

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149318 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 1718/77

(51) Int.Cl.⁴: **G 01 N 31/16**

(22) Indleveringsdag: 19 apr 1977

(41) Alm. tilgængelig: 21 okt 1977

(44) Fremlagt: 28 apr 1986

(86) International ansøgning nr.: —

(30) Prioritet: 20 apr 1976 HU EE 2421

(71) Ansøger: *RADELKIS ELEKTROKEMIAI MUESZERGYARTO SZOEV; Budapest, HU.

(72) Opfinder: Geza *Nagy; HU, Ernoe *Punger; HU, Klara *Szepesvary; HU, Jenoe *Havas; HU, Zsofia *Feher;
HU.

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor ApS

(54) **Fremgangsmåde til analyse ved titrering af
strømmende væskeprøver**

LV 149318 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til analyse ved titrering af strømmende væskeprøver, hvilken fremgangsmåde er af den i krav 1's indledning angivne art.

Fra beskrivelsen til GB-PS nr. 850742 kendes en analysefremgangsmåde af denne art, ved hvilken et reagens dannes indenfor en given periodelængde. Formindskelsen af reagenset svarende til ækvivalenspunktet beregnes ved hjælp af den registrerede titreringskurve på en sådan måde, at den forbrugte reagensmængde begyndende med tilsætningen frem til ækvivalenspunktet tages i betragtning. Ulempen ved denne fremgangsmåde består i, at bestemmelsen af begyndelsestidspunktet for titreringen er usikker som følge af detektorernes forsinkelsestid.

Det er opfindelsens formål at anvise en fremgangsmåde af den ovenfor nævnte art, der ikke er behæftet med den nævnte ulempe, og dette formål opnås ved en fremgangsmåde, som ifølge opfindelsen er ejendommelig ved de i krav 1's kendetegnende del angivne træk.

Ved at gå frem på denne måde opnås, at den nævnte usikkerhed ved bestemmelsen af begyndelsestidspunktet ikke længere har nogen betydning, eftersom det tidsrum, der anvendes som grundlag for koncentrationsbestemmelsen, forløber fra den første gang ækvivalenspunktet optræder og til den anden gang dette punkt optræder, hvor detektorernes forsinkelsestid er i alt væsentligt den samme, således at den ikke får indflydelse på resultatet.

Hensigtsmæssige udførelsesformer for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er angivet i kravene 2-4.

Opfindelsen skal i det følgende forklares nærmere, dels under henvisning til det på tegningen viste apparat, hvormed fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan udøves, dels under henvisning til eksempler på fremgangsmådens udøvelse.

Apparatet, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, består i det væsentlige af et analyserør 2, der er forsynet med en pumpe 3, der tjener til at få væskeprøven til at strømme, og hvor en del af røret er konstrueret som et homogeniserende gennemstrømningsrum 6. En reagenstilførselsindretning 5, der er forbundet med en styreenhed 4, støder til røret foran det homogeniserende rum 6, medens delen efter det homogeniserende rum tjener som et detektorrum 7 forsynet med en eller flere detektorer, der egner sig for måling af forandringerne, der indtræder under titreringen. Røret fødes fra en prøveforråds- eller prøvetagningsindretning 1 og slutter i et hensigtsmæssigt formet udløb 8.

Apparatet kan også være konstrueret på den måde, at delen af analyserøret før reagenstilførselsen er udformet, så den egner sig for gasabsorption. Gasabsorption udføres fortrinsvis på den måde, at den absorberende væske, der strømmer i den gennemstrømnings-gasabsorberende indretning, kommer i direkte kontakt med gassen, eller på den måde, at den pågældende del af analyserøret er adskilt fra gasprøven ved hjælp af en for gasser permeabel membran.

Under målingen finder der kemisk reaktion sted i væsken, der strømmer i røret 2 med konstant hastighed, mellem væsken eller gasprøven og reagenset i stigende grad, svarende til en reagenstilsætning begyndende ved nul og stigende på den forud bestemte måde. Efter at det kemiske ækvivalenspunkt mellem materialestrømmen af prøven og strømmen af reagenset er nået, vil reagenset mere og mere være til stede i overskud. Efter overtitrering i væsentlig grad formindskes materialestrømmen af reagenset til nul på den forud bestemte veldefinerede måde, og analysen er afsluttet. Hvis en tilsvarende prøveopløsning efterfølgende bringes til at strømme i analyserøret, kan analysen gentages; hvis en anden art prøveopløsning derimod bringes til at strømme, må der først ske passende ændring af reagenset og dets fødeforløb, før måling kan udføres.

Ændringer, der indtræder som følge af titreringsreaktionen under arbejdsgangen med reagenstilsætning, kan følges ved hjælp af detektordele 7 eller detektorsystemet. På grund af reagenstilførselsforløbet når materialestrømmen af en komponent i prøven og materialestrømmen af reagenset to gange det kemiske ækvivalenspunkt under én måling. En veldefinerbar funktionel afhængighed findes mellem den tid Q , der er forløbet mellem de to fremkomster af det kemiske ækvivalenspunkt, og koncentrationen c af komponenten, der skal måles i prøven. I tilfælde af en reagenstilførsel begyndende fra nul og ændrende sig ifølge et forløb svarende til en ligebeinet trekant er

$$Q = 2\tau - n k c,$$

hvor τ er længden af tidsrummene med stigende og aftagende materialestrøm af reagenset (d.v.s. tiden for hele forløbet er 2τ), og n og k er konstanter, der afhænger af titreringsreaktionens støkiometri og hældningen af kurven, der afbilder reagensets materialestrøm i afhængighed af tiden.

Koncentrationen af de strømmende opløsninger kan på denne måde måles særdeles nøjagtigt på basis af forudgående kalibrering med standardopløsninger eller ved hjælp af beregning. Måling ifølge opfindelsen er således baseret på bestemmelse af titreringsækvivalenspunkter, som kan bestemmes særdeles nøjagtigt. Da den mellem de to fremkomster af ækvivalenspunktet forløbne tid Q , eller en størrelse i en given funktions-afhængighed af tiden Q - som f.eks. en afstand på den optegnede kurve - tjener som afhængig variabel til kalibreringen, elimine-

res ved målinger udført ifølge opfindelsen bestemmelsesusikkerheden, der optræder ved titreringsmålinger tidligere udført i strømmende opløsninger, hvor kun en enkelt ækvivalenspunktspassage blev bestemt. Anvendelse af princippet rørgennemstrømningsanalyse sikrer en kort analysetid. En særlig fordel ved målefremgangsmåden ifølge opfindelsen er, at nøjagtige målinger er mulige indenfor et særdeles bredt koncentrationsområde ved passende ændringer af reagenstilsætningsforløbet. I tilfælde af prøveopløsninger, der indeholder flere forskellige komponenter, der deltager i titreringsreaktionen, er der tillige mulighed for at bestemme de individuelle komponenter i tilstedeværelse af hinanden. Dette er dog kun muligt, når der anvendes passende selektiv analysereaktion og/eller detektor eller detektorsystem. Ensartet fordeling af reaktionen og stor nøjagtighed af målingen sikres ved omrøring.

Ved hjælp af apparatet kan man på fordelagtig måde tilvejebringe koncentrationsmålinger. I den i tegningen viste udførelsesform findes en direkte tilbageføring fra detektoren eller detektorsystemet til en styreenhed. Den omhandlede reagenstilføring udføres ved hjælp af en styrbar burette eller generatorcelle 5, der er forbundet med en styreenhed 4. En styrbar burette er særlig egnet ved styret ændring af volumenhastigheden af små rumfang af højkoncentrerede tilsætningsreagensopløsninger. En enhed, der ligeledes sikrer den styrede tilførelse, nemlig en såkaldt styrbar coulometrisk reagensgeneratorenhed, kan ved en anden udførelsesform bestå af med en funktionsgenerator forbundet strømgenerator af den styrbare type med en coulometrisk gennemstrømningsgeneratorcelle fra den coulometriske teknik og et par elektroder. Anvendelsen af den styrbare coulometriske reagensgeneratorenhed foretrækkes til fremstilling af reagenser, der giver en strøm-effektivitet på nær 100% under de givne betingelser og ved maksimal strømtæthed. Det er hensigtsmæssigt at overføre det ved coulometri fremstillede reagens fra elektrolyten ved hjælp af en hensigtsmæssigt valgt elektrolyt ind i analyserøret med en opløsning, der strømmer med konstant volumenhastighed eller at fremstille det direkte ved hjælp af en generatorelektrode anbragt i røret. Reagensfødeenheden er således konstrueret, at man kan styre enten volumenet eller koncentrationen af reagenset.

Styringen, der bestemmer den tidsafhængige strøm af reagens, der kom-

mer ind i gennemstrømningsanalyserøret, sker hensigtsmæssigt efter en simpel eller sammensat funktion, der afbildes som en kurve med et maksimum, der nås fra en begyndelsesmaterialestrøm på nul og derefter igen aftager til materialestrømmen nul.

Ved at styre reagenstilførelsen efter en i et reagensmængde-tid-diagram afbildet ligebenet trekant og forudsætte, at efterslæbet af reagensopløsningen under dens strømning i analyserøret er ubetydelig, fås der ved optegning af de tidsmæssige ændringer af det af detektoren afgivne signal to titreringskurver, der er symmetriske i forhold til hinanden. Ud fra materialebalancen og tiden Q , der er forløbet mellem fremkomsterne af det kemiske ækvivalenspunkt på de to titrationskurver, der er hinandens spejlbillede, kan man finde forholdet mellem tiden Q og koncentrationen C af prøveopløsningen. Ud fra dette forhold kan man f.eks. ved sammenligning med standardopløsninger tilvejebringe særdeles nøjagtig titrametrisk bestemmelse af den strømmende opløsnings koncentration.

Længden af tiden, der er forløbet mellem de to fremkomster af det ækvivalenspunkt, er mere vanskelig at bestemme, hvis man også skal tage et efterslæb af reagenset under strømningen i betragtning. I dette tilfælde fås der ved optegning af signalet mod tiden ved en reagens-tilsætning efter en "ligebenet trekant" nemlig ikke to titrationskurver, der er indbyrdes symmetriske. Koncentrationen af prøveopløsningen kan imidlertid også bestemmes i dette tilfælde.

I visse tilfælde, f.eks. når titreringen skal udføres med stor nøjagtighed i et snævert koncentrationsområde, er det hensigtsmæssigt at anvende en reagenstilsætningsstyring, der ikke er baseret på en "ligebenet trekantform". I disse tilfælde forøges materialestrømmen af reagenset i begyndelsen af arbejdsgangen fortrinsvis pludseligt til en given værdi, derefter forøges tilsætningen lineært, og efter at maksimalværdien er nået, formindsker man igen lineært, indtil den høje udgangsstrøm er nået igen. Derefter afsluttes arbejdsgangen ved, at materialestrømmen af reagenset pludseligt formindskes til nul. I andre tilfælde kan man ved at anvende et reagenstilførselstidsforløb, der adskiller sig fra det baseret på en "ligebenet trekant", f.eks. svarende til den anvendte detektors karakteristika, lette bestemmelsen af ækvivalenspunkterne.

Den tid, det tager at gennemføre arbejdsgangen med reagenstilsætning til materialestrømmen, er i det væsentlige bestemmende for det tidsrum, der behøves for målingen. Den forøgelse af analysehastigheden, der kan opnås ved at formindske varigheden af arbejdsgangen, sker imidlertid på bekostning af forstyrrelse af reagensstrømtilførelsen på grund af i strømmen indeholdende efterslæb. Jo hurtigere arbejdsgangen er, desto større er faren for forvrængning. Analyserøret i et apparat konstrueret på basis af og fungerende efter fremgangsmåden ifølge opfindelsen er en kort rørdel, der bør sikre lineær strømning, og efterslæbet i retning af reagensstrømmen bliver derved mindst mulig under strømningen. Det lille rumfang af det anvendte homogeniserende rum forårsager kun et efterslæb af meget lille betydning. Der kan således opnås en særdeles høj analysehastighed (20 til 200 analyser pr. time).

I tilfælde af reagenstilførsel ved styret elektrolyse eller coulometri tjener den homogeniserende del eller enhed fortrinsvis tillige som en enhed, der afbryder den galvaniske forbindelse, og den eliminerer således virkningen af det af generatorelektroderne skabte elektriske felt på detektorernes funktion.

De i apparatet anvendte detektorer er i og for sig kendte gennemstrømnings-spectroanalytiske eller -elektroanalytiske detektorer eller kombinationer af sådanne detektorer. I visse tilfælde tager man ved konstruktionen af detektorerne sådanne forholdsregler, der gør behandling af signaler lettere, f.eks. tilvejebringes differenssignaler ved hjælp af ens detektorer, der er anbragt i en bestemt afstand fra hinanden i strømmen.

Apparatet kan også være konstrueret på en sådan måde, at signalet behandles af en elektronisk signalbehandlings- og databehandlingsenhed 11, hvis funktioner omfatter styring af styreenheden 4, behandling af de af detektoren eller detektorerne målte signaler og behandling og lagring af opnåede koncentrationsdata.

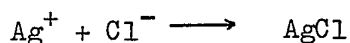
Fremgangsmåden ifølge opfindelsen illustreres nærmere nedenfor i de følgende eksempler.

Eksempel 1.Bestemmelse af chloridkoncentrationen i ledningsvand.

Man lader en opløsning af kaliumnitrat flyde til ledningsvand, således at der i den dannede prøveopløsning opnås en kaliumnitratkoncentration på 10^{-1} mol. Denne prøveopløsning pumper man derefter med en konstant volumen hastighed på 5-10 ml pr. minut gennem analyserøret 2 ved hjælp af en væskepumpe 3.

Til bestemmelse af chloridionkoncentrationen anvendes et Ag^+ -reagens. I dette tilfælde fremstilles reagentet ved en styret coulometrisk proces under anvendelse af en stavformet sølv-metalanode i generatorcellen 5.

Bestemmelsen er baseret på reaktionen:

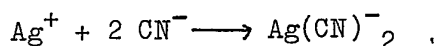
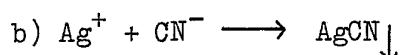
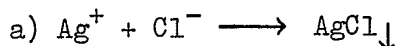


Reagensstyringen er således valgt, at man ved reagensfødnings ($V = 5$ ml pr. minut, $i_{\text{max}} = 16$ mA, $[\text{Cl}^-] = 5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$ mol) kan tilvejebringe en sølvmængde, der er ca. dobbelt så stor som sølvmængden svarende til materialestrømmen af chloridioner, beregnet på chloridionindholdet af prøven, der skal analyseres, og prøvens strømningshastighed.

Resultaterne af målingerne omsættes til koncentrationer på grundlag af den tid, der er forløbet mellem fremkomsterne af ækvivalenspunkterne, og ved referering til værdier, der er opnået ved lignende målinger med standardprøver.

Eksempel 2.Bestemmelse af chlorid- og cyanindholdet i industrielt spildevand.

Bestemmelsen af koncentrationerne er baseret på reaktionerne:



Tilsætningen af Ag^+ -reagenset til bestemmelsen af chloridioner udføres på samme måde som angivet i eksempel 1, idet der tilvejebringes sølv ved coulometri.

Koncentrationerne af cyanid- og chloridioner i prøven kan også bestemmes i samme arbejdsgang af reagenstilførsel. Nøjagtigheden af bestemmelsen er imidlertid væsentligt forbedret, hvis der anvendes to arbejdsgange til bestemmelsen af koncentrationen af de to ioner. I sidste tilfælde er den maksimale mængde produceret sølv kun nok til titrering (overtitrering) af cyanidioner ($i_{\text{max}} = 2 \text{ mA}$). Koncentrationen af cyanidioner kan således bestemmes i dette trin. I det andet trin fremstilles en reagensmængde, der er tilstrækkelig til overtitrering af begge ioner, der skal bestemmes ($i_{\text{max}} = 12,5 \text{ mA}$), således at koncentrationen af chloridioner også kan bestemmes. Detektorcellen 7 er i dette tilfælde også en potentiometrisk celle indeholdende en ionselektiv indikatorelektrode.

Koncentrationen af chlorid- og cyanidioner bestemmes på basis af kurver for ækvivalenspunkters fremkomsttid mod koncentrationen, tegnet ved hjælp af forsøg med standardopløsninger. Standardafvigelsen for de i samme prøveopløsninger målte chloridionkoncentrationer er 1-2%, medens den for cyanidionkoncentrationen er 3%.

Eksempel 3.

Bestemmelse af koncentrationen af phenol i rindende spildevand.

Bestemmelsen udføres på basis af reaktionen, der finder sted mellem phenol og brom.

Man lader prøven strømme i analyserøret 2 med en hastighed på 5-10 ml/minut. Brom tilføres ved hjælp af coulometri. I dette tilfælde er reagensføderen 5 en generatorcelle udstyret med en platinanode, og i denne celle sker elektrokemisk oxidation af bromioner tilsat i en koncentration på 1 mol til den strømmende prøveopløsning. En genererende strøm på 3-5 mA anvendes. Detektion udføres ved hjælp af amperometri i den voltametriske detektorcelle 7 indeholdende en platinelektrode.

De opnåede resultater omsættes til koncentration på grundlag af den tid, der forløber mellem fremkomsten af ækvivalentpunkterne, og ved hjælp af en kalibreringskurve, der er tegnet efter data opnået ved målinger på standardphenolopløsninger i koncentrationsområdet mellem 1×10^{-5} og 10×10^{-5} mol.

Standardafvigelse af resultaterne er 3-5%.

P A T E N T K R A V.

1. Fremgangsmåde til selektiv analyse af en med konstant volumen hastighed strømmende væskeprøve eller en i en væske absorberet gasprøve under løbende titrering ved tilsætning af et reagensmiddel, **k e n d e t e g n e t** ved, at prøven titreres med en over et første bestemt tidsrum tilført stigende mængde pr. tidsenhed af reagensmidlet og derefter over et andet bestemt tidsrum med en faldende mængde pr. tidsenhed af reagensmidlet, og at prøvens koncentration bestemmes på grundlag af den mellem de to fremkomster af det kemiske ækvivalenspunkt forløbne tid, f.eks. ved hjælp af med standardopløsninger fremstillede kalibreringskurver.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **k e n d e t e g n e t** ved, at reagensmidlet fremstilles i prøven.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, **k e n d e t e g n e t** ved, at reagensmidlet tilføres prøven fortrinsvis over et første tidsrum på 30 sekunder til 5 minutter i en konstant stigende mængde pr. tidsenhed.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, **k e n d e t e g n e t** ved, at tilførselen af reagensmiddel styres efter en simpel eller sammensat funktion, hvilken funktion fortrinsvis er af den art, der kan afbildes som en kurve med et maksimum, der nås fra en begyndende mængdehastighed på 0 og derefter igen aftager til mængdehastigheden 0.

Fremdragne publikationer:

GB patent nr. 850742.

