极单元108A~108D的离子响应特性。四个电极单元108A~108D中的至少一个被视为参考电极单元。参考电极必须具有不同

的离子敏感度,以便被用作参考电压响应(对于交互检查操作而言则不需要)。在此图表中,电极单元中的两个容纳第一电解质溶液,即约4 pH的电解质A,而另外两个电极单元容纳约7 pH的第二电解质溶液。电解质A可以具有四的pH水平(图表上的点A)而电解质B可以具有七的pH水平(点B)。在本示例中,容纳电解质A的两个电极单元具有约59 mV/pH和约4 mV/pH的pH敏感玻璃。这反映在针对两个电极的虚线的斜率中。容纳电解质B的两个电极单元同样地可以包括约59 mV/pH和约4 mV/pH的pH敏感玻璃。结果,对于特定的外部测试流体,每个电极将测量出不同的电势。可以使用这四个电势/电压测量结果来确定外部测试流体的离子浓度。

[0112] 通过点C的垂直线是一个离子浓度测量结果的示例。在本示例中,外部测试流体具有pH值6。因此,如果多电极离子探头106正常工作,则如近似地示出的那样,其将生成电压测量结果C1、C2、C3和C4。由于电解质B的pH水平为7,所以电压测量结果C1和C2将是负电压值(pH 6小于pH 7),而C3和C4电压测量结果将是正值(pH 6大于pH 4)。

[0113] 可以使这四个电压测量结果交叉相关以确保它们四个都具有预期值。例如,在本实施例中给定C1~C3,可以确定外部测试流体的pH水平为6。因此,假设相应的电极单元具有59 mV/pH的玻璃和4 pH的内部电解质,则存在2 pH的差,那么C4值应约为118 mV(其中 $2 \text{ pH} * 59 \text{ mV/pH} = 118 \text{ mV}$ )。如果C4测量结果不是约为118mV,则C4测量结果可能是错误的。

[0114] 图6示出其中单个电压测量结果错误的多电极离子探头输出示例。点C同样反映外部测试流体值6 pH。这里,C1测量结果是比预期大的负电压。如从图表中可以看到的那样,C1电压水平应反映7/59线和pH轴上的值6(即通过点C的垂直线)的交点。在本示例中,C1电压测量结果是明显比其应该是的值更小的负值。因此,在随后的离子浓度测量中可以记录、报告、和/或忽视C1测量结果。

[0115] 如果电压测量结果与预期值相差大于误差阈值或范围,则可以从离子浓度测量结果确定中排除错误的电压测量结果,或者可以以某种方式进行补偿或修正。这里,如果需要,离子浓度测量结果确定可以不考虑错误的C1电压测量结果。或者,可以对错误电压测量结果给予低权重,或者可以对其进行修改以便将测量结果置于误差阈值或范围内。可预期其它补偿或修正且其在本说明书和权利要求的范围内。

[0116] 图7示出其中两个电压测量结果错误的多电极离子探头输出示例。点C同样反映外部测试流体值6 pH。这里,C1和C2测量结果两者看起来都不准确。C1电压应对应于7/59虚线与C处的垂直线的交点。C2电压应对应于7/5虚线与C处的垂直线的交点。在对于外部测试流体而言(C3、C4)对指示pH 6、但C1和C2并不同样不一致的情况下,可以确定C1和C2都在产生错误的读数。然而,如果(C1、C2)电极对近似一致,则可能无法判断哪些电极是错误的。

[0117] 图8示出其中两个电压测量结果错误的另一多电极离子探头输出示例。点C同样反映外部测试流体值6 pH。这里,C1和C4测量结果两者看起来都不准确。在这种情况下,C2和C3测量结果看起来是准确的。同样,如果C1和C4偏离C2和C3测量结果,且C1和C4相互不同,则可以确定C1和C4测量结果是有问题的。

[0118] 图9示出根据本发明的实施例的多电极离子探头106的实施例。在本实施例中,多电极离子探头106包括至少四个电极单元108A~108D(为清楚起见,未标记离子敏感区116A~116D)。可以将电缆104(参见图2)连接到电极114/电极单元108中的每一个。电极单元108A~108D位于外壳120内,以便暴露离子敏感区116A~116D的至少一部分。离子敏感区

116A~116D可以包括离子敏感材料的穹状或突出部分,或者可以包括离子敏感材料的盘或板。可以将离子敏感区116A~116D接合或以其他方式附到外壳120。

[0119] 可以将离子敏感区116A~116D形成为电极室110A~110D的一部分。或者,外壳120可以包括将外壳120划分成腔室的内部分隔物123A~123D,其中,可以将离子敏感区108A~108D附到或形成到外壳120的适当区域中。虽然示出了四个腔室和因此的四个电极单元108A~108D,但应理解的是,可选地,在多电极离子探头106中可以包括其它数目的电极单元108。

[0120] 可以包括附加组件,诸如从外壳120伸出并保护电极单元108的一个或多个突出部(未示出)。多电极离子探头106还可以包括诸如接地电极或接地区(未示出)和/或在外壳120中或外壳120的内表面或外表面上形成的屏蔽部分的特征。例如,外壳120的至少一部分可包括金属屏蔽。

[0121] 图10示出根据本发明的实施例的多电极离子探头106的实施例。在本实施例中,多电极离子探头106包括被保持在外壳120内的单独的多个电极单元108。电缆104可以被连接到电极114/电极单元108中的每一个。多电极离子探头106还可以包括接地电极123。每个电极单元108包括相应的离子敏感区116和电极114(未示出)。

[0122] 外壳120可以包括任何形式的材料且可以形成为任何适当的形状。在某些实施例中,多电极单元108被接合或以其他方式附到外壳120中。或者,所述多个电极单元108可以通过摩擦配合被保持或者可以以某种方式被限制在外壳120内。

[0123] 图11示出根据本发明的实施例的多电极离子探头106的实施例。在本实施例中,多电极离子探头106包括两个双电极单元119A和119B。每个双电极单元119包括两个电解质溶液(112A、112B)或(112C、112D)、两个离子敏感区(116A、116B)或(116C、116D)、以及两个电极(114A、114B)或(114C、114D)。因此,如前文所讨论的,双电极单元119A和119B中的两个提供电极单元108A~108D中的四个。

[0124] 图12示出根据本发明的实施例的多电极离子探头106的实施例。在本实施例中,多电极离子探头106包括两个双电极单元129A和129B。每个双电极单元129包括外壳130和130B,外壳130和130B包括两个离子敏感区(116A、116B)或(116C、116D),每个双电极单元129还包括有效电极114A和114C及参考电极114B和114D(未示出,位于邻近离子敏感区116B或116D的外壳130A或130B内部)。

[0125] 两个离子敏感区(116A、116B)或(116C、116D)可以包括在相应外壳130A或130B的末端上的第一离子敏感区116A或116C和位于外壳130A或130B的侧面上的第二离子敏感区116B或116D。从图中可以看出,在本实施例中离子敏感区不局限于相应电极单元129A和129B的末端。

[0126] 图13A~13B示出根据本发明的实施例的多电极离子探头106的实施例。在本实施例中,外壳120包括将外壳120的内部划分成四个腔室并因此划分成四个电极单元108A~108D的分隔物124A~124D。离子敏感区116A~116D(出于明了的目的未标记)可以包括离子敏感材料的穹状或突出部分,如前文所讨论的那样,且可以形成泡末端128。内部分隔物124~127可以一直延伸至泡末端128且可以被熔合至泡末端128,以便在外壳120内形成四个独立电极室。可以将电缆104(参见图2)连接到每个电极单元108内的电极114A~114D。

[0127] 所示实施例中,电极单元中的两个包括例如pH=4的溶液及玻璃类型A和玻璃类型

B。其它两个电极单元包括pH=7的溶液及玻璃类型A和玻璃类型B。应理解的是,玻璃类型可以具有不同的离子敏感度。可以采用其它离子类型和浓度,且以上数字仅仅是出于说明性的目的而给出的。

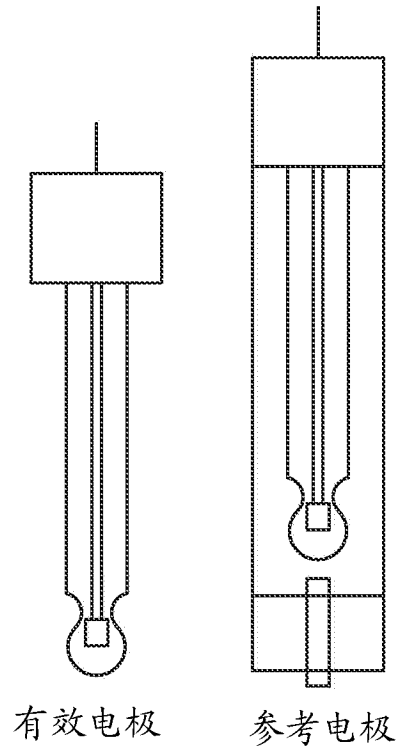


图 1 (现有技术)

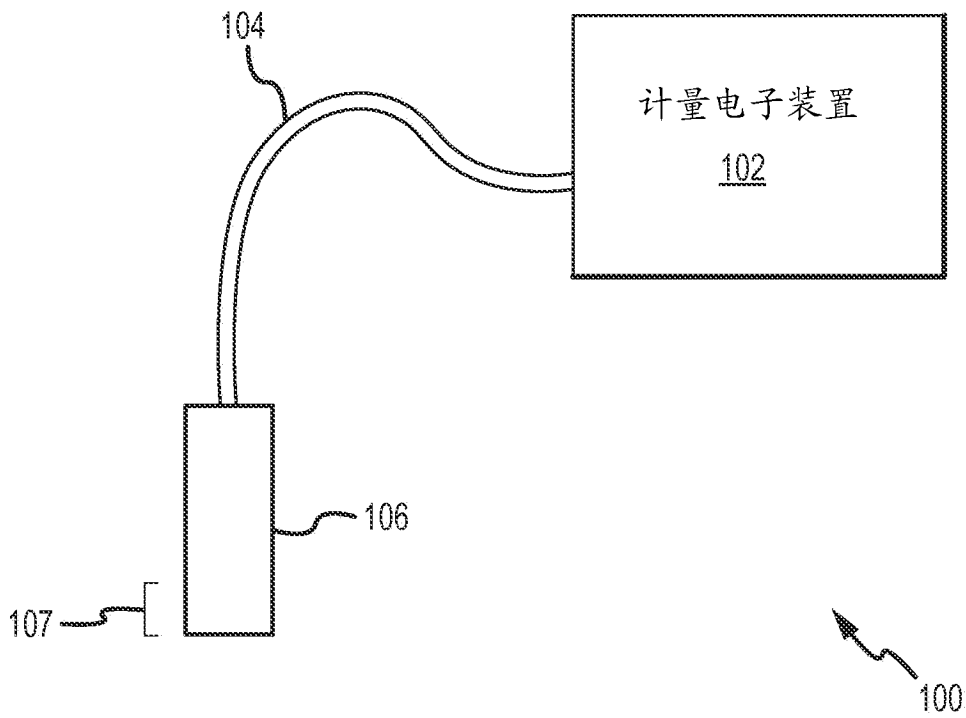


图 2

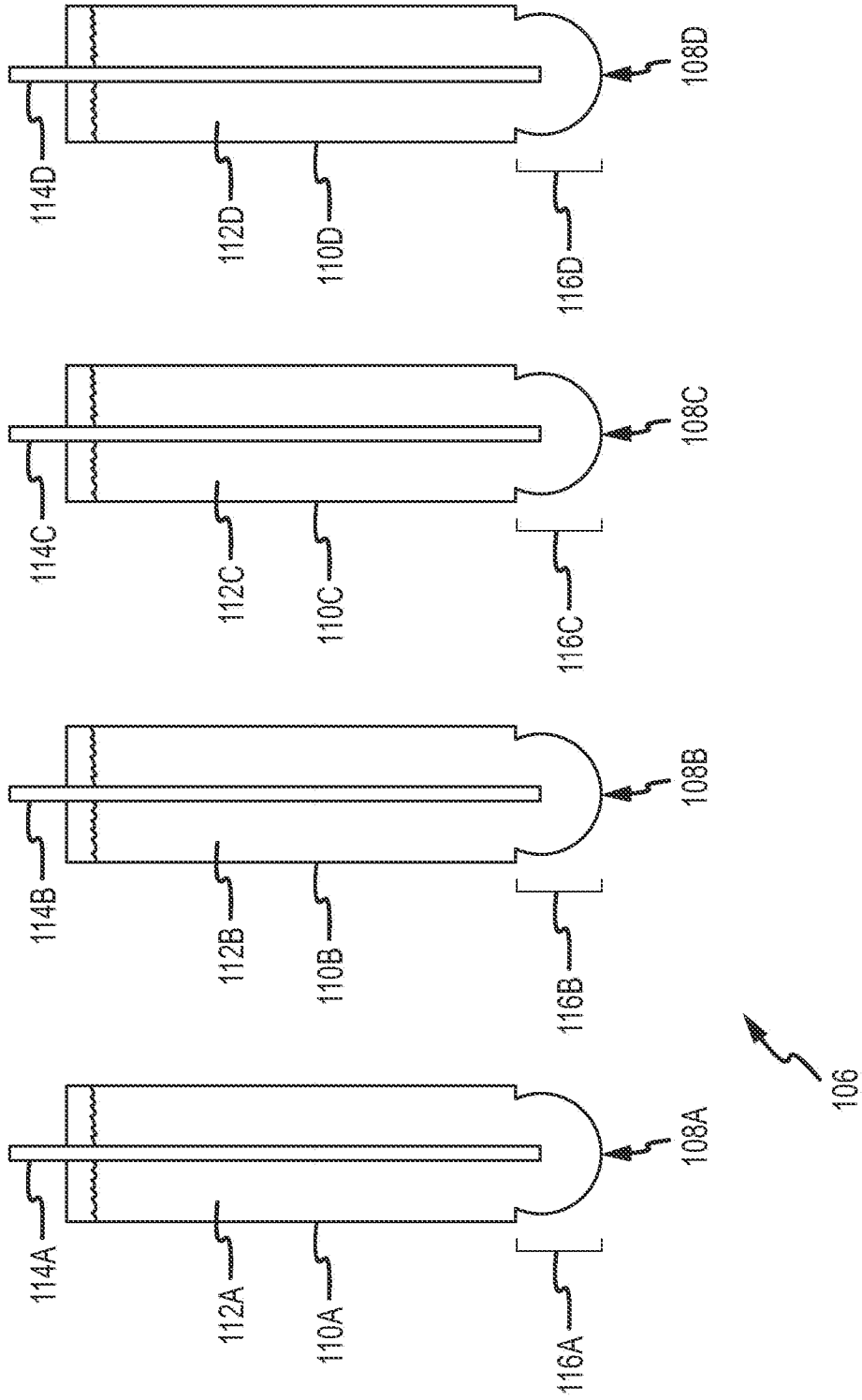


图 3

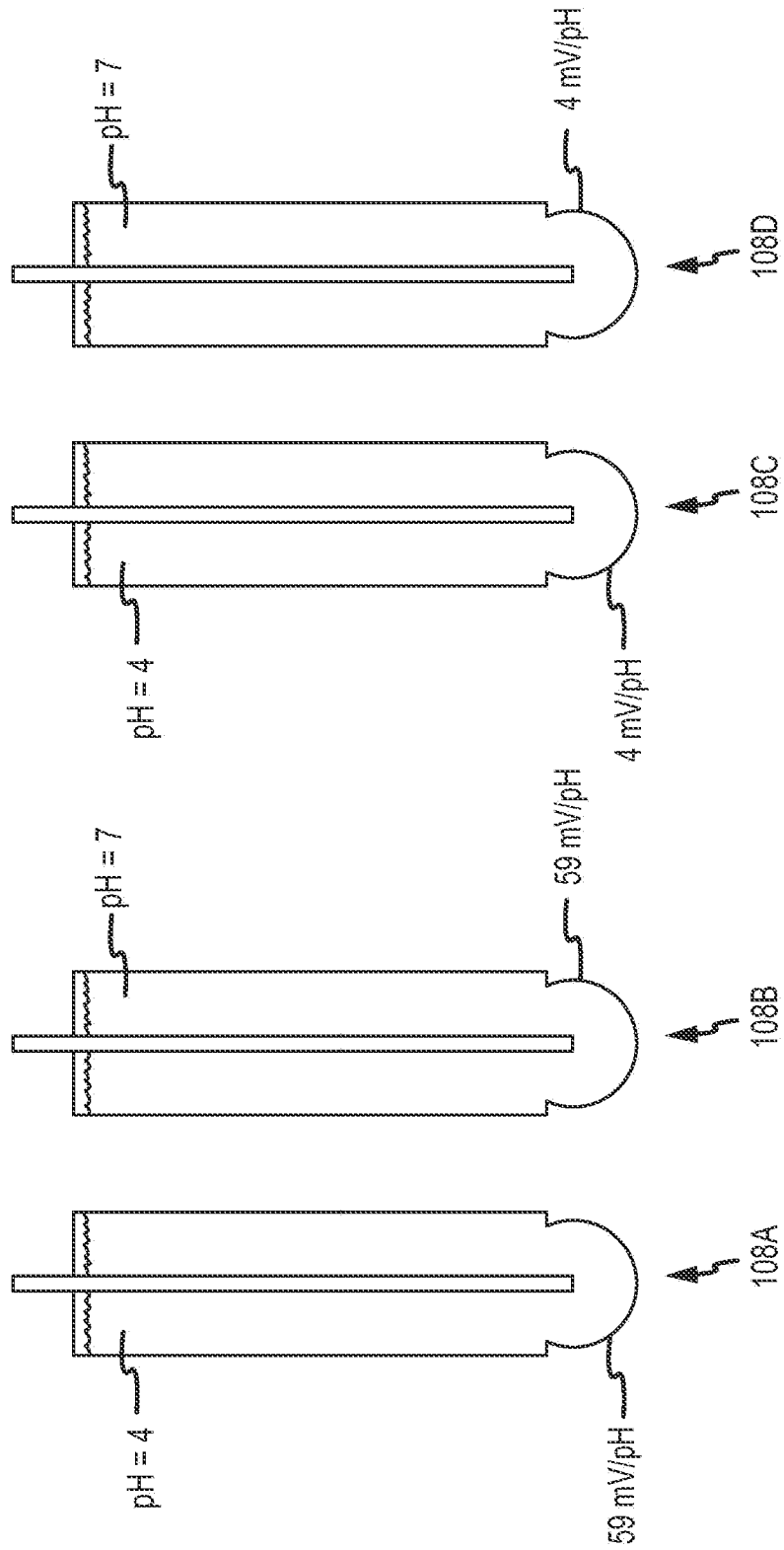


图 4



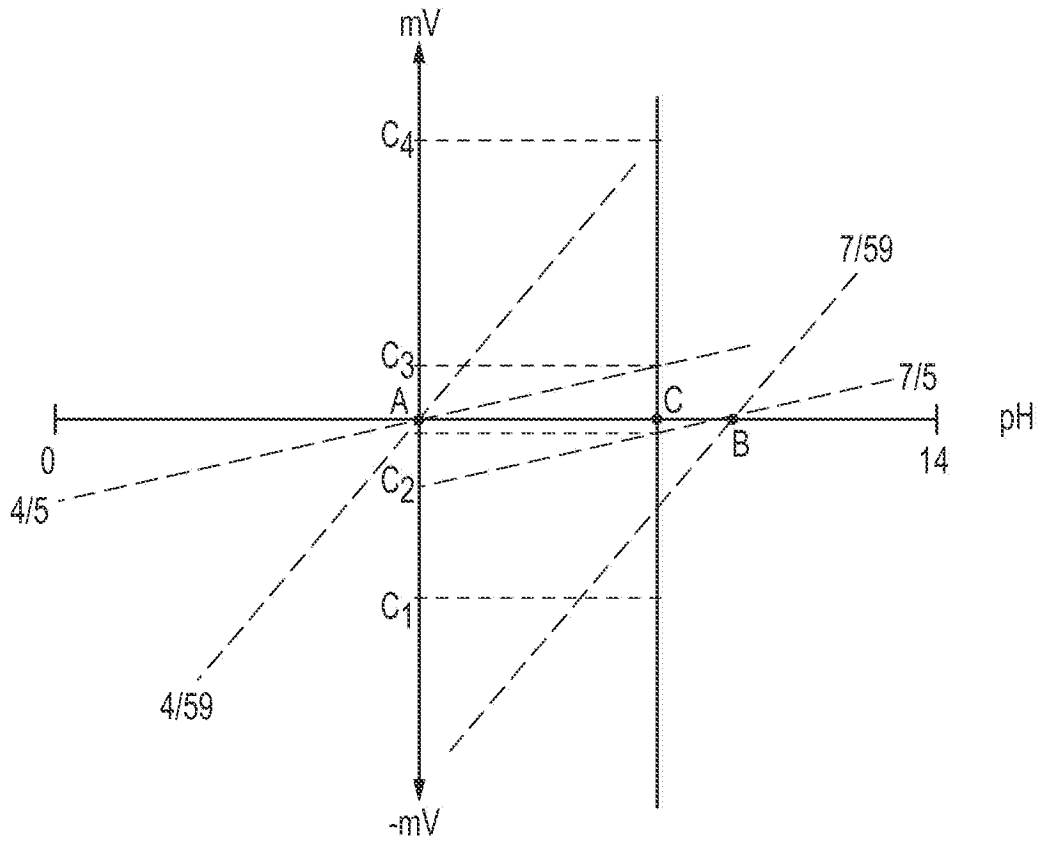


图 6

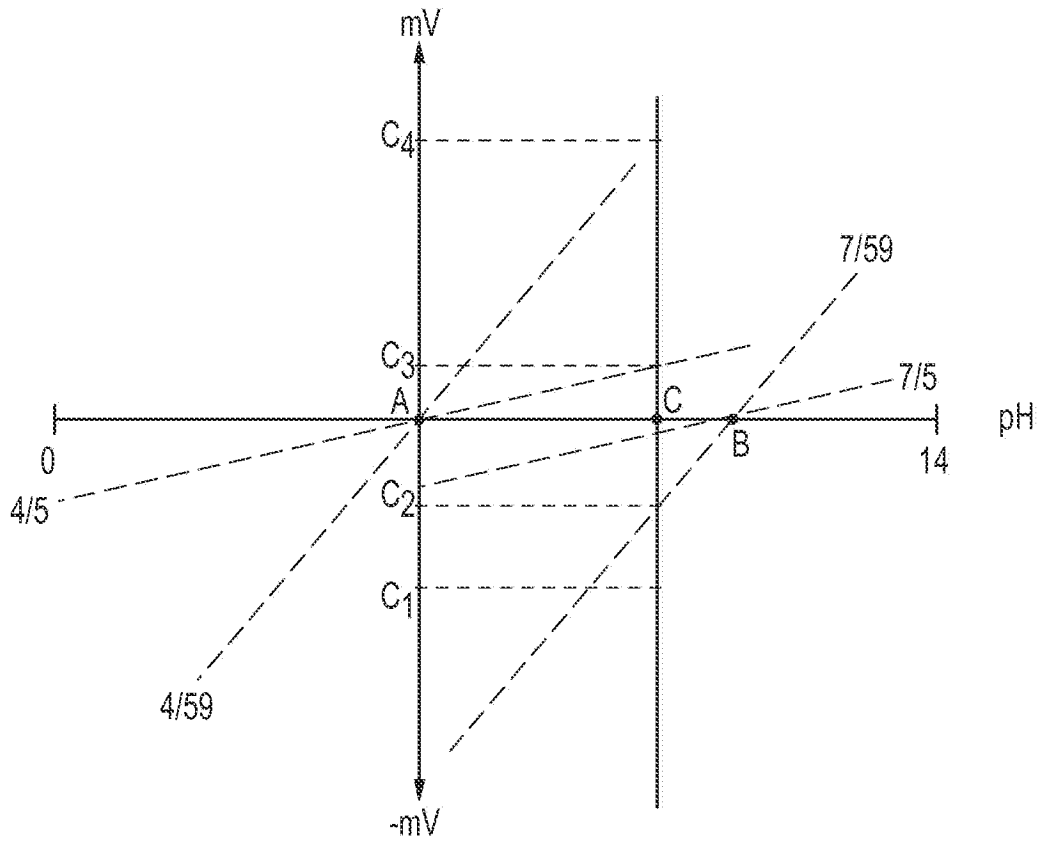


图 7

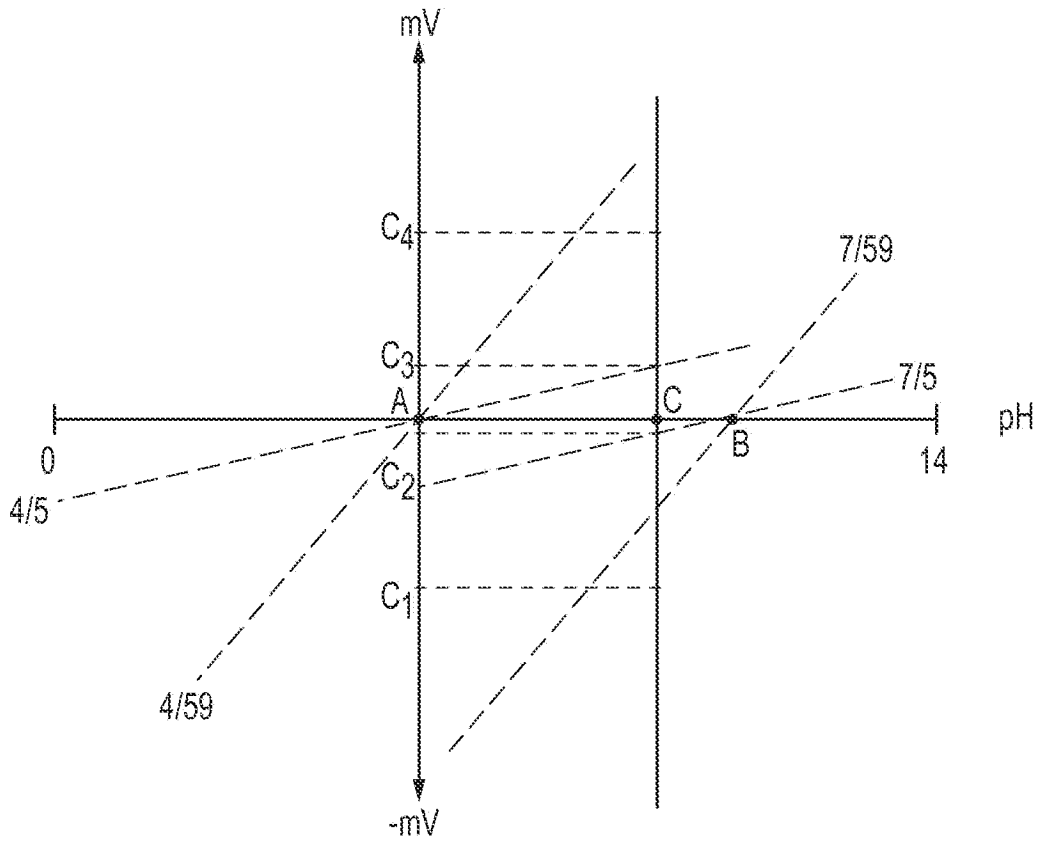


图 8

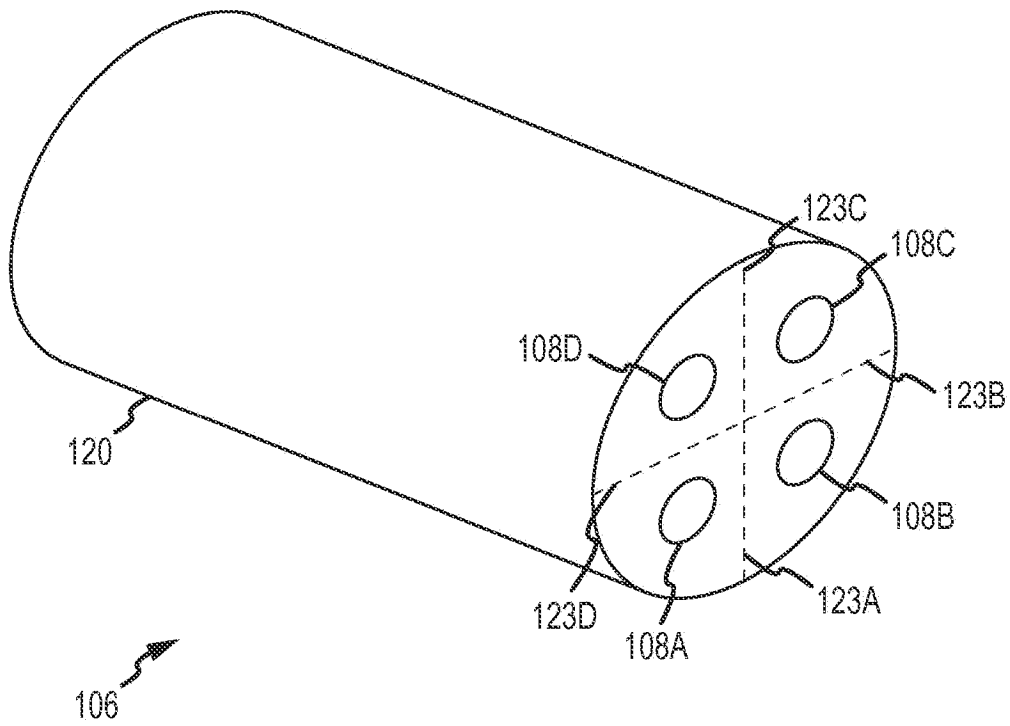


图 9

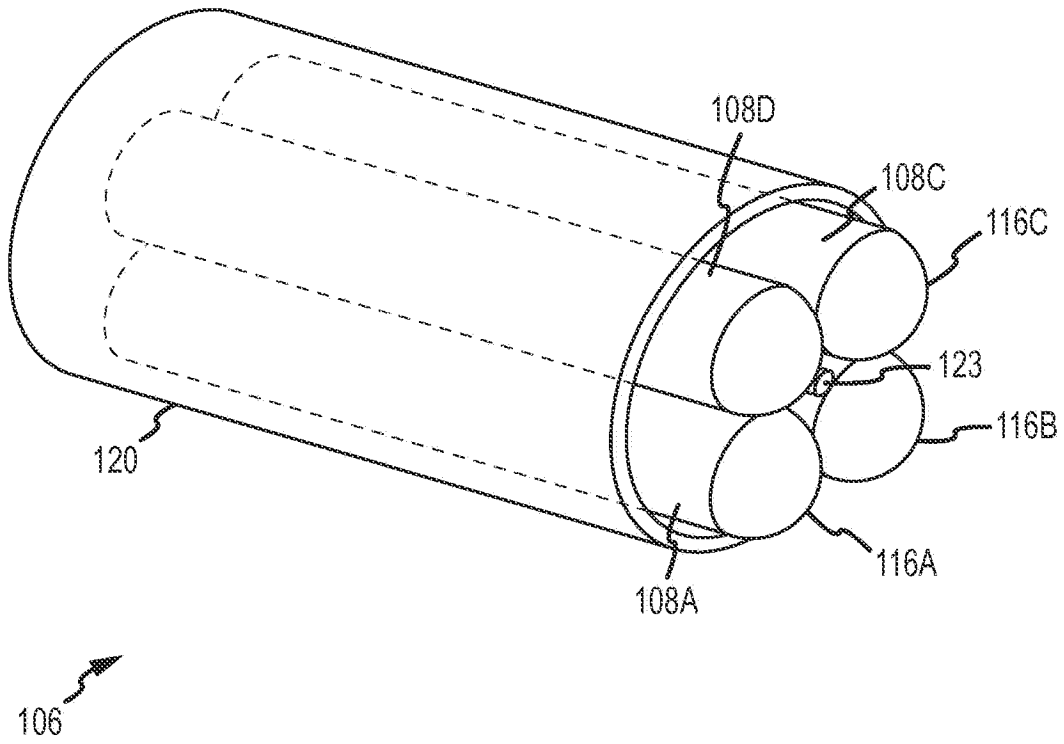


图 10

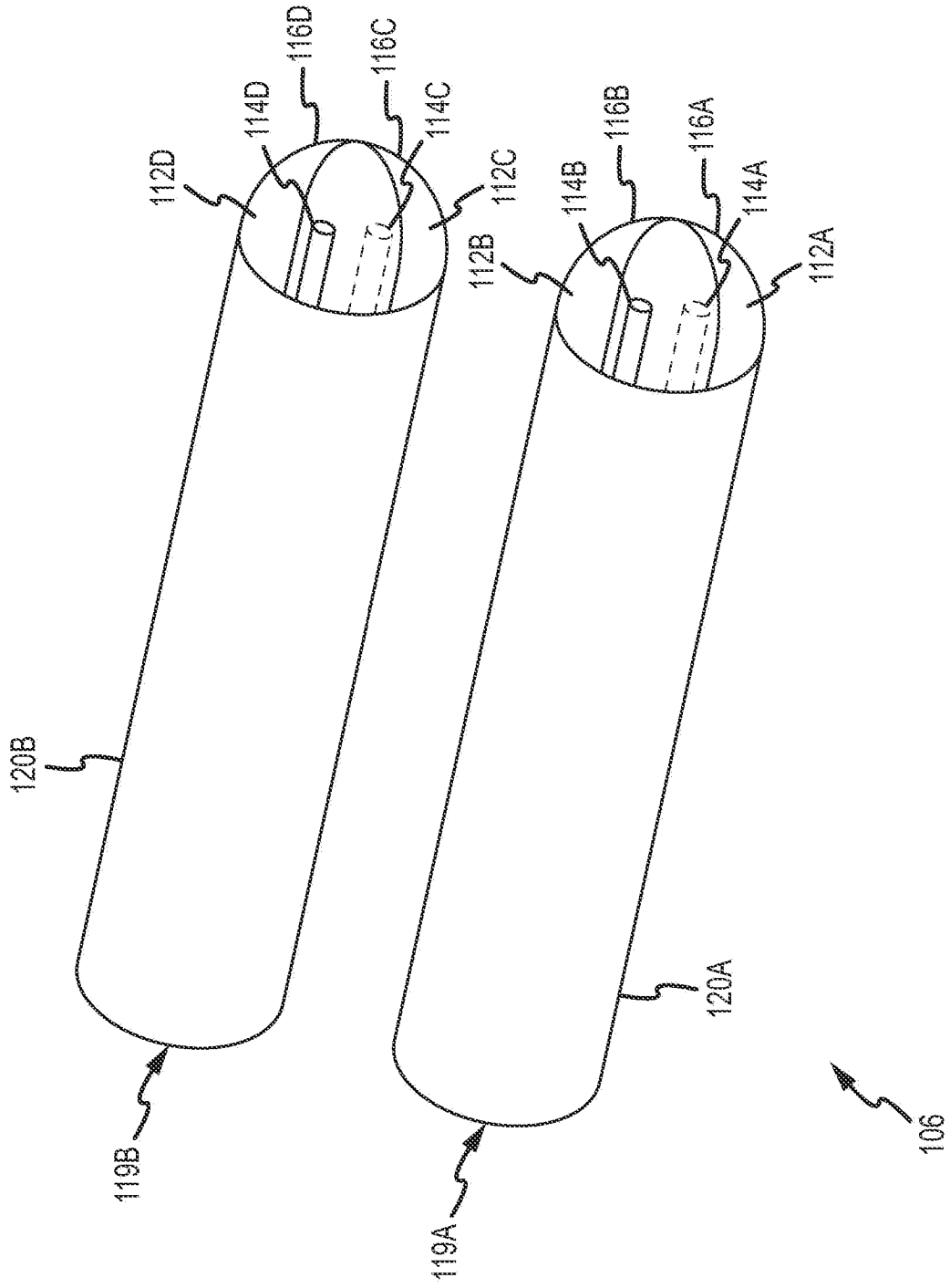


图 11

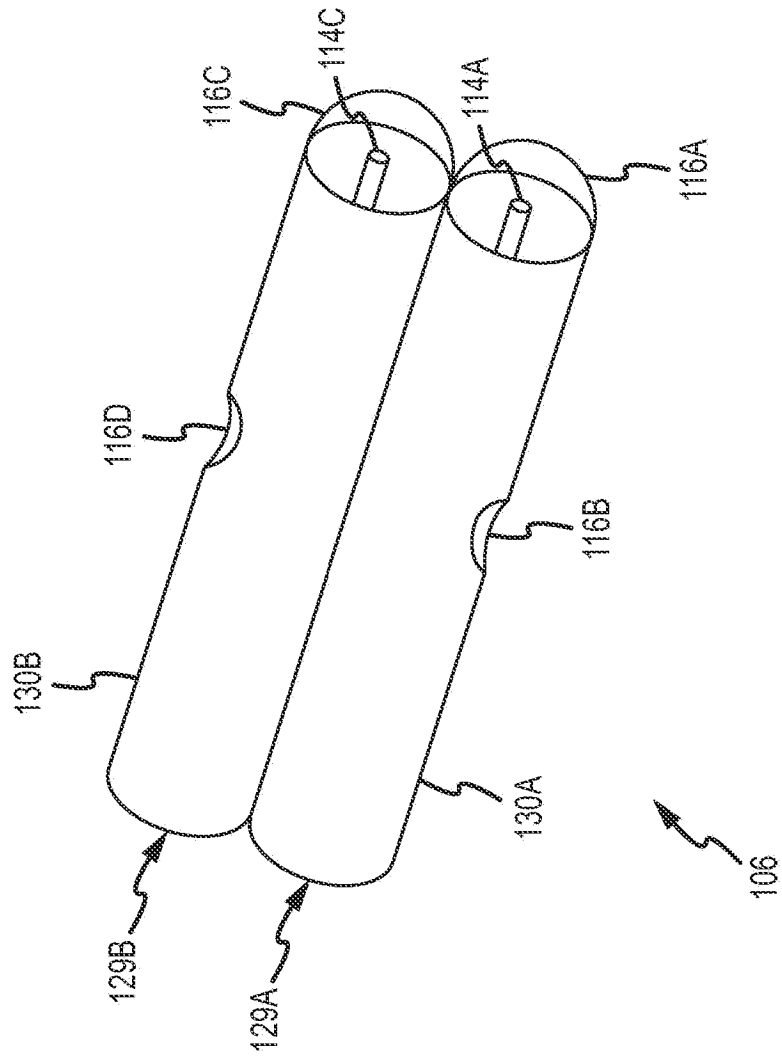


图 12

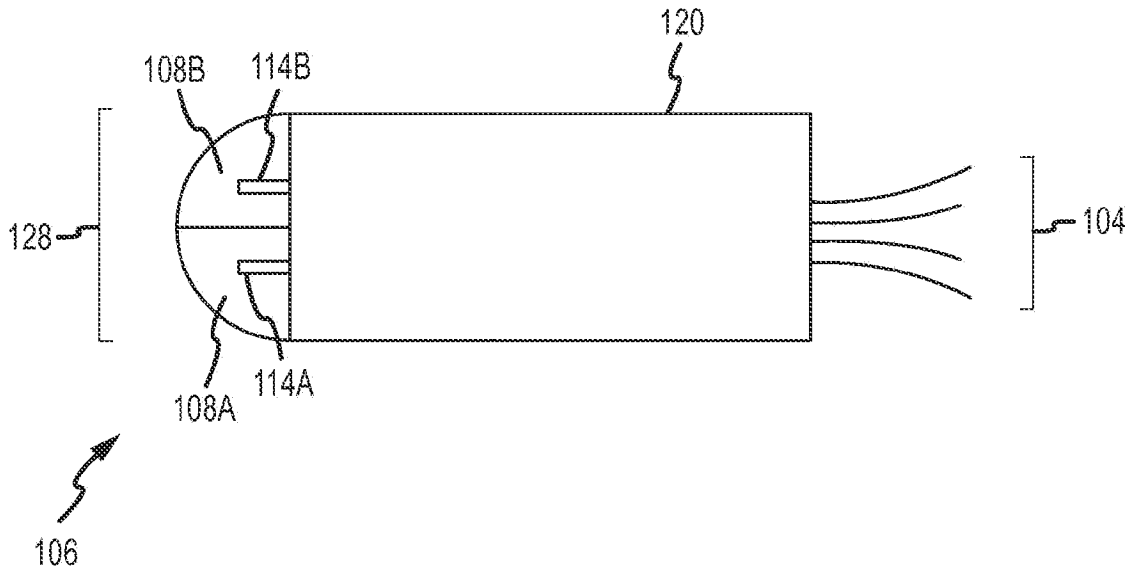


图 13A

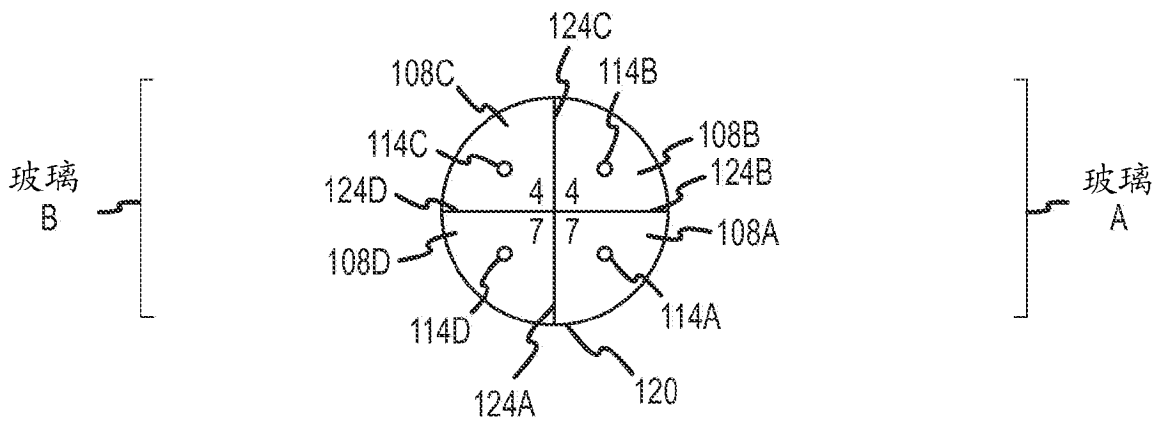


图 13B