



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: G 01 N 27/30

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

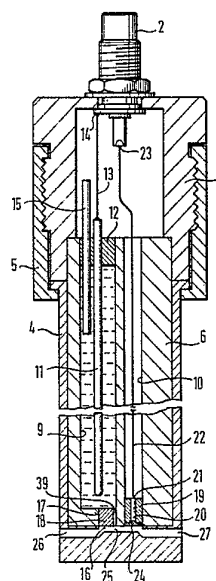
⑪

634 660

⑳ Gesuchsnummer:	9755/78	㉓ Inhaber:	Dr. E. Fresenius Chem.-pharm.Industrie KG Apparatebau KG, Bad Homburg (DE)
㉒ Teilgesuch von:	885/76		
㉔ Anmeldungsdatum:	26.01.1976	㉔ Erfinder:	Dr. Dr. Johannes Georg Schindler, Marburg/Lahn (DE) Werner Riemann, Marburg/Lahn (DE)
㉖ Priorität(en):	27.01.1975 DE 2503176		
㉘ Patent erteilt:	15.02.1983		
㉚ Patentschrift veröffentlicht:	15.02.1983	㉘ Vertreter:	A. Misrachi, Ecublens VD

㉚ Bezugselektrode für elektrochemische Messanordnung.

㉚ Trotz einer möglichst kleinen Kontaktzone, welche die Miniaturisierungsmöglichkeit begünstigt, soll mit der Bezugselektrode ein stabiles Diffusionspotential erzielt werden. Hierzu besteht die Kontaktzone der Bezugselektrode aus einer Durchgangsöffnung (39) in Form einer Kerbe in der Seitenwand eines im Elektrodenkörper (6) eingepressten PTFE-Stopfens (18). Die Öffnung ist so klein, dass die Ausflussgeschwindigkeit des Schlüsselektrolyten bei normalen Druckverhältnissen und Zimmertemperatur weniger als $5 \times 10^{-6} \mu\text{l/sec}$ beträgt.



PATENTANSPRÜCHE

1. Bezugs elektrode für elektrochemische Messanordnung mit kapillarer Kontaktzone zwischen einer Messflüssigkeit und einem in einem Elektrodenkörper enthaltenen Schlüsselelektrolyten, insbesondere für eine Einstabmesskette, dadurch gekennzeichnet, dass die Kontaktzone aus einer Durchgangsöffnung (39, 31) in einem PTFE-Abschlusselement (18, 30) des Elektrodenkörpers besteht, die so klein ist, dass die Ausflussgeschwindigkeit des Schlüsselelektrolyten bei normalen Druckverhältnissen und Zimmertemperatur weniger als 5×10^{-6} µl/sec beträgt.

2. Bezugs elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchgangsöffnung (39) aus einer Kerbe am Umfang eines im Elektrodenkörper (6) aus PTFE eingepressten PTFE-Stopfens (18) besteht, deren Tiefe nicht mehr als 0,1 mm, vorzugsweise 0,05 mm beträgt.

3. Bezugs elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchgangsöffnung aus einem Loch (31) von höchstens etwa 0,01 mm Durchmesser in einer auf die Oberfläche des Elektrodenkörpers (6) aufgeschweissten Membran (30) aus PTFE besteht.

4. Bezugs elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchgangsöffnung so klein ist, dass die Ausflussgeschwindigkeit des Schlüsselelektrolyten weniger als $2,6 \times 10^{-6}$ µl/sec beträgt.

Ionenselektive Elektroden haben in letzter Zeit für elektrochemische Messungen verschiedener Art, insbesondere in der Physiologie, erhebliche Bedeutung gewonnen (vgl. K. Cammann, «Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden», Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973). Man unterscheidet Festkörpermembranelektroden und Flüssigmembranelektroden. Als weitere Entwicklung der letzteren können die Drahtüberzug-Elektroden angesehen werden (vgl. K. Cammann, S. 106). Sie bestehen aus einem dünnen Platindraht, der mit einer Schicht Polyvinylchlorid (PVC) überzogen ist. Die PVC-Schicht ist mit der aktiven Phase, d.h. der ionenselektiven Substanz, getränkt. Diese Elektroden sind im Vergleich zu den normalen Flüssigmembranelektroden mit innerem Elektrolyt leicht herzustellen und zu miniaturisieren, sowie lageunabhängig. Das Selektivitätsverhältnis ist günstiger als bei entsprechenden Flüssigmembran-Elektrodentypen, die Ansprechzeit ist sehr kurz und die Lebensdauer kann wesentlich höher als bei normalen Flüssigmembranelektroden sein, jedoch treten häufig feine Risse der PVC-Schicht auf, wodurch die Elektrode unbrauchbar wird.

Diese Elektroden eignen sich wegen ihrer kleinen Abmessungen besonders gut zum Bau einer sogenannten Einstab-Messkette, d.h. einer elektrochemischen Zelle, bei der die Messelektrode und eine Bezugs elektrode nahe beieinander untergebracht sind. Solche Einstab-Messketten sind besonders für Durchflussmessungen geeignet.

Es sind zwar Bezugs elektroden mit kapillarer Kontaktzone mit der Messflüssigkeit bekannt, jedoch haben sich diese in der Praxis nicht bewährt, weil sie instabile Diffusionspotentiale zeigen. In der Fachwelt werden deshalb nur noch Bezugs elektroden empfohlen, bei denen der die Stromleitung zum Anschlussdraht vermittelnde Stromschlüssel-Elektrolyt durch eine ungefettete Schliffverbindung in die Messflüssigkeit austreten kann (s. das erwähnte Buch von Cammann, S. 47). Es muss dabei in Kauf genommen werden, dass die Ausflussrate des Stromschlüssel-Elektrolyten verhältnismässig gross ist und deshalb die Messlösung verunreinigt bzw. sogar vergiftet. Ferner muss der Stromschlüssel-Elektrolyt laufend zugeführt werden.

Demgemäss ergibt sich die Aufgabe, die bekannten Bezugs elektroden derart umzugestalten, dass trotz einer möglichst klei-

nen Kontaktzone ein stabiles Diffusionspotential erzielt wird.

Mit der im Patentanspruch 1 definierten Erfindung kann dieses Ziel erreicht werden.

Die Durchgangsöffnung kann beispielsweise so ausgeführt werden, dass an der Seitenwand eines Stopfens aus PTFE eine Mikrokerbe angebracht wird und dass dann dieser Stopfen in eine entsprechende Öffnung des aus PTFE bestehenden Elektrodenkörpers eingepresst wird.

Die Verwendung der beschriebenen Bezugs elektrode kann auch mit Vorteil bei konventionellen Ein- und Mehrstab-Messketten erfolgen.

Die Erfindung wird nachstehend an Hand der Zeichnung beispielsweise erläutert. Hierin sind

Fig. 1 ein Schaubild einer Einstab-Messkette mit der neuen Bezugs elektrode,

Fig. 2 ein Längsschnitt derselben,

Fig. 3 eine Phantomdarstellung der abnehmbaren Hülse und

Fig. 4 eine Untersicht einer abgewandelten Ausführungsform der Messkette bei abgenommener Hülse.

Die Hauptteile der dargestellten Messkette sind der Elektrodenkopf 1 mit Durchführungen für einen Elektrodenstecker 2 und eine Zuleitung 3 für den Bezugs elektrolyt, die Hülse 4, die mittels einer Überwurfmutter 5 mit Schraubgewinde oder Bajonettverschluss an dem Elektrodenkopf 1 festgehalten wird, und der in der Hülse befindliche Elektrodenkörper 6 (Fig. 2).

Im Bodenteil der Hülse 4 befinden sich die Schlauchanschlüsse 7 und 8, die zur Zu- und Abführung der Messflüssigkeit dienen.

Der Elektrodenkopf 1 und die Überwurfmutter 5 bestehen z.B. aus Polyacryl oder Metall, die Hülse 4 aus Polyacryl und der Elektrodenkörper 6 aus PTFE.

Wie Fig. 2 erkennen lässt, besitzt der Elektrodenkörper 6 zwei zylindrische Längsbohrungen 9 und 10. Die Bohrung 9 dient zur Aufnahme der Bezugs elektrode 11 aus Ag/AgCl, die durch einen Stopfen 12 am oberen Ende des Elektrodenkörpers durchgeführt und mittels eines Anschlussdrahtes 13 mit dem Massenanschluss 14 des Koaxial-Steckers 2 verbunden ist. Der Durchführungsstopfen 12 wird ferner von dem Ende 15 der Zuleitung 3 durchragt, durch die der Schlüsselelektrolyt (meist KCl) der Bezugs elektrode zugeführt werden kann.

Die Bohrung 9 geht im in Fig. 2 dargestellten Ausführungsbeispiel nicht ganz in vollem Ausmass zur unteren Stirnfläche 16 des Elektrodenkörpers 6 durch, sondern setzt sich in einem engeren Loch 17 fort. Dieses Loch 17 ist mit einem eingepressten Stopfen 18 aus PTFE verschlossen, der an einer Stelle seiner Umfangsfläche mit einer kleinen längsverlaufenden Kerbe 39 versehen ist, deren Tiefe nicht mehr als 0,1 mm, vorzugsweise weniger als 0,05 mm beträgt. Die Kerbe hat einen solchen Strömungswiderstand, dass die Ausflussrate der Bezugs lösung unter normalen Druckverhältnissen weniger als 5×10^{-6} µl/sec, vorzugsweise weniger als $2,6 \times 10^{-6}$ µl/sec, beträgt.

Die Längsbohrung 10 hat eine geringere lichte Weite (z.B. 2 mm), da sie keine Flüssigkeit aufzunehmen hat. An ihrem unteren Ende befindet sich ein durchbohrter Stopfen 19 aus Polyacryl, in dessen Längsbohrung ein Platindraht 20 eingesetzt ist. An die innere Stirnfläche 21 des Platindrahtes ist ein Anschlussdraht 22 angelötet, der zu dem Innenleiter 23 des Anschlusssteckers 2 führt.

Der Stopfen 19 reicht nicht ganz bis zur Stirnfläche 16 des Elektrodenkörpers 6, sondern ist um etwa 0,1 bis 1 mm gegen diese zurückgesetzt. Der Platindraht 20 ist ebenfalls noch um einen geringen Abstand gegen die untere Stirnfläche des Stopfens 19 zurückgesetzt. In der so gebildeten napfförmigen Vertiefung befindet sich eine feste ionenselektive Substanz 24. Sie besteht vorzugsweise aus einer polymeren Matrix (z.B. PVC), in welche die aktive Phase eingelagert ist. Hierzu wird z.B. eine Lösung von PVC in Cyclohexanon in passendem Verhältnis (15%), mit der aktiven, für die gewünschten Ionen selektiven

Phase gemischt, das Gemisch in die napfförmige Vertiefung eingefüllt und getrocknet.

Durch die geringe Zurücksetzung des Platindrahtes wird eine innige Berührung der selektiven Substanz mit dem Draht gewährleistet und die Gefahr eines unmittelbaren Kontakts des Drahtes mit Kriechspuren der Messflüssigkeit verringert. Statt Platin kann auch ein anderes Material, das geringe Potentialdrift aufweist, für den Draht 20 verwendet werden.

Fig. 4 zeigt noch eine Abwandlung der Ausbildung der Bezugselektrode: Statt des Stopfens 18 ist hier eine dünne Membran 30 aus PTFE auf die Stirnfläche 16 des Elektrodenkörpers aufgeschweisst, um die Öffnung 17 zu überdecken. In der Membran 30 ist ein kleines Loch 31 von höchstens etwa 0,01 mm Ø auf mechanischem oder elektronischem Wege angebracht. Diese Lochgröße ermöglicht es auch bei dieser Ausführungsform, die oben angegebene Ausströmgeschwindigkeit einzuhalten.

Die beschriebene Messkammerkonstruktion hat sich als relativ unempfindlich gegen Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit erwiesen, so dass die Messkette sogar mit einer einfachen Schlauchrollerpumpe pulsierend betrieben werden kann.

Beispiel

Als aktive Substanz wurde das Calciumsalz der Didecylphosphorsäure in Dioctylphenylphosphonat gewählt. Die aktive Phase wurde in der oben beschriebenen Weise mit PVC gemischt und das Gemisch in die napfförmige Vertiefung der Messelektrode eingebracht. Nach dem Trocknen wurde die Ag/AgCl-Bezugselektrode mit 3-molarer KCl-Lösung gefüllt und die Hülse aufgeschoben. Man erhält so eine calciumselektive Einstab-Messkette.

Die Messkammer wurde derart mit einem Flüssigkeitsvorrat verbunden, dass das Messgut zuerst die Messelektrode passiert. Als Pumpe wurde eine handelsübliche Schlauchrollerpumpe verwendet.

⁵ Es wurde zunächst das Aktivitätspotential in reinen CaCl_2 -Lösungen durch Messungen mit verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Die theoretische Elektrodensteilheit (Nernst-Faktor) für zweiwertige Ionen beträgt bei 20 °C 29,083 mV/Aktivitätsdekade. Mit der beschriebenen Durchflussmesskammer wurde eine Potentialänderung von 28,0 mV zwischen 10^{-2} und 10^{-3} Mol CaCl_2 /l gemessen.

Die Anzeigegeschwindigkeit liegt in reinen 10^{-2} und 10^{-3} Mol-Lösungen bei ca 30 sec/Aktivitätsdekade. Unter diesen Bedingungen liess sich eine Messgenauigkeit von $\pm 0,4$ mV und ¹⁵ besser erzielen.

Die Selektivität wurde nach dem Prinzip der Veränderung der Messionenaktivität bei konstant gehaltener Störionenaktivität bestimmt. Wässrige Lösungen von 10^{-2} und 10^{-3} Mol CaCl_2 /l wurden Störionenkonzentrationen von 150 mval Na/l bzw.

²⁰ 150 mval K/l oder 150 mval Mg/l als Chlorid zugesetzt. Unter Berücksichtigung des nicht idealen Verhaltens der verwendeten Lösungen wurden aus den gemessenen Potentialänderungen folgende Selektivitätskonstanten ermittelt: $K_{\text{Ca-Na}} = 9,5 \times 10^{-3}$, $K_{\text{Ca-K}} = 3 \times 10^{-4}$, $K_{\text{Ca-Mg}} = 1,8 \times 10^{-3}$. Demgegenüber findet man in der Literatur (s. Cammann, Seite 98) folgende Werte für ²⁵ Flüssigmembranelektroden mit der gleichen aktiven Phase: $K_{\text{Ca-Na}} = 10^{-3}$, $K_{\text{Ca-K}} = 10^{-3}$, $K_{\text{Ca-Mg}} = 14 \times 10^{-3}$.

Die Potentialmessungen wurden mit dem Digital-pH-Meter E 500 der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) durchgeführt.

³⁰ Die beschriebene Elektrode und auch die mit ihrer Verwendung gebaute Messkette eignen sich wegen ihrer Einfachheit und der relativ billigen Herstellungsmöglichkeit besonders auch als Einmal- und Wegwerfelektroden.

Fig.1

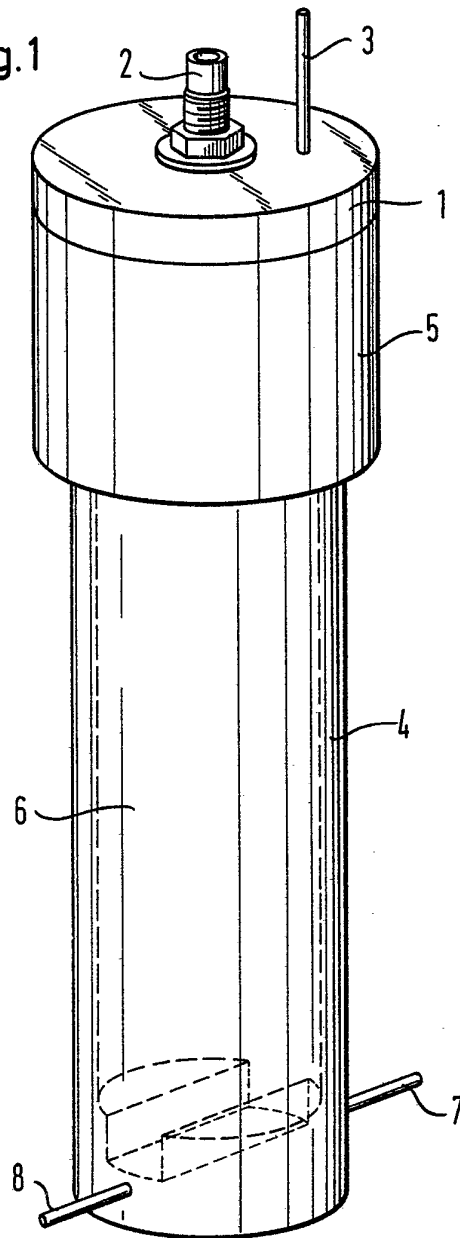


Fig.2

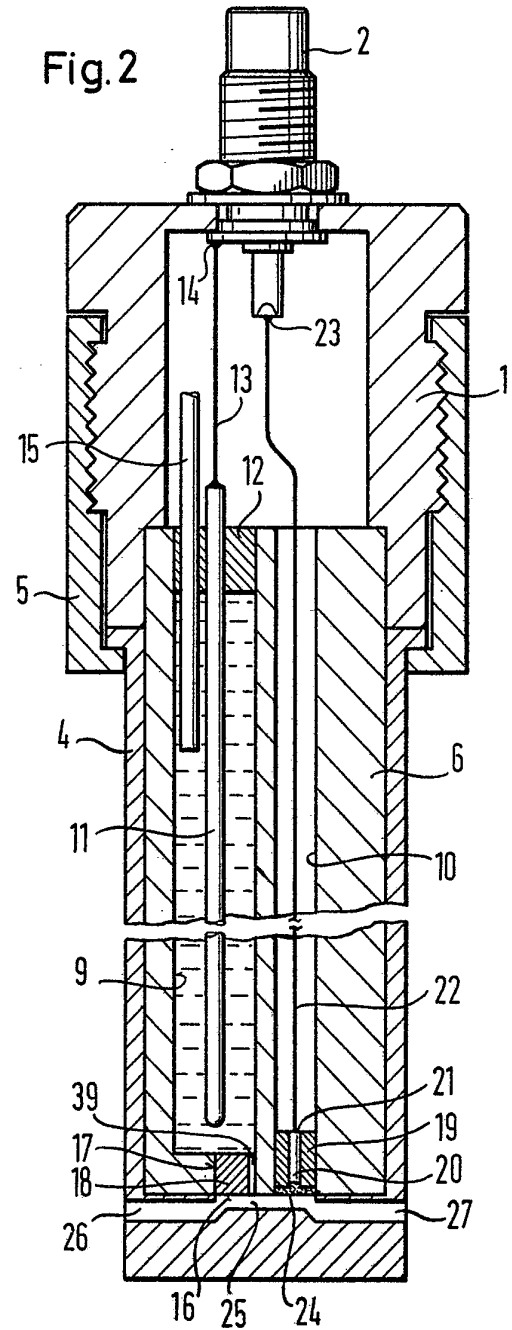


Fig.3

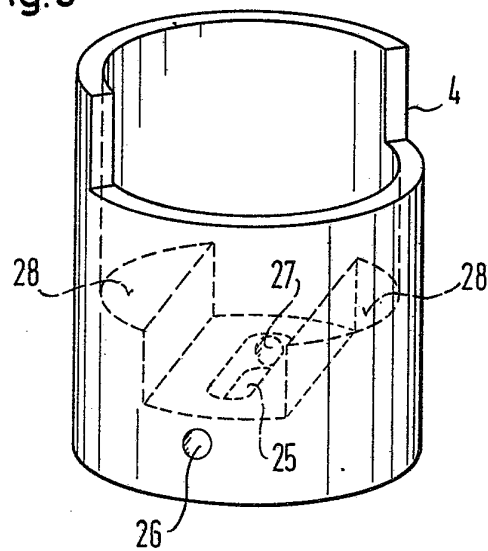


Fig.4

