



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102445476 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201110291597. 6

(51) Int. Cl.

G01N 27/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 26

G01N 27/333 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G01N 27/49 (2006. 01)

102010041523. 5 2010. 09. 28 DE

(56) 对比文件

EP 0614081 A1, 1994. 09. 07, 全文.

(73) 专利权人 恩德莱斯和豪瑟尔测量及调节技术分析仪表两合公司

US 5445726 A, 1995. 08. 29, 全文.

地址 德国盖林根

CN 1126515 A, 1996. 07. 10, 全文.

(72) 发明人 斯特凡·维尔克 安杰·哈尔比格  
丹尼尔·伊藤 冈特·雅尔

DE 102008055084 A1, 2010. 06. 24, 全文.

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司  
责任公司 11219

EP 0544237 A1, 1992. 11. 25, 全文.

代理人 张焕生 谢丽娜

JP 特许第 3115436 号 B2, 2000. 09. 29, 全

文.

审查员 刘畅

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

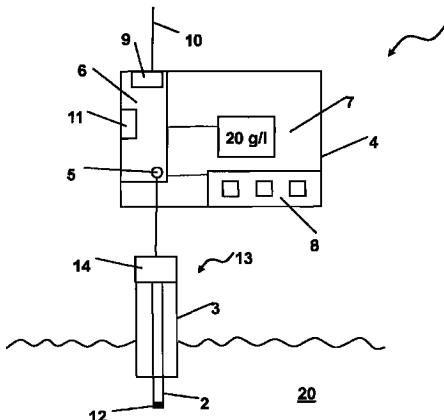
(54) 发明名称

操作具有至少一个探针的测量装置的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于操作具有至少一个探针的测量装置的方法，所述探针具有至少一个离子选择性电极，并且所述探针被配备用于输出取决于液体中的被测离子浓度的测量信号，其中基于校准函数，所述测量装置被配备用于表示来自于由所述探针输出的测量信号的被测离子浓度的测量值，其中，所述方法包括如下步骤：- 提供所述液体的第一样品；- 利用标准加入法确定更新的校准函数，其中所述第一样品用标准溶液补充至少一次，所述标准溶液具有已知浓度的所述被测离子；- 基于所述更新的校准函数，确定所述第一样品中的所述被测离子的浓度的测量值，作为表观被测离子浓度( $C_{\text{表观}}$ )；- 提供所述液体的第二样品，其中所述第二样品的组成与所述第一样品的组成对应；- 利用参考方法，确定所述第二样品中的所述被测离子的浓度测量值，作为参考被测离子浓度( $C_{\text{参考}}$ )；- 确定所述表观被测离子浓度( $C_{\text{表观}}$ )与所述参考被测离子浓度( $C_{\text{参考}}$ )之间的差( $C_{\text{干扰}}$ )，并由此导出修正值( $C_{\text{修正}}$ )，用于所述液体中所述被测离子的浓度的未来测量值，如利用所述测量装置所确定的。

B  
CN 102445476 B



1. 一种用于操作具有至少一个探针(3)的测量装置(1)的方法,其中所述探针具有至少一个离子选择性电极(2),并且所述探针(3)被构造用于输出取决于液体(20)中被测离子的浓度的测量信号,所述测量装置(1)被构造用于基于校准函数来表示来自于所述测量信号的所述被测离子的浓度的测量值,

其中,所述方法包括如下步骤:

- 提供所述液体的第一样品;
- 利用标准加入法确定更新的校准函数,其中所述第一样品用标准溶液补充至少一次,所述标准溶液具有已知浓度的所述被测离子;
- 基于所述更新的校准函数,确定所述第一样品中的所述被测离子的浓度的测量值,作为表观被测离子浓度( $C_{\text{表观}}$ );
- 提供所述液体的第二样品,其中所述第二样品的组成与所述第一样品的组成对应;
- 利用参考方法,确定所述第二样品中的所述被测离子的浓度的测量值,作为参考被测离子浓度( $C_{\text{参考}}$ );
- 确定所述表观被测离子浓度( $C_{\text{表观}}$ )与所述参考被测离子浓度( $C_{\text{参考}}$ )之间的差( $C_{\text{干扰}}$ ),并由此导出用于所述测量装置(1)所确定的所述液体中所述被测离子的浓度的未来测量值的修正值( $C_{\text{修正}}$ )。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,在利用所述标准溶液对所述第一样品的每一次补充之后,记录表示经补充的所述第一样品中所述被测离子的浓度的探针测量信号。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中利用所述标准加入法确定更新的校准函数的步骤至少包括如下子步骤:

- 用第一预定量的所述标准溶液补充所述第一样品;
- 记录探针测量信号,所述探针测量信号表示经补充的所述第一样品中的所述被测离子的浓度;
- 确定预定的校准函数的参数。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,利用所述标准加入法确定更新的校准函数的步骤,在记录探针测量信号的子步骤和确定预定的校准函数的参数的子步骤之间,还包括如下子步骤:

- 重新用额外预定量的所述标准溶液补充所述第一样品一次或多次,并记录用来表示每个经重新补充的所述第一样品中所述被测离子的浓度的探针测量信号。

5. 根据权利要求3所述的方法,其中所述预定的校准函数的参数之一是校准线的零点。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述参考方法是光度计法或光谱法或化学分析法。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述化学分析法包括滴定法或重量分析测定法。

8. 根据权利要求1所述的方法,

其中,所述测量装置(1)用于监测在过程容器中收集的液体(20);以及,

其中,从所述过程容器中移出一定量的液体以提供所述第一样品和所述第二样品,所述第一样品和所述第二样品均取自所移出量的液体。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述过程容器是管或大桶。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将所述修正值( $C_{\text{修正}}$ )设定为等于所述表观被测离子浓度( $C_{\text{表观}}$ )与所述参考被测离子浓度( $C_{\text{参考}}$ )之间的差( $C_{\text{干扰}}$ )。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,把所述修正值( $C_{\text{修正}}$ )设定为小于所述表观被测离子浓度( $C_{\text{表观}}$ )与所述参考被测离子浓度( $C_{\text{参考}}$ )之间的差( $C_{\text{干扰}}$ )。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述测量装置(1)包括具有数据处理系统(6)的控制单元(4)、显示单元(7)和输入单元(8),所述显示单元用于显示在所述控制单元中处理的数据,所述输入单元(8)用于向所述控制单元输入命令;

其中,基于储存在所述数据处理系统的存储器中的计算机程序由所述数据处理系统(6)执行更新所述校准函数的步骤;以及其中,所更新的校准函数储存在所述数据处理系统(6)的存储器中,使得所述更新的校准函数可用,以利用所述测量装置确定未来测量值。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中基于储存在所述数据处理系统的存储器中的计算机程序,通过所述数据处理系统(6)来确定所述表观被测离子浓度( $C_{\text{表观}}$ )与所述参考被测离子浓度( $C_{\text{参考}}$ )之间的差( $C_{\text{干扰}}$ ),并经由所述显示单元(7)而输出。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,通过经由所述输入单元(8)选择的输入,设定所述修正值( $C_{\text{修正}}$ )等于所述差( $C_{\text{干扰}}$ )或设定所述修正值( $C_{\text{修正}}$ )为小于所述差( $C_{\text{干扰}}$ )的值。

15. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述修正值( $C_{\text{修正}}$ )储存在所述数据处理系统(6)的存储器中,使得在确定所述离子浓度的未来测量值时,基于所述校准函数,从确定的离子浓度的表观测量值中减去所述修正值。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中,所述方法还包括如下的步骤:

- 利用所述探针(3)记录至少一个测量信号,所述测量信号表示过程容器中容纳的液体(20)中的被测离子的浓度;

- 利用所述更新的校准函数,从所述测量信号导出所述被测离子浓度的表观测量值;以及

- 通过从所述被测离子浓度的表观测量值中减去所述修正值( $C_{\text{修正}}$ ),而从所述被测离子浓度的表观测量值导出所述被测离子浓度的修正的测量值。

## 操作具有至少一个探针的测量装置的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于操作具有至少一个探针的测量装置的方法，该探针具有至少一个离子选择性电极。

### 背景技术

[0002] 通常，离子选择性电极(ISE)是电化学传感器，在使用离子选择性电极的情况下，被测介质与传感电极之间的平衡加尔瓦尼电压的相对变化优选地受到某种离子的显著活性变化的影响。这种离子选择性电极允许相对简单并快速地确定在不同介质(即使是例如在浑浊的且彩色的溶液)中的离子浓度。离子选择性电极例如可应用于过程液体分析中以及应用于废水分析中。

[0003] 利用离子选择性电极进行电位测量在度量衡上很大程度对应于经典的 pH 测量技术，所述经典的 pH 测量技术基于 pH 玻璃膜电极。参考于具有基本上恒定的电位的参考电极，例如已知的 Ag/AgCl- 电极的参考电位，可利用高阻抗电压计，高度准确地确定液体中被测离子的浓度，几乎不受装置因素的影响。

[0004] 当前，除了玻璃膜，还可使用已知为固体的膜或聚合物膜作为这种电极的离子选择性组件。通常，聚合物膜包括作为亲油性溶剂的增塑剂、某种待测离子的盐以及用于将所述膜支撑在一起作为网络形成体的聚合物材料，其中所述盐具有亲油性反离子。通常，在使用阳离子选择性膜的情况下，所述膜中还存在离子载体。这种类型的离子选择性电极描述于例如“*Ion selective electrodes,*” J. Koryta 和 K. Stulik, Cambridge University Press, 1983, S. 61, 或“*Das Arbeiten mit Ionenselektiven Elektroden,*” K. Cammann, H. Galster, Springer, 1996 中。

[0005] 总体上，离子选择性电极，尤其是基于固体或聚合物膜的离子选择性电极，并不是特定地仅响应于待测定的离子的种类，而是还响应于被称为干扰性离子的其他离子，其中待测定的离子在下文中还被称为被测离子。因此，已知例如铵(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)选择性电极还响应于化学类似的钾离子(K<sup>+</sup>)，其中所述铵(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)选择性电极在下文中还被称为铵-ISE。以类似的方式，硝酸盐离子(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)选择性电极还响应于氯离子(Cl<sup>-</sup>)，其中所述硝酸盐离子(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)选择性电极在下文中还被称为硝酸盐-ISE。在水分析中，这对于 ISE 应用尤其具有干扰性，因为氯化物几乎普遍地存在于饮用水中以及存在于废水中，当其高于某最低浓度时，削弱了硝酸盐浓度的测量。

[0006] 例如，参考摩尔浓度，铵-ISE 的选择性相对于钾为 1:10。由此，在确定的铵浓度存在下，铵-ISE 给出如在高至 10 倍的钾浓度的存在下相同的测量信号。参考摩尔浓度，硝酸盐-ISE 具有相对于氯的 1:100 的选择性。因此，需要高至 100 倍的氯化物浓度，以便使得硝酸盐-ISE 输出与在确定的硝酸盐浓度下的相同的测量信号。

[0007] 在废水分析中，硝酸盐氮(硝酸盐-N)参数(即相对于水样品的体积在水样品中存在的硝酸盐离子中束缚的氮的质量)以及铵氮(铵-N)参数(即相对于水样品的体积在水样品中存在的铵离子中束缚的氮的质量)是最重要的指标，因为它们受法规的限制和 / 或需要

付费。参考确定的质量浓度的氯化物离子对硝酸盐 -N 参数的干扰性影响,前述硝酸盐 -ISE 的选择性设定为例如 1:440。参考确定的质量浓度的钾离子对铵 -N 参数的干扰性影响,铵 -ISE 的选择性设定为例如 1:28。

[0008] 通常,废水厂的废水中的铵 -N 参数的范围为 0.1 至 20mg/l 铵 -N 之间。在城市废水中,钾浓度的范围通常为 20mg/l。例如,在相对于样品中存在的钾离子浓度铵 -ISE 的选择性为 1:28 的情况下,获得铵 -N 的测量值,该值太高,约为 1mg/l。这通常是不可接受的。

[0009] 因此,人们致力于修正这种来自于离子选择性电极且被存在的干扰性离子破坏的测量值。

[0010] 用于补偿离子选择性电极的交叉敏感度的机会包括,利用另外的电极测量干扰性离子,例如氯离子或钾离子的浓度,并考虑该具体测量电极,例如铵 -ISE 或硝酸盐 -ISE 的选择性,来修正测量的干扰性离子浓度对测量电极的测量信号的干扰性影响。用于预期的干扰性离子的另外的选择性 ISE 是对于另外的电极的选择,所述另外的电极例如为氯离子的离子选择性电极(氯化物 -ISE)或钾离子的离子选择性电极(钾 -ISE)。这种另外的 ISE 也被称为测量装置的补偿 -ISE。

[0011] 然而,这样的溶液具有缺点:所述另外的 ISE 必须被购买和维护,并且,例如,按确定的间隔通过替换所述离子选择性膜来更新。尤其是,如同提供用于监测实际感兴趣的被测离子的 ISE,所述另外的 ISE 必须以定期的间隔进行校准或调整。这导致了额外的维护成本,并导致了制造该测量装置的增加的成本。

[0012] 在这种情况下,应当注意,不恰当地调整补偿 -ISE 会导致不合格的测量值。因此,对于具有测量 -ISE 和补偿 -ISE 的测量装置,其具有的补偿 -ISE 越多,结构就越复杂,最终也就更易于受到干扰的影响。

[0013] 另一种非常简单且通常足够的修正方法使用了可购自本申请当前受让人的测量装置 ISEmax CAS40,用于利用铵 ISE 测量并监测城市废水处理厂中的铵浓度。在这种情况下,利用了这样的事实,即,总体上,城市废水处理厂的水中的钾离子的浓度仅发生微小的波动,其中该钾离子是铵 -ISE 的干扰性离子。由此,钾离子的干扰性影响是基本上恒定的,并且由此可通过将得自于铵 -ISE 的测量值减小一个固定的预定量而进行补偿。在钾离子的平均浓度例如为 20mg/l 的情况下,导致铵 -N 的读数升高了约 1mg/l。该值例如可固定地预定为修正值,并从各个浓度值中减去该值以形成经修正的测量值,其中所述浓度值从由铵 -ISE 输送的测量信号而导出。在待监测液体中的钾离子浓度的波动发生在例如约 15mg/l 至 25mg/l 的相对窄范围的程度下,仅引起相对小的误差,这在许多应用中是可接受的。理想地,由技术人员凭借对于实际测量点存在的干扰性离子浓度以及它们对于测量装置的测量准确度的影响的经验来设定该修正值。

## 发明内容

[0014] 不受限于本领域技术人员的知识,本发明的目的是提供一种用于操作具有离子选择性电极的测量装置的简易方法,用于测量被测离子在液体中的浓度,其中,补偿了所述离子选择性电极的交叉敏感度。

[0015] 该目的通过一种用于操作具有至少一个探针的测量装置的方法而实现,所述探针具有至少一个离子选择性电极,并且所述探针被配备用于输出取决于被测离子在液体中的

浓度的测量信号,其中,基于校准函数,所述测量装置被配备用于表示来自于由探针输出的测量信号的被测离子浓度的测量值,

[0016] 其中,所述方法包括如下步骤:

[0017] - 提供液体的第一样品;

[0018] - 利用标准加入法确定更新的校准函数,其中,所述第一样品用标准溶液补充至少一次,所述标准溶液具有已知浓度的被测离子;

[0019] - 基于所述更新的校准函数,确定所述第一样品中的被测离子浓度的测量值,作为表观被测离子浓度;

[0020] - 提供液体的第二样品,其中所述第二样品的组成与所述第一样品的组成对应;

[0021] - 利用参考方法,确定所述第二样品中的被测离子浓度的测量值,作为参考被测离子浓度;

[0022] - 确定表观被测离子浓度与参考被测离子浓度之间的差,并由此导出修正值,用于液体中的被测离子浓度的未来测量值,如利用所述测量装置所确定的。

[0023] 由此获得的修正值不再纯粹地取决于操作者的经验,而是基于参考测量而获得的。因此,所述离子选择性电极的干扰效应与交叉敏感度的补偿也可由未受过训练的人员来实施。对于该方法,并不需要用于测定干扰性离子的浓度的其他测量探针。理想地,所述参考方法可获得实际被测离子浓度的非常精确的测量值。而先前的的补偿方法是基于或者同时测量或者估计干扰性离子的浓度,并由此导出修正值,利用参考方法确定被测离子的浓度,以便通过该修正值将除干扰性离子浓度之外的所有干扰性影响、例如在待监测液体中存在的其他化合物均考虑在内。这对于在未知的或非典型的废水中的应用情况是极其有利的。

[0024] 在标准加入法中,将确定量的具有已知浓度的标准溶液加入至第一样品中一次或数次,在这里也被称为“补充样品”。优选地,在利用所述标准溶液对第一样品的每次补充之后,记录表示被测离子在经补充的第一样品中的浓度的探针的测量信号。如果存在来自样品补充的足够数目的校准测量点,则例如利用线性回归可计算被测离子在原样品中的浓度。而且,除了基于通过对补充的样品的测量而获得的校准测量点的更新的校准函数之外,还可以确定尤其是零点或轴截距,以及在给定情况下的校准线的斜率。

[0025] 补充之前在样品中存在的被测离子的浓度可通过外推法由校准函数确定。

[0026] 利用标准加入法确定更新的校准函数可至少包括如下步骤:

[0027] - 用第一预定量的标准溶液补充所述第一样品;

[0028] - 记录探针测量信号,所述探针测量信号表示在经补充的第一样品中的被测离子的浓度;

[0029] - 可选择地,重新用额外预定量的所述标准溶液补充所述第一样品一次或多次,并记录探针测量信号,所述探针测量信号表示每个经重新补充的第一样品中被测离子的浓度;

[0030] - 确定所述预定的校准函数的至少一个参数,尤其是确定校准线的至少零点。

[0031] 例如,线性函数、对数函数、多项式函数或一些其他函数可被预定作为用于描述离子选择性电极的测量信号与待监测的液体中的被测离子的浓度的关系的校准函数。所述标准加入法的作用是利用回归来确定所述预定的校准函数的参数,例如零点、轴截距或系数。

通常,校准线的作用是作为在离子选择性电极的情况下校准函数。通过线性回归,可随后由通过标准加入法确定的测量点确定零点,以及在存在足够数目的测量点的给定情况下确定校准线的斜率,。

[0032] 所述参考方法可以是光度计法或光谱法或化学分析法,所述化学分析法尤其是滴定法或重量分析测定法。

[0033] 所述测量装置可用于监测在过程容器中尤其是管或大桶中收集的液体。在这种情况下,能够从该过程容器中移出一定量的液体,用于提供第一样品和第二样品。这样,能够确保第二样品的组成对应于第一样品的组成。当然,也可以将第一和第二样品一个接一个地移出,即在不同的时间点从过程容器中移出,只要第二样品的组成对应于第一样品的组成。此处“对应的组成”是指样品具有基本相同的干扰性离子浓度、待测量离子浓度以及均匀的水基质,即,在废水中存在其他组分的相同百分比。

[0034] 可将修正值设定为等于所述表观被测离子浓度与参考被测离子浓度之间的差。随后,从基于更新的校准函数由探针测量信号确定的各个测量值中减去所述修正值,以补偿干扰影响。

[0035] 作为替换,可以预定修正值,使它小于所述表观被测离子浓度与参考被测离子浓度之间的差。随后,相应地,从各个测量值中减去所述较小的修正值,以补偿干扰影响,其中所述测量值是基于更新的校准函数由探针测量信号确定的。当待监测液体中的被测离子的浓度(例如铵或硝酸盐的浓度)非常小,且干扰性离子的浓度相对于被测离子的浓度波动明显时,这是有利的。在这种情况下,可以通过从由探针的测量信号确定的测量值中减去表观被测离子浓度与参考被测离子浓度之间的确定的差,导致负的(negative)测量结果。在这种情况下,可有益地为操作人员提供机会,使得提供一定程度上小于表观被测离子浓度与参考被测离子浓度之间的整个差的修正值。这样,事实上仅部分地修正了干扰影响;然而,另一方面,避免了负的测量结果。

[0036] 所述测量装置可包括具有数据处理系统的控制单元、显示单元和输入单元,显示单元尤其是用于显示控制单元中处理的数据,输入单元用于向控制单元输入命令。随后,可基于在数据处理系统的存储器中储存的计算机程序,通过数据处理系统来实施更新校准函数的步骤,其中,所更新的校准函数或所述校准函数的更新的参数储存在数据处理系统的存储器中,使得它们可用,以利用测量装置确定未来的测量值。可将具有数据处理单元的控制单元设置在单独的模块中,例如,设置在单独的测量变送器外壳中。然而,这同样能够将控制单元的功能分配至多个装置,所述多个装置彼此连接以交换数据,例如,第一测量变送器单元被容纳在测量变送器外壳中,并与之连接,上级单元、例如计算机或过程控制站通过网络与测量变送器连接。此外,可在设置于探针中的微型计算机中实施控制单元的一部分功能,且所述微型计算机连接至远距离测量变送器单元以便数据交换。

[0037] 还可以通过数据处理系统,利用储存在数据处理系统的存储器中的其他的计算机程序来确定表观被测离子浓度与参考被测离子浓度之间的差,并输出至显示单元。随后,操作者可决定是否将所述表观被测离子浓度与参考被测离子浓度之间的差用作修正值。该选择可由操作者通过经由控制单元的输入系统的输入来选择。可选地,操作者还可以得到不同于对于表观被测离子浓度与参考被测离子浓度之间的差的输出的修正值。例如,得到的所选的修正值可以小于被输出的差。由被输出的差而导出的修正值可由操作者经由控制单

元的输入系统而输入。

[0038] 所述修正值可储存在数据处理单元的存储器中。这样,它对数据处理单元尤其是数据处理单元的微处理器可用,以用于从使用校准函数确定的离子浓度的表观测量值来确定离子浓度的未来测量值。

[0039] 如果所述测量装置待应用于监测液体,例如,城市水处理厂的废水,则用于操作所述测量装置的方法可以还包括如下步骤:

[0040] - 利用探针记录至少一个测量信号,其表示容纳在过程容器中的液体中的被测离子浓度;

[0041] - 利用更新的校准函数,从所述测量信号导出被测离子浓度的表观测量值;以及

[0042] - 通过从所述被测离子浓度的表观测量值中减去修正值,而从所述被测离子浓度的表观测量值得到被测离子浓度的修正的测量值。

[0043] 这样,获得了在所监测液体中的被测离子浓度的测量值,其中,尽可能地消除了由存在的干扰性离子造成的破坏。

## 附图说明

[0044] 下面将基于附图所示的实施方式的说明性实施例来更详细地描述本发明,该唯一的附图如下:

[0045] 图 1 是具有探针的测量装置,所述探针包括离子选择性电极。

## 具体实施方式

[0046] 图 1 中示意性显示的测量装置 1 包括探针 13,所述探针包括具有离子选择性膜 12 的电极 2,所述离子选择性膜对某些被测离子(例如铵离子或硝酸根离子)具有选择性。在离子选择性膜 12 与待监测的液体 20 接触时,取决于液体 20 中被测离子的浓度,离子选择性膜 12 上的电势升高。在电位测量方法中,相对于参考电极 3 的电势来测量膜 12 上的电势升高。参考电极 3 例如可以是 Ag/AgCl 电极。在该实施例中,离子选择性电极 2 和参考电极 3 形成了单杆式测量链 13,所述单杆式测量链经由界面 14 连接至用作测量装置 1 的控制单元的测量变送器 4。探针 13 的测量信号是单杆式测量链的测量链电压。例如,测量信号在具体作为传感器插头的探针界面 14 处被转换,并被传输至测量变送器 4。可调整所述测量信号,并将其作为模拟信号经由界面 14 而传输。然而,还可能的是,界面 14 具有模拟 / 数字转换器,所述转换器数字化测量链电压,并将其提供至微控制器做另外的处理;所述微控制器可同样地作为界面 14 的部件而提供。从界面 14 至测量变送器 4 的传输可以利用电线或是以无线的方式,例如经由感应的、电容性的或光耦合的方式,或者甚至经由无线电的方式。

[0047] 测量变送器 4 具有输入部 5,经由该输入部可以将探针 13 的测量信号输入至测量变送器 4 的数据处理系统 6。所述数据处理系统 6 尤其包括处理器(例如微控制器),以及数据存储器(例如 EEPROM 数据存储器),在所述存储器中可储存数据和程序。除了所述数据处理系统 6 之外,测量变送器 4 还具有显示系统 7,利用所述显示系统,例如可显示测量值、操作数据、使用者输入的命令、选择菜单以及警告报告。在这种情况下,该显示系统可以例如是传统的显示器。此外,所述测量变送器 4 具有输入系统 8,使用者可经由所述输入系统输

入命令,例如通过选择显示系统上示出的多个菜单点而输入命令。所述输入系统 8 可包括键盘、一个或多个开关,尤其是旋转按钮开关、触摸敏感表面或其他已知的输入方式。

[0048] 此外,测量变送器 4 可包括另一界面 9,其具有数据线 10 用于经由例如总线系统的网络或经由例如以太网的网络,将来自数据处理系统 6 的数据传输至上级单元尤其是过程控制站。所述测量变送器 4 可具有其他的界面 11,例如 USB 界面,用于连接外部存储器,尤其是便携式的存储器。

[0049] 由数据处理系统 6 的处理器可实施的测量程序储存在数据处理系统 6 的存储器中;所述测量程序用于基于在界面 5 上方获得的探针 3 的测量信号确定测量值。为此,将校准函数储存在数据处理系统 6 的另外的存储器中;所述校准函数将被测离子浓度表示为探针 3 的测量信号的函数。在此处描述的实施例中,储存了一条线作为校准函数;所述校准线将探针 3 的测量链电压表示为被测离子浓度的以 10 为底的对数函数,即  $E(\log(c))$ 。利用所述校准线,测量链电压的每一值均与确定的被测离子浓度或被测离子活性相关,所述被测离子活性可被转化为被测离子浓度。在所述测量装置 1 的测量操作中,执行所述测量程序的处理器与存储器相通,在所述存储器中储存了校准线,使得基于校准线来确定探针 3 的每一个记录的测量信号的被测离子浓度。

[0050] 然而,由此确定的离子浓度测量仅是液体 20 的表观被测离子浓度  $C_{\text{表观}}$ ,因为如前所述,其受到了干扰影响,例如受到存在于液体 20 中的干扰性离子的影响。因此,将修正值  $C_{\text{修正}}$  储存在数据处理设置的数据存储器中。执行所述测量程序的处理器能够获得用于确定修正的被测离子浓度的储存内容。从所确定的表观被测离子浓度  $C_{\text{表观}}$  中减去所储存的修正值  $C_{\text{修正}}$ 。然后,将由此确定的修正的被测离子浓度输出至显示单元 7 和 / 或经由界面 9 送至上级单元和 / 或储存在测量变送器 4 的存储器中。

[0051] 所述校准函数可以随时更新。在此处所描述的实施例中,校准函数是一条线。在这种情况下,更新所述校准线的零点或轴截距。如果存在足够数目的校准测量点,则也更新所述校准线的斜率。这个步骤也被称为调整或校准。所述修正值  $C_{\text{修正}}$  也可以随时被再次确定,优选在所述调整或校准的同时进行。

[0052] 下面更加详细地描述了修正值  $C_{\text{修正}}$  的确定。

[0053] 在第一步中,从待监测的液体 20 中移出确定量的液体;所述液体 20 例如可以是来自城市废水厂废水的水。将所取的液体的量分至两个样品中。当然,可选地,这两个样品也可以一个接一个地移出,尤其是在取样之间有一段时间,只要能够确保这两个样品在其组成上相互对应。

[0054] 第一样品用于更新该储存在数据处理系统 6 的存储器中的校准函数。这种更新借助于标准加入法进行。

[0055] 为此,在第一步中,将探针 3 浸没至所述样品中;利用测量变送器 4 记录探针 3 的测量信号,并将其作为第一校准测量点进行储存。此后,将预定量的具有已知的被测离子浓度——例如已知的铵离子浓度或硝酸根离子浓度——的标准溶液加入至所述样品中。该方法步骤还被称为“补充”。再次将探针 3 浸没在由此补充的溶液中,并记录测量变送器 4 的探针 3 的测量信号,并作为第二校准测量点进行储存。所述样品被补充至少一次,优选多次,并在每种情况下,记录其他的校准测量点,并将其储存在测量变送器 4 中。

[0056] 根据存在的校准测量点的数目,可实施 1 个点校准以确定所述校准线的零点;可

实施 2 个点校准以确定所述校准线的零点和斜率；或者，在存在大量测量校准点的情况下，可实施回归法以确定校准线。为了该目的，将程序模块储存在数据处理系统 6 的存储器中。所述程序模块可由数据处理系统 6 的处理器执行，使得根据储存的校准测量点来确定更新的函数或更新的参数并且将其储存在存储器中，当运行所述测量程序以确定被测离子浓度的值时，每一次更新，处理器均能存取所述存储器。

[0057] 利用由此确定的或更新的校准线，能够确定在原第一样品（未补充的）中的被测离子浓度的值。由此确定的测量浓度值给出表观被测离子浓度，根据下述关系式，所述表观被测离子浓度由实际存在的被测离子浓度  $C_{\text{测量}}$  的总和与干扰影响  $C_{\text{干扰}}$  的整体而构成。

$$[0058] C_{\text{表观}} = C_{\text{测量}} + C_{\text{干扰}}$$

[0059] 如果探针 3 具有铵 ISE，则样品中存在的钾离子浓度基本上被添加至干扰影响  $C_{\text{干扰}}$  的整体中。如果探针 3 是硝酸盐 ISE，则样品中存在的氯离子浓度基本上被添加至干扰影响  $C_{\text{干扰}}$  的整体中。

[0060] 在第二样品中，利用参考方法确定被测离子浓度。所述参考方法例如可以是光度实验室法，如一种被称为“试管测试（cuvette test）”，但是也可以使用另一种分析化学方法，如滴定法或重量分析测定法。优选地，与离子选择性电极 2 相比，所述参考方法应对于被测离子具有更高的选择性。具体地，其不应受到干扰影响  $C_{\text{干扰}}$  的影响，或者，与离子选择性电极 2 相比，其受到较小程度的影响，其中所述干扰影响影响了离子选择性电极 2 的电势。因此，在所述参考方法中确定的参考被测离子浓度  $C_{\text{参考}}$  是在样品中实际被测离子浓度  $C_{\text{测量}}$  的更精确测量值。因此，可以将参考被测离子浓度  $C_{\text{参考}}$  设定为约等于实际被测离子浓度  $C_{\text{测量}}$ 。因此，可根据下述关系式由  $C_{\text{表观}}$  来计算包含在该样品中的其他离子的干扰影响  $C_{\text{干扰}}$ 。

$$[0061] C_{\text{干扰}} = C_{\text{表观}} - C_{\text{参考}}$$

[0062] 上述进一步提及的修正值  $C_{\text{修正}}$  从  $C_{\text{干扰}}$  导出，并被储存在测量变送器 4 的数据存储器中。如上述，利用校准函数 3 由探针的测量信号确定的所有测量值利用该修正值而减小，以获得经修正的被测离子浓度，所述经修正的被测离子浓度较好地对应于实际被测离子浓度  $C_{\text{测量}}$ 。

[0063] 可以将修正值  $C_{\text{修正}}$  设定为例如等于确定的干扰影响  $C_{\text{干扰}}$ 。这可以利用储存在存储器中的对应程序模块，由测量变送器 4 的数据处理系统 6 而自动地执行。

[0064] 在测量被监视液体时，如果该被测离子浓度（例如铵离子浓度）非常小，并且被监测液体 20 的干扰性离子浓度在某时间点强烈波动，在该时间点，较之在确定干扰离子影响  $C_{\text{干扰}}$  的时间点，干扰性离子的影响更小，则会发生表观被测离子浓度  $C_{\text{表观}}$  小于确定的修正值  $C_{\text{修正}}$ 。相应地，通过从表观被测离子浓度  $C_{\text{表观}}$  减去修正值  $C_{\text{修正}}$ ，这种情况下，就导致了负的测量值。为了避免这样的结果，可以设定  $C_{\text{修正}} < C_{\text{干扰}}$  ( $0 < C_{\text{修正}} < C_{\text{干扰}}$ )，其仅对应于部分修正。

[0065] 为此，在所述程序中可提供输入的机会，用于确定储存在数据处理系统 6 的存储器中的修正值  $C_{\text{修正}}$ ，且所述程序是可由数据处理系统 6 的处理器执行的，使得将  $C_{\text{修正}}$  设定为操作者经由输入设备 8 的输入。在这种情况下，在数据处理单元 6 中确定的值  $C_{\text{干扰}}$  代表干扰影响的整体，可以将其经由显示单元 7 输出，使得操作者能够导出并输入基于例如  $C_{\text{干扰}}$  值的一定程度上较小的修正值  $C_{\text{修正}}$ 。可选地，还可以提供在数据处理系统 6 的存储器中的程序，用于进行运算，通过所述运算，可从基于经验值的  $C_{\text{干扰}}$  值或对离子选择性电极 2 的干扰

影响的模型而导出表示首先确定的干扰影响的整体的修正值  $C_{\text{修正}}$ 。所述程序可由数据处理系统 6 的处理器执行,使得自动地从值  $C_{\text{干扰}}$  导出修正值  $C_{\text{修正}}$ 。

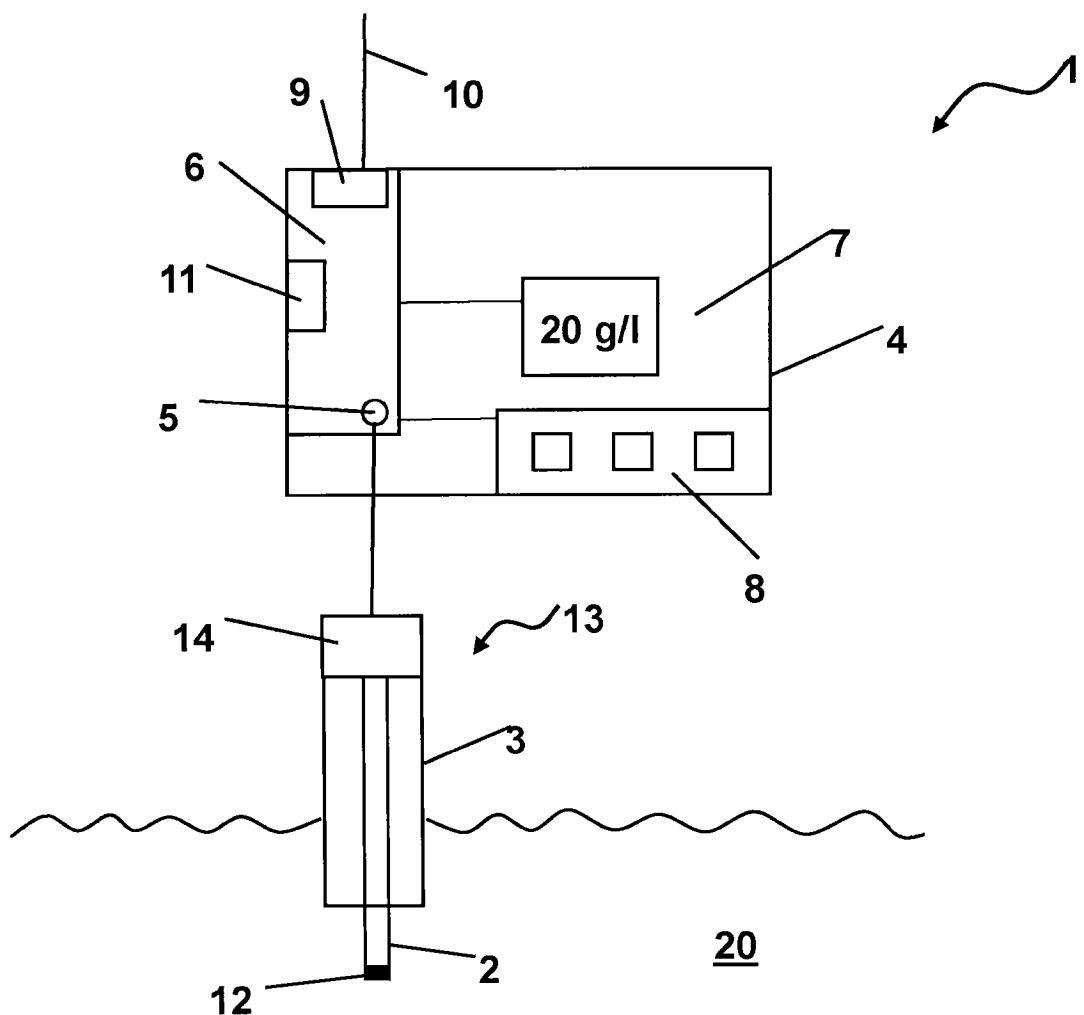


图 1