

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

236777
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 18 03 82
(21) (PV 1844-82)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 26 03 81
(758/81) Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 17 09 84

(45) Vydáno 15 02 87

(51) Int. Cl.³
G 01 N 27/00

(72)
Autor vynálezu

DARÓCZY JÁNOS ing., ERDÉLYI JÁNOS ing., HAVAS JENŐ ing.,
KECSKÉS LAJOS ing., MÜLLER HENRIK ing., BUDAPEŠT (MLR)

(73)
Majitel patentu

RADELKIS ELEKTROKÉMIAI MŰSZERGYÁRTÓ SZÖVETKEZET
BUDAPEŠT (MLR)

(54) Způsob elektroanalytického měření s kompenzací chyb a zařízení pro provádění tohoto způsobu

1

Vynález se týká elektroanalytického způsobu měření s kompenzací chyb pomocí měřicího řetězce obsahujícího čidla a referenční elektrody, u něhož se měření provádí opakovaně.

Vynález se dále týká zařízení pro provádění tohoto elektroanalytického způsobu měření obsahujícího měrný článek a k němu připojenou elektronickou jednotku pro zpracování signálu a u něhož v měrném článku jsou uspořádány alespoň jedno čidlo a alespoň jedna referenční elektroda vytvářející měřicí řetězec.

Je známo, že měřicí řetězec pro elektrochemická měření sestává z několika jednotek — z čidla nebo z čidel a z referenční elektrody nebo referenčních elektrod. Měrný signál na odpovídajících výstupech měřicího řetězce je výslednicí více proudů nebo napětí (obecně algebraický součet). Velikost výsledného měrného signálu není tedy určena pouze elektrochemickým působením měřicího elementu, ale všech částí měřicího řetězce, které mají na velikost měřené veličiny vliv. Z toho vyplývá, že když v konvenčním měrném článku libovolného elementu měřicího řetězce nastane nežádoucí změna, například z důvodů tepelných nebo stárnutí, to jest vznikne rušení, lze toto rušení poznat na změně měřených parametrů,

2

to znamená na změně měrného signálu, například na zvýšení nebo snížení koncentrace vzorku.

To je příčina, proč u běžných měřicích metod, jako jsou kalibrace, standardizace, nastavení konstantní koncentrace iontů, programování strmosti, není snaha určit velikost chybových signálů vzniklých působením uvedených rušení. Všechny dosud známé metody se zakládají výlučně na srovnání vzorku s jedním nebo více fluidy známého složení (standardní roztoky nebo plyny) s odpovídajícími elektrochemickými parametry. To znamená, že před měřením muselo být vždy sladěno elektrochemické chování měřicího přístroje a měrného článku pomocí odpovídajícího ovládacího orgánu. Tato část postupu se nazývala přizpůsobování.

Vzhledem k nekontrolovatelné nesystematičnosti rušení závisí přesnost měření zdánlivě na tom, jak často se přizpůsobování provádí. U přesných měření, alespoň kvůli kontrole, bylo vždy nutné provést přizpůsobení, ať už v jakékoliv formě. Uvážíme-li čas potřebný k čištění měrného článku, znamená to, že celková doba analýzy při použití dvou standardních fluid byla téměř pětkrát delší, než-li doba vlastního měření. Ačkoliv lze při použití tak zvaného jednodobového přizpůsobení, které je v elektroanalýze široce

rozšířeno, zkrátit tuto dobu přibližně na polovinu, zůstává zde neodstranitelná chyba způsobená změnou strmosti odezvy měřeného článku v průběhu měření.

Časté provádění přízpůsobování bylo nutné nejen pro případné kolísání elektrochemických parametrů měrného článku. Toto časté přízpůsobování bylo nutné také z důvodu dlouhodobé časové stability měřicího přístroje.

Z toho, co bylo výše uvedeno, je zřejmé, že celková doba přesných měření je vzhledem k nutným přízpůsobovacím operacím v průběhu měření velmi dlouhá. Kontinuální a přitom dostatečně přesná měření byla doposud nemožná, protože konstrukce konvenčních měřicích jednotek neumožňovala určit chybu měření v průběhu vlastního měření a přízpůsobení během měření bylo nemožné.

Tyto nevýhody jsou odstraněny u způsobu elektroanalytického měření podle vynálezu, jehož podstatou je, že se část měřicího řetězce zkratuje po dobu opakovaného měření a hodnoty získané při obou měřeních se spolu srovnají a na základě tohoto srovnání se vytváří na nezkratované části měřicího řetězce měrný signál kompenzovaný na chyby.

U vynálezu zařízení pro provádění tohoto způsobu je podstatou, že měrný článek obsahuje alespoň jeden člen pro galvanické zkratování alespoň jedné části měřicího řetězce, s výhodou první kapalinový spínač.

Další podstatou vynálezu je, že měrný článek obsahuje integrovaný snímač.

Ještě další podstatou vynálezu je, že člen pro galvanické zkratování, tvořený prvním kapalinovým spínačem a druhým kapalinovým spínačem, má vnitřní elektrolyt stejného složení jako první standardový roztok referenční elektrody vzorkové strany a druhý standardový roztok druhé referenční elektrody standardové strany, popřípadě měřený vzorek.

Výhodou vynálezu je, že je možno ve zkratovaném stavu části měřicího řetězce získat měrné signály charakterizující elektrochemické chování nezkratovaných částí měrného článku, získat informaci, z níž lze usuzovat na změnu parametrů v průběhu měření, čímž je umožněno odstranit rušivé účinky plynoucí z uvedených změn. Zařízení podle vynálezu umožňuje kompenzaci poruch v chemickém chování. Obsahuje-li zařízení také integrovaný snímač, lze kompenzovat i rušivé účinky dalších elektrochemických parametrů, například nesouměrného potenciálu a strmosti odezvy. Při stejnosti elektrolytů jsou odstraněny i rušivé vlivy difúzních potenciálů.

Příklady prováděné způsobu elektrolytického měření a provedení zařízení k jeho provádění podle vynálezu jsou dále popsány za pomoci výkresů, na nichž znázorňuje obr. 1 jednoduchý pH-metr s kompenzací chyb, opatřený měrným článkem s kapali-

novým spínačem, obr. 2 automatický přístroj na měření koncentrace sodíkových iontů s automatickou kompenzací chyb se dvěma kapalinovými spínači a obr. 3 zjednodušené elektrické schéma měrného článku automatického přístroje na měření koncentrace sodíkových iontů, obsahující dva kapalinové spínače.

Jak je zřejmé z obr. 1, je měrný článek 1 připojen k elektronické jednotce 2 pro zpracování signálu. V měrném článku 1 je měřený vzorek 15 ve styku s čidlem 3 vzorkové strany a referenční elektrodou 4 vzorkové strany. Měřicí řetězec 6 obsahuje kromě běžných částí měrného článku 1, to jest měřeného vzorku 15, referenční elektrody 4 vzorkové strany a čidla 3 vzorkové strany, ještě navíc referenční elektrodu 5 snímací strany, která je s čidlem 3 vzorkové strany v galvanickém spojení prostřednictvím vnitřního elektrolytu 16. Měrný článek 1 obsahuje kromě měřicího řetězce 6 první kapalinový spínač 7, který je galvanicky spojen s prostory s kapalinou referenční elektrody 4 vzorkové strany a referenční elektrody 5 snímací strany prostřednictvím kapaliny. Měrný článek 1 je na jednotku 2 pro zpracování signálu připojen prostřednictvím referenční elektrody 4 vzorkové strany a referenční elektrody 5 snímací strany, které tvoří dva konce měřicího řetězce 6.

Na obr. 2 je znázorněna komplikovanější konstrukce měřicího uspořádání podle vynálezu, které je opatřeno dvěma kapalinovými spínači, a které je vhodné k automatické kompenzaci chyb při měření koncentrace sodíkových iontů.

Jak je zřejmé z obr. 2, je měrný článek 1 připojen k jednotce 2 pro zpracování signálu a k řídicí jednotce 12. Měrný článek 1 je v měřicím řetězci 6 v kontaktu se vzorkem 15 s čidlem 3 vzorkové strany a s referenční elektrodou 4 vzorkové strany. Integrovaný snímač 19 měřicího řetězce 6 obsahuje kromě již uvedeného čidla 3 vzorkové strany první čidlo 10 standardové strany a druhé čidlo 11 standardové strany, která jsou s čidlem 3 vzorkové strany navzájem galvanicky spojena prostřednictvím elektrolytu 18. První čidlo 10 standardové strany a první referenční elektroda 9 standardové strany jsou spolu galvanicky spojeny prvním standardovým roztokem 17. Podobně jako tyto jsou uspořádány druhé čidlo 11 standardové strany a druhá referenční elektroda 20 standardové strany, které jsou navzájem galvanicky spojeny druhým standardovým roztokem 21. Měrný článek 1 obsahuje kromě měřicího řetězce 6 první kapalinový spínač 7, který je galvanicky připojen k prostorům, v nichž se nalézá referenční elektroda 4 vzorkové strany a první referenční elektroda 9 standardové strany a podobně k tomuto uspořádání je umístěn druhý kapalinový spínač 8, který galvanicky spojuje prostory referenční elektrody 4 vzorkové

strany a druhé referenční elektrody **20** standardové strany prostřednictvím kapaliny.

Měrný článek **1** je k jednotce **2** pro zpracování signálu připojen prostřednictvím referenční elektrody **4** vzorkové strany, první referenční elektrody **9** standardové strany a druhé referenční elektrody **20** standardové strany prostřednictvím kapalinového spínače **7** a druhého kapalinového spínače **8** přes řídicí jednotku **12**. Jednotka **2** pro zpracování signálu a řídicí jednotka **12** je přes jednotku **13** pro kompenzaci chyb připojena k aritmetické a indikační jednotce **14**.

Funkce jednoduchého zařízení pro měření pH s kompenzací chyb a s kapalinovými spínači podle vynálezu je následující.

Jednotka **2** pro zpracování signálu a měrný článek **1** tvoří, odhlédneme-li od části měrného článku **1** tvořené prvním kapalinovým spínačem **7**, běžný elektroanalytický potenciometrický měřicí přístroj. Tomu odpovídá i způsob jeho činnosti. Měřená veličina, která závisí na určovaném parametru, je potenciál, který se objevuje na styčné ploše čidla **3** vzorkové strany se vzorkem **15**. Elektrické potenciály na ostatních elementech měřicího řetězce **6**, kterých je však třeba pouze k praktické realizaci měření, to jest elektrické potenciály na referenční elektrodě **4** vzorkové strany a na referenční

elektrodě **5** snímací strany, neruší však svými změnami užitečné informace tvořící měřenou veličinu. Z nestability plynoucí chyby referenčních potenciálů, objevujících se na referenční elektrodě **4** vzorkové strany a na referenční elektrodě **5** snímací strany, jsou totiž kompenzovány následujícím způsobem. Pomocí prvního kapalinového spínače **7** zkratuje se na krátkou dobu povrch čidla **3** vzorkové strany, tím se z měřicího řetězce **6** vyloučí potenciály, které se objevují na styčné ploše vzorku **15** a čidla **3** vzorkové strany, popřípadě na styčné ploše vnitřního elektrolytu **16** a čidla **3** vzorkové strany.

Referenční elektroda **4** vzorkové strany je tím také bezprostředně zapojena do série s referenční elektrodou **5** snímací strany a výsledné napětí se pak změří a toto napětí se odečte od výsledku měření, získaného konvenčním způsobem, to jest bez provedení zkratování. Výsledné napětí je funkcí koncentrace měřeného vzorku **15**, ale toto napětí není již závislé na potenciálech referenčních elektrod, a proto změny nemohou ovlivňovat výsledek.

Hledaná hodnota pH může být z jednotlivých dílčích napětí v zapnutém a vypnutém stavu prvního kapalinového spínače **7** vypočtena podle dále uvedeného vztahu:

$$\text{pH}_x = \frac{(U_x - U_x') - (U_{\text{STD } 1} - U'_{\text{STD } 1})}{S} + \text{pH}_{\text{STD}}$$

kde

pH_x je hodnota pH měřeného vzorku **15**,
 pH_{STD} je hodnota pH vnitřního elektrolytu **16** použitého jako standardového roztoku,

U_x je změřené napětí ve vypnutém stavu prvního kapalinového spínače **7**, když je měrný článek **1** naplněn vzorkem **15**,

U_x' je napětí U_x měřitelné v zapnutém stavu prvního kapalinového spínače **7**,

$U_{\text{STD } 1}$ je napětí, které lze změřit při prvním přízpůsobení a vypnutém stavu prvního kapalinového spínače **7**, je-li měrný článek **1** naplněn prvním standardovým roztokem **17**, je účelné při přízpůsobení jako standardového roztoku použít takový roztok, jehož složení je identické s vnitřním elektrolytem **16**,

$U'_{\text{STD } 1}$ je napětí $U_{\text{STD } 1}$, měřitelné při zapnutém stavu prvního kapalinového spínače **7**,

S je číselná hodnota strmosti odezvy, která je charakteristická pro citlivost čidla **3** vzorkové strany. Tato hodnota se určí při přízpůsobení ve druhém bodu klasickou metodou.

Z uvedeného je zřejmé, že v tomto vzorku se již neobjevují potenciály referenční elektrody **4** vzorkové strany a referenční elektrody **5** snímací strany, které se během výpočtu vyruší. Četnost přízpůsobování závi-

sí výlučně na stabilitě dvou parametrů $U_{\text{STD } 1}$ a S , charakteristických pro čidlo **3** vzorkové strany.

Podle obr. 3 je v měrném článku **1** měřicího přístroje vybaven měřicí řetězec **6** olovenými konci. Jsou to referenční elektroda **4**, vzorkové strany, první referenční elektroda **9** standardové strany a druhá referenční elektroda **20** standardové strany. Měřicí řetězec **6** obsahuje kromě uvedené referenční elektrody tak zvaný integrovaný snímač **19**. Pro tento je charakteristické, že v případě, kdy čidlo **3** vzorkové strany, první čidlo **10** standardové strany a druhé čidlo **11** standardové strany jsou po chemické a mechanické stránce téměř totožné (to znamená, že na nich se objevující standardní potenciály, popřípadě strmost odezvy charakteristická pro jejich citlivost, jsou přibližně stejné, to znamená, že jejich změny v průběhu měření jsou s dostatečnou aproximací také přibližně stejné), pak v případě, že jsou měřena jednotlivá napětí mezi referenční elektrodou **4** vzorkové strany a první referenční elektrodou **9** standardové strany je možno z těchto dvou napětí určit koncentraci vzorku nebo hodnotu jejího pNa. Takto získaná hodnota je prakticky nezávislá na standardních potenciálech mezi čidlem **3** vzorkové strany, prvním čidlem **10** standardové strany a druhým čidlem **11** standardo-

vé strany a na strmosti odezvy, a tudíž také na chybách měření vznikajících jejich změnami. Vypočtená hodnota však ještě závisí na referenčních potenciálech změřených na referenční elektrodě 4 vzorkové strany, na první referenční elektrodě 9 standardové strany a na druhé referenční elektrodě 20 standardové strany, a tak také na jejich vnitřních nestabilitách. Takto vzniklé chyby měření mohou být odstraněny použitím prvního kapalinového spínače 7 a druhého kapalinového spínače 8. První kapalinový spínač 7 zkratuje ve své sepnuté poloze styčné oblasti čidla 3 vzorkové strany a prvního čidla 10 standardové strany a umožňuje přímé měření elektrodových potenciálů na referenční elektrodě 4 vzorkové strany a na první referenční elektrodě 9 standardové strany. Podobně zkratuje druhý kapalinový spínač 8 ve svém sepnutém stavu styčné oblasti čidla 3 vzorkové strany a druhého čidla 11 standardové strany, čímž je umožněno přímé měření elektrodových

$$C_x = \exp_{10} \frac{\lg c_1 / (U_{Bx} - U_{Bx''}) - (U_{B2} - U_{B2''}) / - \lg c_2 / (U_{Ax} - U_{Ax'}) - (U_{A1} - U_{A1'}) /}{(U_{Bx} - U_{Bx''}) - (U_{B2} - U_{B2''}) / - (U_{Ax} - U_{Ax'}) - (U_{A1} - U_{A1'}) /}$$

kde

c_x je zjišťovaná hodnota koncentrace Na^+ vzorku 15,

c_1 je koncentrace iontů Na^+ prvního standardového roztoku 17,

c_2 je koncentrace iontů Na^+ druhého standardového roztoku 21,

U_{Ax} je napětí mezi první referenční elektrodou 9 standardové strany a referenční elektrodou 4 vzorkové strany v případě, že čidlo 3 vzorkové strany je naplněno vzorkem 15 a jak první kapalinový spínač 7, tak druhý kapalinový spínač 8 jsou rozpojeny,

$U_{Ax'}$ je napětí U_{Ax} v sepnutém stavu prvního kapalinového spínače 7,

U_{A1} je napětí mezi první referenční elektrodou 9 standardové strany a referenční elektrodou 4 vzorkové strany při přízpůsobení, když je čidlo 3 vzorkové strany naplněno prvním standardovým roztokem 17 a první kapalinový spínač 7 a také druhý kapalinový spínač 8 jsou rozpojeny (první bod přízpůsobení),

$U_{A1'}$ je napětí U_{A1} v sepnutém stavu prvního kapalinového spínače 7,

U_{Bx} je napětí mezi druhou referenční elektrodou 20 standardové strany a referenční elektrodou 4 vzorkové strany, je-li čidlo 3 vzorkové strany naplněno vzorkem 15 a první kapalinový spínač 7 a druhý kapalinový spínač 8 jsou rozpojeny,

$U_{Bx''}$ je napětí U_{Bx} při sepnutém stavu druhého kapalinového spínače 8,

potenciálů na referenční elektrodě 4 vzorkové strany a na druhé referenční elektrodě 20 standardové strany. Jednotka 2 pro zpracování signálu kontinuálně měří dvě napětí U_A a U_B , která se vůči referenční elektrodě 4 vzorkové strany objevují na první referenční elektrodě 9 standardové strany a na druhé referenční elektrodě 20 standardové strany. Řídící jednotka 12 v předem stanovených časových intervalech, například na konci každého měření, střídavě spíná první kapalinový spínač 7 a poté druhý kapalinový spínač 8. Jednotka 13 pro kompenzaci chyb vytváří pro každou dvojici sepnutého a rozpojeného stavu prvního kapalinového spínače 7 a druhého kapalinového spínače 8 napěťové rozdíly, které se změří jednotkou 2 pro zpracování signálů.

Aritmetická a zobrazovací jednotka 14 vypočte z rozdílových signálů již kompenzovaných na chyby hodnotu určené koncentrace iontů Na^+ na základě následujícího vzorce a signalizuje ji:

U_{B2} je napětí mezi druhou referenční elektrodou 20 standardové strany a referenční elektrodou 4 vzorkové strany při přízpůsobení, když bylo čidlo 3 vzorkové strany naplněno druhým standardovým roztokem 21 a první kapalinový spínač 7 a druhý kapalinový spínač 8 byly rozpojeny (druhý bod přízpůsobení),

$U_{B2''}$ je napětí U_{B2} v sepnutém stavu druhého kapalinového spínače 8.

Způsob elektromagnetického měření a zařízení k provádění tohoto způsobu podle vynálezu mohou být charakterizovány následujícími výhodami: rušivé účinky, které se vyskytují na elementech měřicího řetězce neposkytujících užitečné informace se vylučují; během měření mohou být sledovány elektrochemické parametry čidel a referenčních elektrod; výsledek měření je nezávislý na rušivých účincích pocházejících v průběhu měření od změn parametrů čidel; použitím vynálezu je možno provést přízpůsobení v průběhu měření; rušivé účinky, které pocházejí od potenciálů proudění, jsou odstraněny; použití vynálezu odstraňuje chyby pocházející od difúzního potenciálu; podstatně přesnější měření může být dosaženo jak při kontinuálním, tak krokově kontinuálním měření; celková doba analýz je podstatně zkrácena; je podstatně snížena potřebná četnost jedno- nebo dvoudobového přízpůsobení; je odstraněn rušivý účinek elektronického driftu měřicího zařízení.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob elektroanalytického měření s kompenzací chyb pomocí měřicího řetězce obsahujícího čidla a referenční elektrody, u něhož se měření provádí opakovaně, vyznačující se tím, že se část měřicího řetězce zkratuje po dobu opakovaného měření a hodnoty získané při obou měřeních se spolu srovnají a na základě tohoto srovnání se vytváří na nezkratované části měřicího řetězce měrný signál kompenzovaný na chyby.

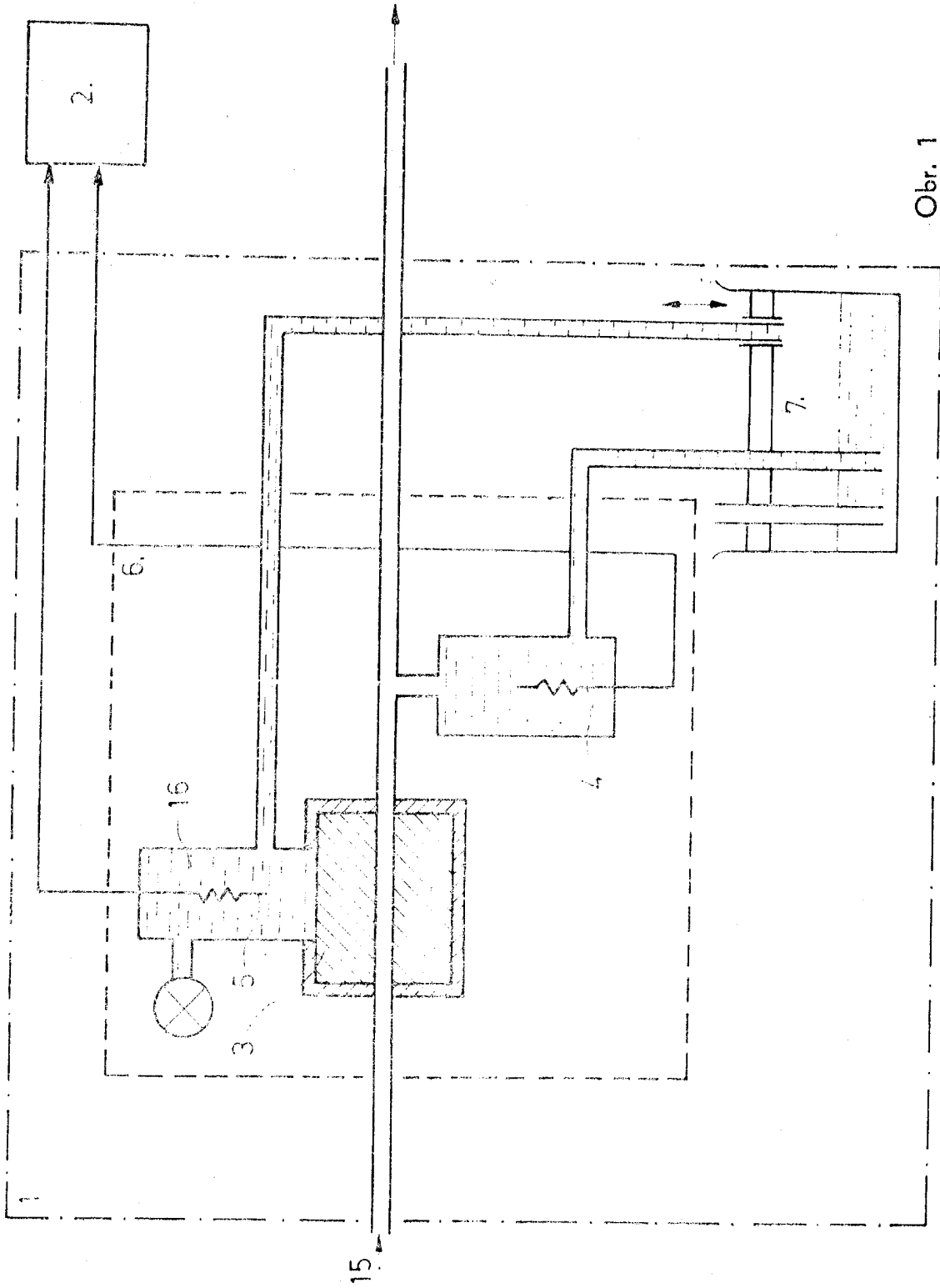
2. Zařízení pro provádění způsobu podle bodu 1, obsahující měrný článek a k němu připojenou elektronickou jednotku pro zpracování signálu a u něhož v měrném článku jsou uspořádány alespoň jedno čidlo a alespoň jedna referenční elektroda vytvářející měřicí řetězec, vyznačující se tím, že měr-

ný článek (1) obsahuje alespoň jeden člen pro galvanické zkratování alespoň jedné části měřicího řetězce, s výhodou první kapalinový spínač (7).

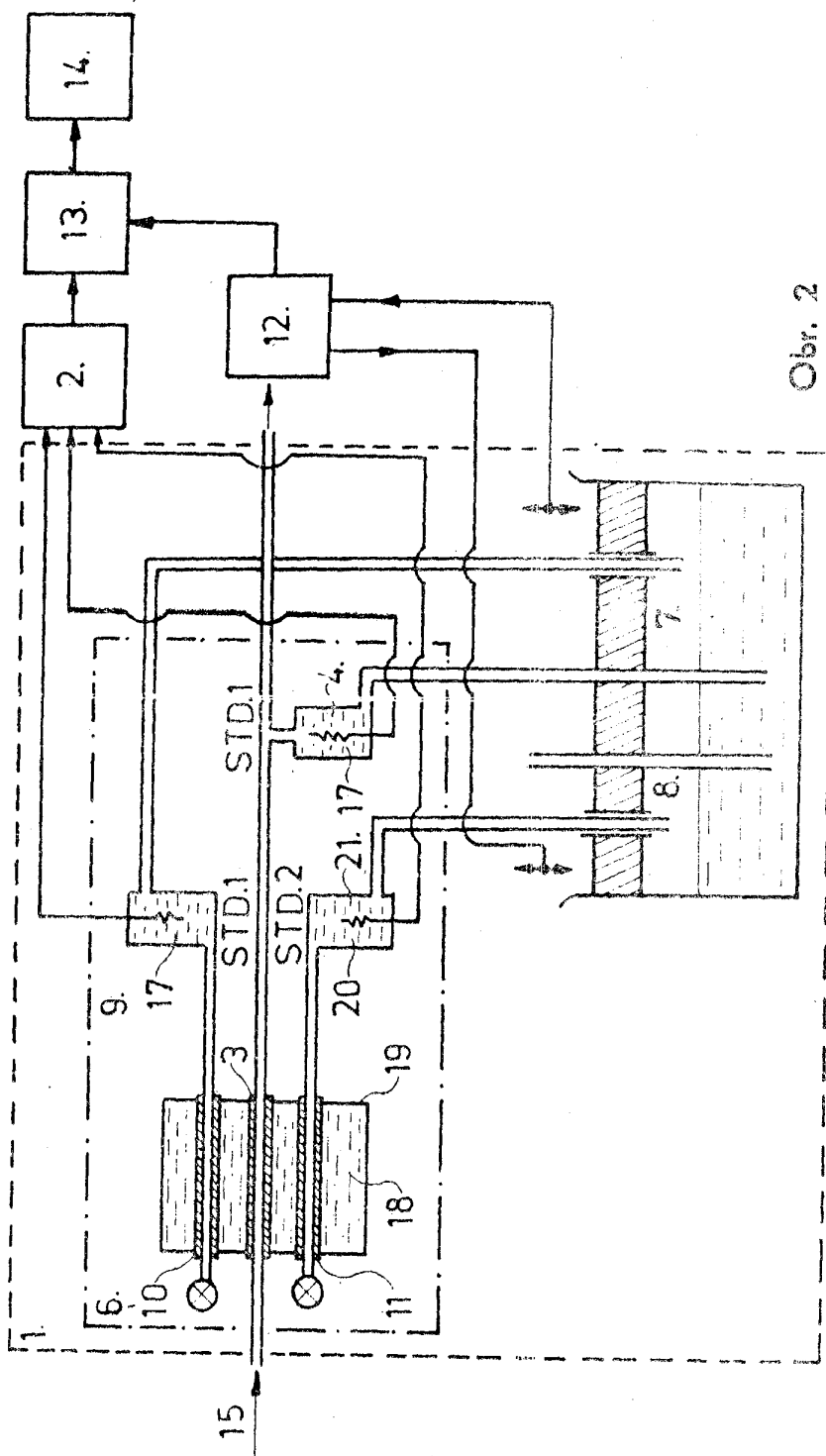
3. Zařízení podle bodu 2, vyznačující se tím, že měrný článek (1) obsahuje integrovaný snímač (19).

4. Zařízení podle bodů 2 a 3, vyznačující se tím, že člen pro galvanické zkratování, tvořený prvním kapalinovým spínačem (7) a druhým kapalinovým spínačem (8), má vnitřní elektrolyt (16) stejného složení jako první standardový roztok (17) referenční elektrody (4) vzorkové strany a druhý standardový roztok (21) druhé referenční elektrody (20) standardové strany, popřípadě měřený vzorek (15).

3 listy výkresů



Obr. 1



Obr. 2

