



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 662 423 A5

⑤① Int. Cl. 4: G 01 N 27/26

// G 01 N 35/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

②① Gesuchsnummer: 4492/82

②② Anmeldungsdatum: 22.07.1982

②④ Patent erteilt: 30.09.1987

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.09.1987

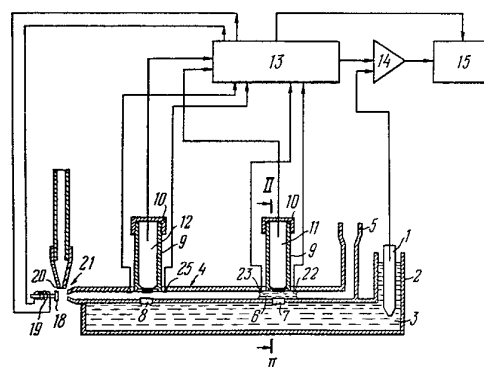
⑦③ Inhaber:
Institut Geologii imeni akademika I.M. Gubkina,
Baku (SU)

⑦② Erfinder:
Mirali ogly Kashkai, Chingiz, Baku (SU)

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Gas- und Flüssigkeitsanalysator.**

⑤⑦ Der Analysator enthält einen Bauteil (21) zur Zuführung einer zu analysierenden Probe (6), der ein Kapillarröhrchen (4) mit zu analysierender Probe (6) aufweist, in dessen Wandung zwei Reihen Öffnungen gegenüberliegend ausgeführt sind. In den Öffnungen einer der Reihen sind ionoselektive Elektroden (11, 12) hermetisch angeordnet, die mit einer Schalteinheit (13) verbunden sind, die mit einem Potentialmesser (14) und einer Potentialkorrekturereinheit (15) verbunden ist. In die Öffnungen der anderen Reihe sind poröse Einsatzstücke (7, 8) eingebaut, die mit einem Elektrolyten (3) in Berührung kommen. Im Augenblick der Anwesenheit der zu analysierenden Probe (6) zwischen dem porösen Einsatzstück (7, 8) und der ionoselektiven Elektrode (11, 12) kontaktiert die letztere mit der Bezugselektrode (1), die mit dem Potentialmesser (14) verbunden ist.



PATENTANSPRÜCHE

1. Gas- und Flüssigkeitsanalysator, enthaltend eine in ein Elektrolyt (3) getauchte Bezugsselektrode (1), ionoselektive Elektroden (11, 12), die mit der Bezugsselektrode (1) abwechselnd elektrisch verbindbar sind, ein Bauteil zur Zuführung einer zu analysierenden Probe (6), mit der die ionoselektiven Elektroden abwechselnd in Berührung kommen, einen Potentialmesser (14), der mit der Bezugsselektrode (1) und mit einer der ionoselektiven Elektroden (11, 12) elektrisch verbunden ist, und eine Potentialkorrekturereinheit (15), die mit dem Potentialmesser (14) elektrisch verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Bauteil zur Zuführung der Probe ein Kapillarröhrchen (4), in dessen gegenüberliegenden Wandungen zwei Reihen Öffnungen vorgesehen sind, deren Anzahl jeweils gleich der Anzahl der ionoselektiven Elektroden (11, 12) ist, die in die Öffnungen einer der Reihen hermetisch eingebaut sind, wobei poröse Einsatzstücke (7, 8) in die Öffnungen der anderen Reihe eingesetzt sind, die mit der zu analysierenden Probe (6) sowie dem Elektrolyt (3) in Kontakt bringbar sind, und ein Mittel (20) zum Transport der zu analysierenden Probe, das mit dem Kapillarröhrchen (4) in Wirkverbindung steht, aufweist, und dass zusätzlich eine Schalteinheit (13) vorgesehen ist, die mit den ionoselektiven Elektroden (11, 12), dem Transportmittel (20) und dem Potentialmesser (14) elektrisch verbunden ist.

2. Analysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Transportmittel (20) eine Luftzufuhrdüse (17) und einen mit der Schalteinheit (13) verbundenen beweglichen Schieber (18) enthält, welche am Austrittsende (16) des Kapillarröhrchens (4) angeordnet sind.

3. Analysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Wasserdampfkondensator (26), der eine Kammer (27), in deren Innerem ein Thermoelement (29) mit kühlender Oberfläche (30) untergebracht ist, und einen Flüssigkeitsauslauf (37), der ins Eintrittsende (5) des Kapillarröhrchens (4) mündet, aufweist, einen am Flüssigkeitsauslauf (37) der Kammer (27) angebrachten Wärmetauscher (38) zum Abgleich einer Temperatur der zu analysierenden Probe auf die Umgebungstemperatur und eine mit der Kammer (27) verbundene Luftpumpe enthält.

4. Analysator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserdampfkondensator (26) zusätzlich einen beweglichen wärmeisolierenden Schieber (33) enthält, dessen Kante während seiner Bewegung mit der kühlenden Oberfläche (30) des Thermoelementes (29) in Berührung steht.

5. Analysator nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass er mit der Schalteinheit (13) elektrisch verbundene Überwachungsmittel aufweist, um den Durchlauf einer zu analysierenden Probe zwischen dem porösen Einsatzstück (7, 8) und der jeweiligen ionoselektiven Elektrode (11, 12) festzustellen.

6. Analysator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Überwachungsmittel eine der ionoselektiven Elektroden (11, 12) entsprechende Anzahl von Kontakteinrichtungen (22, 23; 24, 25) aufweist, die jeweils aus paarweise zugeordneten Kontaktelementen bestehen, welche Kontaktelemente (22, 23; 24, 25) neben den ionoselektiven Elektroden (11, 12) in das Kapillarröhrchen (4) hineinragen und durch die zu analysierende Probe (6) elektrisch miteinander verbunden werden.

7. Analysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Kapillarröhrchen (4) aus einem durchsichtigen Werkstoff besteht.

chemischen Verfahren zur Analyse von Stoffen und bezieht sich auf Gas- und Flüssigkeitsanalysatoren.

Die Erfindung kann bei ökologischen Untersuchungen zum Nachweis von Verunreinigungen in der Atmosphäre und in einem wässrigen Medium für biochemische Analysen und zur Durchführung der kontinuierlichen Überwachung von Betriebsparameteränderungen der zu analysierenden Proben verwendet werden.

Die Erfindung kann mit grösstem Erfolg zum Aufsuchen von Lagerstätten nutzbarer Mineralien in gas- und hydrogeochemischen Verfahren verwendet werden.

Ausserdem kann sie auch in solchen Fällen Anwendung finden, bei denen die Bestimmung der Zusammensetzung einer Luft oder einer Flüssigkeit erforderlich ist.

Infolge intensiver Entwicklung der modernen Industrie werden ständig die Forderungen an die Güte und Leistung der Probeanalyse und damit an die Gas- und Flüssigkeitsanalysatoren erhöht. Besonders aktuell sind Gas- und Flüssigkeitsanalysatoren, welche unter den Feldbedingungen betrieben werden.

Es ist ein Gas- und Flüssigkeitsanalysator (siehe z.B. «Tragbares Ionometer», 1973, Gomel, Verlag «Polespechat», Seiten 10, 36) bekannt, der eine in einen Elektrolyten eingetauchte Bezugsselektrode, ionoselektive Elektroden, die mit der Bezugsselektrode abwechselnd in Kontakt treten, einen Probezuführungs-Bauteil mit einer an die ionoselektiven Elektroden zugeführten zu analysierenden Probe mit der diese abwechselnd in Berührung kommt, einen Potentialmesser, der mit der Bezugsselektrode und einer der ionoselektiven Elektroden elektrisch verbunden ist, und eine Potentialkorrekturereinheit, die mit dem Potentialmesser elektrisch verbunden ist, enthält. Bei diesem Analysator ist der Bauteil zur Zuführung der zu analysierenden Probe an die ionoselektiven Elektroden in Form eines Gefässes mit zwei Öffnungen ausgebildet, wobei durch die eine Öffnung die Bezugsselektrode geführt ist, aber durch die andere Öffnung des Gefässes die zu analysierende Probe eingebracht wird und eine der ionoselektiven Elektroden geführt ist.

Jedoch werden bei diesem Analysator die ionoselektiven Elektroden abwechselnd ins Gefäss mit zu analysierender Probe erst im Augenblick der Analyse getaucht und jede von ihnen dabei mit dem Potentialmesser verbunden, wodurch die Leistung der Analyse vermindert wird.

Beim genannten Analysator wird ausserdem bei der Analyse eines Mikrovolumens der zu analysierenden Probe während des Wechsels jeder ionoselektiven Elektroden durch deren Oberfläche ein Teil der zu analysierenden Probe fortgetragen, so dass das minimale Volumen der letzteren von der Anzahl von Messungen abhängt.

Hinzu kommt, dass beim genannten Analysator die Zuführung der zu analysierenden Probe an die ionoselektiven Elektroden, ihr Wechsel und Schalten von Hand vorgenommen werden, was den Betrieb des Analysators kompliziert.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, einen Gas- und Flüssigkeitsanalysator zu schaffen, welcher die genannten Nachteile nicht aufweist und mit dem die Analyse vereinfacht wird.

Dieses Ziel wird mit den Merkmalen des Anspruches 1 erreicht.

Vorteilhaft ist, dass das Transportmittel eine Luftzufuhrdüse und einen mit der Schalteinheit verbundenen beweglichen Schieber enthält, welche am Austrittsende des Kapillarröhrchens angeordnet sind.

Es ist zweckmässig, dass der Analysator einen Wasserdampfkondensator mit einer Kammer, in deren Innerem ein Thermoelement mit kühlender Oberfläche untergebracht ist und deren Flüssigkeitsauslauf ins Eintrittsende des Kapillarröhrchens mündet, einen am Flüssigkeitsauslauf der

Kammer angebrachten Wärmetauscher zum Abgleich einer Temperatur der zu analysierenden Proben auf die Umgebungstemperatur und eine mit der Kammer verbundene Luftpumpe enthält.

Es ist erwünscht, dass der Wasserdampfkondensator zusätzlich einen beweglichen wärmeisolierenden Schieber, dessen Kante während seiner Bewegung mit der kühlenden Oberfläche des Thermoelementes in Berührung steht, enthält.

Es ist von Vorteil, wenn der Analysator zusätzlich ein mit der Schalteinheit elektrisch verbundenes Überwachungsmittel aufweist, um den Durchlauf einer zu analysierenden Probe zwischen dem porösen Einsatzstück und der jeweiligen ionoselektiven Elektrode festzustellen.

Es ist am vorteilhaftesten, wenn das Überwachungsmittel eine der ionoselektiven Elektroden entsprechende Anzahl von Kontakteinrichtungen aufweist, die jeweils aus paarweise zugeordneten Kontaktelementen bestehen, welche Kontaktelemente neben den ionoselektiven Elektroden in das Kapillarröhrchen hineinragen und durch die zu analysierende Probe elektrisch miteinander verbunden werden.

Ferner ist es vorteilhaft, wenn das Kapillarröhrchen aus einem durchsichtigen Werkstoff besteht.

Die vorliegende Erfindung gestattet es, die Analyse einer beliebigen Anzahl an Komponenten der zu analysierenden Probe beim kontinuierlichen Messbetrieb durchzuführen, was die Analyseleistung steigert.

Durch die vorliegende Erfindung kann die zu analysierende Probe praktisch ohne Verluste einer praktisch unbegrenzten Anzahl ionoselektiver Elektroden zugeführt werden, was die Möglichkeit bietet, ein für die Analyse minimal notwendiges Volumen zu benutzen.

Darüber hinaus ermöglicht die vorliegende Erfindung die Kodensierung von Luftdämpfen und die Bestimmung von Komponenten der Luftzusammensetzung, was das Anwendungsgebiet der Erfindung erweitert.

Weiterhin gestattet die Erfindung es, die Prozedur der Probenahme und die serielle Analyse sämtlicher Komponenten zu automatisieren, was den Betrieb des Analysators besonders unter den Feldbedingungen vereinfacht.

Nachstehend wird die Erfindung an Hand zu konkreten Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die beigelegten Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 eine Gesamtansicht eines erfindungsgemässen Gas- und Flüssigkeitsanalysators, im Schnitt;

Fig. 2 einen Schnitt entlang der Linie II-II in Fig. 1;

Fig. 3 eine Gesamtansicht eines erfindungsgemässen Gas- und Flüssigkeitsanalysators mit einem Wasserdampfkondensator, im Schnitt;

Fig. 4 ein Thermoelement mit wärmeisolierendem Schieber, gemäss der Erfindung;

Fig. 5 ein Kapillarröhrchen mit sechs Öffnungen in einer Reihe, gemäss der Erfindung.

Als Beispiel wird ein Gas- und Flüssigkeitsanalysator zum Aufsuchen von Lagerstätten nutzbarer Mineralien betrachtet.

Der Gas- und Flüssigkeitsanalysator enthält eine Bezugselektrode (Fig. 1), die in ein Bad 2 mit einem Elektrolyt 3 getaucht ist. Über dem Bad 2 ist ein Kapillarröhrchen 4 angebracht, durch dessen Eintrittsende 5 eine zu analysierende Probe 6 eingebracht wird. In der Wandung des Röhrchens 4 sind zwei Reihen Öffnungen gegenüberliegend ausgeführt, wobei in jeder Reihe zwei Öffnungen vorgesehen sind. In den Öffnungen einer der Reihen sind poröse Einsatzstücke 7 und 8 angeordnet, die mit dem Elektrolyt 3 und mit der Probe

6 dann in Kontakt stehen, wenn die letztere innerhalb des Röhrchens 4 durchläuft. Über den Öffnungen der anderen Reihe sind Büchsen 9 mit Andrückdeckeln 10 hermetisch angebracht. Innerhalb der Büchsen 9 sind über den Öffnungen des Röhrchens 4 ionoselektive Elektroden 11, 12 angeordnet. Die Elektroden 11, 12 werden mit der Probe 6 abwechselnd in Kontakt dann gebracht, wenn die letztere innerhalb des Röhrchens 4 durchläuft, und stehen gleichzeitig über die jeweiligen Einsatzstücke 7, 8 mit dem Elektrolyt 3 in Kontakt. Das Kapillarröhrchen 4 (Fig. 1, 2) hat einen rechteckigen Querschnitt und einen minimalen Rauminhalt. Der Analysator enthält auch einen Reihenkreis aus einer Schalteinheit 13 (Fig. 1), einem Potentialmesser 14 und einer Potentialkorrekturereinheit 15. An die Schalteinheit 13 sind Elektroden 11, 12 geschaltet. Mit dem Messer 14 ist die Elektrode 1 verbunden. Am Austrittsende 16 des Röhrchens 4 sind eine Luftzufuhrdüse 17 und ein über einen Elektromagneten 19 mit der Schalteinheit 13 elektrisch verbundener Schieber 18 angeordnet. Die Düse 17 und der Schieber 18 mit Elektromagnet 19 bilden ein Mittel 20 zum Transport der zu analysierenden Probe. Neben jeder Elektrode 11 und 12 innerhalb des Röhrchens 4 sind Kontaktpaare 22 und 23 bzw. 24 und 25 hineingeführt. Die Kontakte 22 und 23 sowie 24 und 25 sind miteinander dann verbunden, wenn die Probe 6 vorliegt. Die Kontaktpaare 22 und 23, 24 und 25 sind als Mittel zur Überwachung der Anwesenheit der zu analysierenden Probe benutzt.

Nach einer anderen Ausführungsform enthält der Gas- und Flüssigkeitsanalysator einen Wasserdampfkondensator 26 (Fig. 3), der eine Kammer aufweist, in deren Innerem auf einem Kühlkörper 28 ein Thermoelement 29 mit kühlender Oberfläche 30 sitzt. Am Thermoelement 29 sind Führungen 31, 32 (Fig. 3, 4) befestigt, auf denen ein wärmeisolierender Schieber 33 verstellbar wird, die durch eine Öffnung hindurchgeführt ist, die in der Kammer so vorgesehen ist, dass die Schieberkante 34 mit der kühlenden Oberfläche 30 des Thermoelementes 29 in Berührung kommt. Auf einem mit dem Ende 5 des Röhrchens 4 verbundenen Flüssigkeitsauslauf 37 ist ein Wärmetauscher 38 zum Abgleich einer Temperatur der zu analysierenden Probe auf die Umgebungstemperatur angeordnet.

In einer in der Wandung der Kammer 27 gegenüber der kühlenden Oberfläche 30 des Thermoelementes 29 ausgeführten Öffnung ist der Ausgang einer Luftpumpe 39 vorgesehen.

Nach einer weiteren Ausführungsform ist das Kapillarröhrchen schlangenförmig ausgebildet und mit sechs Öffnungen 41 in einer Reihe versehen.

Einige Lagerstätten nutzbarer Mineralien können bekanntlich an Hand von hydrogeochemischen und gasgeochemischen Suchmethoden erkannt werden. Dazu müssen unter den Feldbedingungen eine Vielzahl analytischer Bestimmungen der Zusammensetzung von natürlichen Wasser oder Erdgasen durchgeführt und Bereiche mit anomalem Gehalt an Erz- und Nachweiselementen ausfindig gemacht werden, nach denen man darüber urteilen kann, wie aussichtsreich die Suche nach versteckten Erzmassen ist.

Der Gas- und Flüssigkeitsanalysator arbeitet in zwei Betriebszuständen.

Im ersten Betriebszustand, wenn es sich um hydrogeochemische Sucharbeiten und die Zusammensetzung von natürlichen Wasser zu bestimmen ist, wirkt der Gas- und Flüssigkeitsanalysator wie folgt.

Dem Eintrittsende 5 (Fig. 1) des Kapillarröhrchens 4 des Bauteils 21 zur Zuführung einer zu analysierenden Probe wird eine zu analysierende Probe 6 zugeführt. Es wird das Mittel 20 zum Transport der zu analysierenden Probe betätigt, wozu das Austrittsende des Röhrchens 4 durch einen aus

der Düse 17 strömenden Luftstrahl umströmt wird. Bei geöffnetem Schieber 18 wird im Röhrchen ein Zug erzeugt, durch den die zu analysierende Probe 6 transportiert wird. Indem die Probe 6 die ionoselektive Elektrode 11 erreicht, werden dadurch die Kontakte 22 und 23 geschlossen, die als Mittel zur Überwachung der Anwesenheit der zu analysierenden Probe benutzt werden, sowie ein geschlossener Stromkreis zwischen Elektrode 11 und Bezugselektrode 1 über das poröse Einsatzstück 7 gebildet. Das Schliessen der Kontakte 22 und 23 bringt die Schalteinheit 13 bekannter Bauart zur Wirkung. Die Einheit 13 sperrt mittels des Schiebers 18 das Austrittsende 16 des Röhrchens 4 ab, so dass die Probe 6 zwischen der Elektrode 11 und dem Einsatzstück 7 zurückgehalten wird, sowie schaltet die Elektrode 11 an den Potentialmesser 14. Gleichzeitig damit wird von der Schalteinheit 13 zur Potentialkorrektureinheit 15 eine Information über die laufende Nummer der im Betrieb befindlichen Elektrode 11 übertragen. Die Einheit nimmt Korrekturen in den Messwerten des Messers 14 je nach Art und Parametern der im Betrieb befindlichen ionoselektiven Elektroden (gegebenenfalls der Elektrode 11) vor. Nachdem die erste Komponente der zu analysierenden Probe 6 gemessen worden ist, unterbricht die Einheit 13 den Stromkreis der Elektrode 11 und öffnet den Schieber 18, was den weiteren Transport der Probe 6 über das Röhrchen 4 bis zur nächsten Elektrode 12 bewirkt. Weiter werden alle Schritte des Vorganges mit der Elektrode 12 wiederholt, und nach der Beendigung der Messung der zweiten Komponenten wird die Probe 6 aus dem Röhrchen 4 durch dessen Austrittsende 16 ausgeworfen.

Die zu analysierenden Proben können durch das Kapillarröhrchen 4 sowohl in Form einzelner Portionen als auch in Form eines kontinuierlichen Stromes geleitet werden. Im letzten Fall kann durch den vom Mittel 20 zum Transport der zu analysierenden Probe erzeugten Zug die Probe 6 ins Röhrchen 4 automatisch gesaugt werden, wenn dessen Eintrittsende 5 mit der Probe 6 in Kontakt steht.

Im zweiten Betriebszustand, wenn es sich um gasgeochemische Sucharbeiten handelt und die Luftzusammensetzung zu bestimmen ist, arbeitet der Gas- und Flüssigkeitsanalysator folgendermassen:

Mit Hilfe der Luftpumpe 39 (Fig. 3) wird über die in der Kammer 27 des Wasserdampfkondensators 26 vorgesehene Öffnung die zu untersuchende Luft an die kühlende Oberfläche 30 des Thermoelementes 29 geleitet. Bei einer unter dem Taupunkt liegenden Temperatur des Thermoelementes 29 werden an dessen kühlender Oberfläche 30 Wasserdämpfe kondensiert, welche in den Flüssigkeitsauslauf 37 der

Kammer 27 abfliessen. Die gebildete Lösung stellt eine zu analysierende Probe dar, in der Luftbestandteile gelöst sind. Dann durchströmt die Probe unter der Wirkung eines vom Mittel 20 erzeugten Zugs den Wärmetauscher 38, erhöht dadurch ihre Temperatur auf die Umgebungstemperatur und gelangt an das Eintrittsende 5 des Kapillarröhrchens 4. Weiter wird analog dem im ersten Betriebszustand ablaufenden Vorgang verfahren.

Bei geringer Feuchtigkeit und erhöhter Temperatur der Luft kann die gewünschte Menge an zu analysierender Probe 6 mit Hilfe des wärmeisolierenden Schieber 33 erhalten werden. Dazu wird die Oberfläche 30 des Thermoelementes 29 durch den Schieber 33 vorverdeckt, wodurch die Temperatur der Oberfläche 30 vermindert wird. Der Schieber 33 schabt bei der Verschiebung seiner Vorderkante 34 von der Oberfläche 30 eine sich gebildete Lösung zum Flüssigkeitsauslauf 37 der Kammer 27 ab.

Auf solche Weise ermöglicht die Anwendung des wärmeisolierenden Schiebers 33 eine Beschleunigung der Kondensierung von Wasserdämpfen und eine Verminderung des Volumens der zu untersuchenden Luft.

Im Masse der Kondensation durchströmt die gekühlte und getrocknete Luft den Kühlkörper 28 und einen Luftabzweig 35 tritt aus der Kammer 27 und gelangt über das Rohr 36 in die Düse 17 und wird zur Erzeugung eines Zuges im Röhrchen 4 verwendet.

Das Kapillarröhrchen 4 (Fig. 2) erlaubt dank seinem rechteckigen Querschnitt die Verwendung eines minimalen Volumens der zu analysierenden Probe 6 bei maximaler Kontaktfläche mit den Elektroden (z.B. mit der Elektrode 12).

In den Fällen, bei denen die Kontrolle der Ortslage der Probe 6 im Kapillarröhrchen 4 oder 40 (Fig. 1, 2, 3, 5) auf visuellem Wege als genügend angesehen wird, ist es zweckmässig, dieses Röhrchen aus einem durchsichtigen Werkstoff herzustellen.

Bei Notwendigkeit der Bestimmung einer grösseren Anzahl von Komponenten der zu analysierenden Probe 6 ermöglicht das schlangenförmig ausgebildete Kapillarröhrchen 40 (Fig. 5) die Verwendung einer gewünschten Anzahl an ionoselektiven Elektroden ohne Vergrösserung der Abmessungen des Analysators.

Der erfindungsgemässe Analysator bedarf während des Betriebs keines qualifizierten Bedienungspersonals.

Ausserdem gestattet die vorliegende Erfindung die Probenahme und die Durchführung der Analyse beim Fahren.

Durch die vorliegende Erfindung werden auch die Abmessungen der Analysatoren verkleinert.

