



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8601375**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 Inrichting voor het aangeven van het eindpunt van een titratie.
- ⑤1 Int.Cl⁴: G01N 31/16, G01N 27/28.
- ⑦1 Aanvrager: Slovenska vysoka skola technika te Bratislava, Tsjechoslowakije.
- ⑦4 Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
5612 HB Eindhoven.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8601375.
- ②2 Ingediend 29 mei 1986.
- ③2 Voorrang vanaf 31 mei 1985, 31 mei 1985.
- ③3 Land van voorrang: Tsjechoslowakije (CS).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 3907/85 , 3908/85 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 december 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Inrichting voor het aangeven van het eindpunt van een titratie.

- 5 De uitvinding heeft betrekking op een inrichting voor het aangeven van het eindpunt van een titratie bestaande uit een houder voor het uitvoeren van de titratie en een potentiostaat waaraan een weergeefstelsysteem is aangesloten met drie elektroden.
- 10 Het bepalen van het eindpunt van een titratie geeft een van de belangrijkste problemen bij het uitvoeren van een analyse door titratie van sporenelementen. Van de betreffende methode voor het aangeven hangt in hoge mate de nauwkeurigheid, juistheid en de grens van de concentratie af en de mogelijkheid om de titratie uit te voeren. Van het potentiometrisch aangeven met gepolariseerde elektroden en het amperimetric
- 15 metrisch aangeven met een of twee aanwijselectroden, behoort het elektrochemische aanwijsprocédé tot de meest gevoelige. Zodoende worden van de titratie-apparaten meestal potentiometrische en amperimetrische bepalingselementen toegepast. Zij maken een titratie mogelijk tot een titratieniveau van 10^{-5} tot 10^{-6} mol/l en alleen in heel bijzondere gevallen is
- 20 het gelukt een titratie tot een titratieniveau van 10^{-7} mol/l te bereiken (bijvoorbeeld Cool, Reily, Furman; Anal. Chem. 23 1951, Ostergong e.a.: Anal. Chem. 46 1974 en 50 1978, respectievelijk een niveau van 5×10^{-8} mol/l, bijvoorbeeld Champion, Marinenko en Taylor: Anal. Chem. 42 1970) en wel onder toepassing van een schakeling met een elektrometrische
- 25 aantoning. Bij alle tot nu toe bekende opstellingen met een elektrometrische weergave is de beperkende faktor de geringe hoogte van het stroomsignaal bij een laag concentratieniveau van het onderzochte materiaal, een ongunstige verhouding signaal/ruis en signaal/stroom van de eigen ruis, waarvan in het bijzonder de capaciteitsstroom de gevoeligheid van het
- 30 aangeven en de concentratiegrens van de mogelijkheid tot titratie begrenst.

- Een verhoging van de gevoeligheid voor het weergeven van het eindpunt van de titratie en een verlaging van de concentratiegrens van de gevoeligheid van de titratie, maakt de inrichting volgens de uitvinding mogelijk, waarvan het wezen hierop berust, dat een weergeefelektrode is
- 35 aangesloten aan de signaaltoevoer van een schakelaar, waarvan de afvoer geschakeld is aan de signaaltoevoer van een monstervat, waarvan de afvoer is aangesloten aan een meetapparaat, waarbij de besturingstoevoer van het

8801375

monsterapparaat is geschakeld aan een tijdschakelaar. Tussen de afvoer van de schakelaar en de toevoer van het signaal van het monstervat kan een integrator zijn tussengeschakeld, waarvan de besturingstoevoer is aangesloten aan de tijdschakelaar.

5 De inrichting volgens de uitvinding wordt dan ook hierdoor gekenmerkt, dat de weergeeifelektrode (5) van het weergeefstelsel is aangesloten aan de toevoer van het signaal, verbonden is met een schakelaar (6) waarvan de afvoer is verbonden met de signaaltoevoer van een monstervat (7) waarvan de afvoer is verbonden met een meetinstrument (8)
10 waarbij de besturingstoevoer van de schakelaar (6) en het monstervat (7) zijn aangesloten aan een tijdschakelaar (9).

De voordelen van deze opstelling berusten hierop dat voor het weergeven van het eindpunt van de titratie een stroomreactie wordt benut, eventueel een tijdintegraal van de stroomreactie van de weergeeifelektrode, die door spanningsimpulzen is gepolariseerd, waarvan de
15 amplitude door een gekozen afgedwongen potentiaal is bepaald. Het weergeefsignaal is aanzienlijk hoger dan bij de tot nu toe bekende amperimetrische werkwijze en de ruis wordt in hoge mate onderdrukt, hetgeen een verhoging van de gevoeligheid en van de nauwkeurigheid van de
20 weergave mogelijk maakt. Het eindpunt van de titratie kan als verandering van de polarisatie van het aangiftesignaal worden weergegeven. De genoemde voordelen maken het mogelijk de nauwkeurigheid van de weergave buitengewoon te verhogen en de concentratiegrenzen van de mogelijkheid tot titratie tot op een niveau van 10^{-10} mol/l te doen dalen. In het geval
25 van een coulometrische titratie heeft de toepassing van de gekozen inrichting voor het weergeven van het eindpunt van de titratie een verder voordeel omdat deze tijdens het verloop van de titratie een beïnvloeding door het weergeefstelsel kan onderdrukken.

Een ander voordeel is de omstandigheid dat het afvoersignaal direct afhangt van de concentratieverhoudingen in de nabijheid van de weergeeifelektrode, waardoor het mogelijk wordt dat deze weergeefinrichting als zeer gevoelige elektrochemische detector, bijvoorbeeld bij vloeistofchromatografie en dergelijke kan worden toegepast.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de
35 volgende beschrijving waarbij is verwezen naar de bijgevoegde tekening, waarin:

fig. 1 een weergave van de schakeling is waarbij een directe meting plaatsheeft van de stroomreactie van de weergeeifelektrode en

8601375

fig. 2 een opstelling van een schakeling is met een ingeschakelde integrator.

Volgens fig. 1 is een titratievat 1 verbonden met een systeem van drie elektroden bestaande uit een hulpelektrode 3, een vergelijkende elektrode 4 en een weergeefelektrode 5, welk systeem is aangesloten aan een potentiostaat 2. Een in opeenvolging met de weergeefelektrode 5 geschakelde schakelaar 6 wordt periodiek met behulp van een tijdschakelaar 9 gesloten en onderbroken. De weergeefelektrode 5 wordt daarbij gepolariseerd door spanningsimpulzen, waarvan de amplitude door een potentiaal is gegeven, die tijdens het sluiten van de schakelaar en door de direkte potentiaal van het evenwicht van de weergeefelektrode tijdens het onderbreken van de schakelaar 6 potentiostatisch opgedwongen werd. De direkte grootte van de stroomreactie van de weergeefelektrode 5 wordt op een geschikt ogenblik door het monstervat 7 en door de meetinrichting 8 gemeten. De grootte en de polariteit van het weergeefesignaal hangt af van de grootte van het afgedwongen signaal, van de tijd, tijdens welke het monstervat werkzaam is en van de waarde van de op een bepaald ogenblik heersende potentiaal van het evenwicht van de weergeefelektrode 5 bij een bepaalde titratietrap respectievelijk van de bepaalde concentratie van de elektro-actieve componenten. Bij de opstelling van de schakeling volgens fig. 2 is tussen de schakelaar 6 en het monstervat 7 een door een tijdschakelaar 9 gestuurde integrator 10 ingesteld. De stroomreactie van de weergeefelektrode 5 op de polarisatie-impuls wordt geïntegreerd op de integrator 10, bijvoorbeeld tijdens het sluiten van de schakelaar 6 of tijdens meerdere sluitingen van schakelaar 7 en het afvoersignaal uit de integrator 10 wordt met behulp van het monstervat 7 en de meetinrichting 8 gemeten. In het verdere verloop wordt integrator 10 op nul ingesteld en wordt voor een verdere meetcyclus geprepareerd.

Een voordeel van de opstelling van de schakeling volgens fig. 2 berust op een betere onderdrukking van de ruis en op een verhoging van de grootte van het weergeefesignaal ten opzichte van de in fig. 1 weergegeven opstelling van de schakeling.

Als toepassingsvoorbeeld van de opstelling van de schakeling volgens de uitvinding kan een coulometrische titratie van een oplossing van kaliumdichromaat door een coulometrisch verkregen ijzeroxide worden weergegeven. Daartoe werd een platina-elektrode toegepast,

8601375

de afgedwongen potentiaal bedroeg 0,75 V tegen een elektrode van 1 mol AgCl. Voor een concentratiegebied van $1,7 \times 10^{-6}$ tot 3×10^{-9} mol/l werd een nauwkeurigheid bereikt die door de relatieve maatgevende afwijking 1,2 tot 7% bedroeg. Er werd een concentratiegrens van de mogelijkheid tot titratie bereikt van 8×10^{-10} mol/l, hetgeen overeenkomt met een materiaalhoe-
5 veelheid van 6×10^{-11} mol in een volume van 80 ml van de titratie-oplos-
sing.

De uitvinding kan bij alle mogelijke manieren van massa-analytische en coulormetrische titratie-analysen worden toegepast, vooral
10 bij lage en zeer lage concentraties, hetgeen algemeen is in het gebied van de sporenanalysen, bij controles op laboratoriumschaal van de kwaliteit en van goederen in de levensmiddelen, chemische en farmaceutische industrie en bij de controle van luchtverontreiniging. De opstelling kan verder ook worden toegepast als zeer gevoelige elektrochemische bepalingsinrichting
15 bij analytische scheidingsbewerkingen.

Samengevat kan worden gesteld dat de uitvinding betrekking heeft op een inrichting voor het weergeven van de titratiecurve bij de massa-analytische en coulormetrische titratie-analysen, waarbij een weer-
geefelektrode aan de signaaltoevoer van een schakelaar is verbonden, waar-
20 van de afvoer is verbonden met de signaaltoevoer van een monstervat, waar-
van de uitvoer is verbonden met een meetinrichting, waarbij de besturings-
toevoer van de schakelaar en van het monstervat zijn geschakeld aan een tijdschakelaar.

8601375

CONCLUSIES

1. Inrichting voor het aangeven van een eindpunt van
titratie bestaande uit een houder voor het uitvoeren van de titratie en
5 een potentiostaat waarvan een weergeefstelsysteem is aangesloten met drie
elektroden, met het kenmerk, dat de weergeefelektrode (5) van het weer-
geefstelsysteem is aangesloten aan de toevoer van het signaal, verbonden is
met een schakelaar (6), waarvan de afvoer is verbonden met de signaal-
toevoer van een monstervat (7) waarvan de afvoer is verbonden met een
10 meetinstrument (8) waarbij de besturingstoevoer van de schakelaar (6) en
het monstervat (7) zijn aangesloten aan een tijdschakelaar (9).

2. Inrichting volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
tussen de afvoer van de schakelaar (6) en de toevoer van het signaal van
het monstervat (7) een integrator (10) is geschakeld waarvan de bestu-
15 ringstoevoer is aangesloten aan de tijdschakelaar (9).

Eindhoven, mei 1986

8601375

88001375

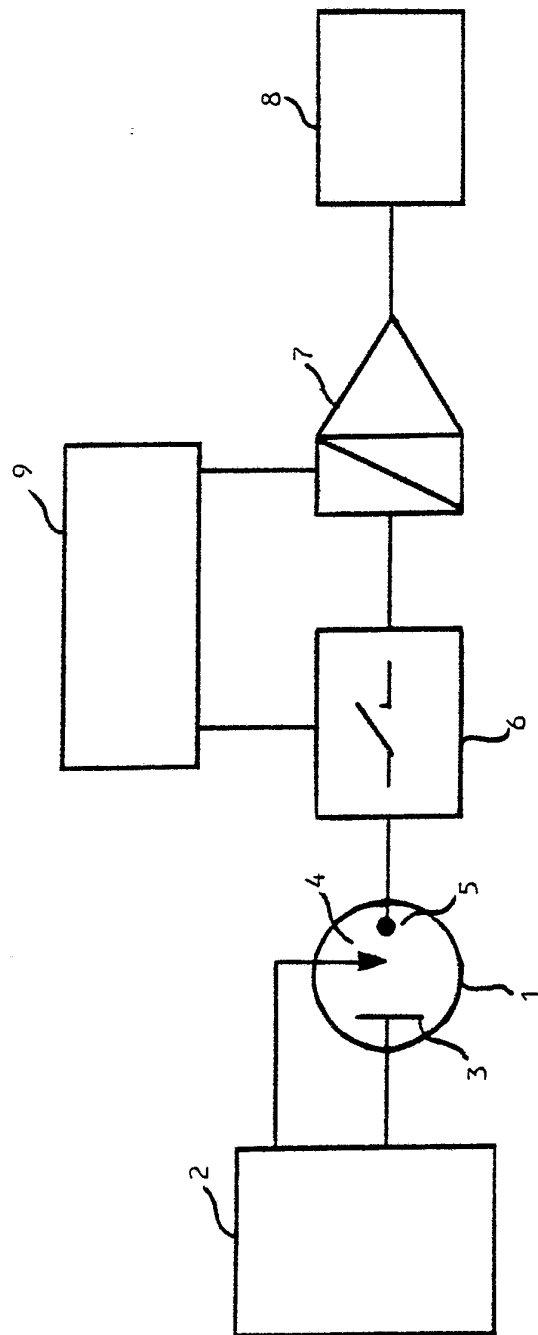


FIG. 1

8601375

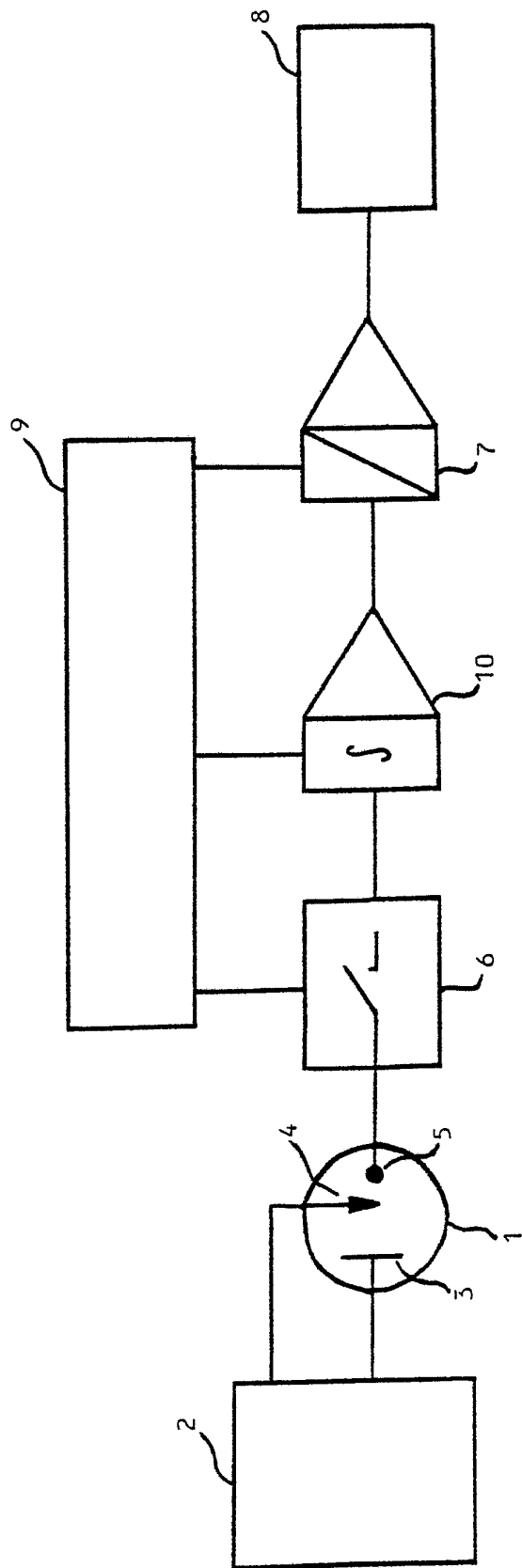


FIG. 2