

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 770822 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **770822**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
G01N 27/54 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.03.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.03.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.09.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

17.03.1976 US 667969

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • The Foxboro Company, Neponset Avenue Foxboro, Mass., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Fletcher, III Kenneth S., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

"On-line" amperometrinen analyysisysteemi ja menetelmä, johon kuuluu automaattinen virran kompensatio

"On-line" amperometriskt analyseringssystem och metod som innefattar automatisk strömkomensation

"On-line" amperometrinen analyysisysteemi ja menetelmä, johon kuuluu automaattinen virran kompensatio - "On-line" amperometriskt analyseringssystem och metod som innefattar automatisk strömkompen-sation

Tämän keksinnön kohteena on prosessinestevirtauksessa olevan kemi-kaalin amperometrinen mittaust. Erikoisesti tämän keksinnön kohteena on amperometrinen analyysimenetelmä ja -systeemi, joissa on kompen-satio prosessivirran virtausnopeuden ja lämpötilan suhteen. Systeemin elektrodit voidaan edullisesti puhdistaa sekä ultraäänellä että sähkökemiallisen anodipulssin avulla luotettavamman virranväkevyy-sarvon aikaansaamiseksi.

Amperometriset analyysimenetelmät mitattavan aineen väkevyyteen ver-rannollisen sähkövirran tuottamiseksi ovat tunnettuja, ja niitä so-velletaan käyttöön erilaisissa teollisissa prosesseissa. Katso esi-merkiksi kirjoitusta: Smith, D.E. ja Zimmerli, F.H., "Electrochemi-cal Methods of Process Analysis", ISA (1972), sivut 153-160. Ampero-metrinen mittaustekniikka perustuu tiettyjen kemikaalilajien sähkö-kemialliseen hapetukseen tai pelkistykseen koestettavaan liuokseen upotettujen sopivien elektrodien pinnalla. Hapetus- tai pelkistys-reaktioon liittyy elektronien siirtyminen kemikaalin ja elektrodin

välillä, mikä aikaansaa sähkövirran. Valitsemalla potentiaali sopivasti voidaan usein valita tietty kemikaalilaji mitattavaksi.

Rajavirta, ts. reaktion maksimivirta, joka saadaan kyseessä olevan komponentin amperometrisessä mittauksessa käytetyllä valitulla potentiaalilla, riippuu lineaarisesti komponentin väkevyydestä nesteen virtausnopeuden ja lämpötilan ollessa vakio. Kokeelliset tutkimukset osoittavat, että rajavirran lämpötilaherkkyys on noin +1,5 % astetta kohti ja että se on verrannollinen likimain hydrodynaamisen virtausnopeuden kuutiojuureen.

Vaikka amperometria voi olla herkkä ja selektiivinen menetelmä "sähköaktiivisten" aineiden suoraa mittausta varten, sen käyttö tähän tarkoitukseen on ollut rajoitettua. Menetelmää sovelletaan pääasiassa amperometrisiin titrauksiin, joissa amperometriä käytetään epäsuorasti ilmaisemaan sähköaktiivisen aineen ilmestyminen tai häviäminen ja siten antamaan merkki titrauksen päättymisestä.

Amperometrinen analysaattorien rajoitetun käyttökelpoisuuden luotettavina välittöminä kemiallisina ilmaisimina voidaan katsoa johtuvan useista eri tekijöistä. Koska saatu sähkövirta-arvo on nestevirran funktio, on ollut välttämätöntä säätää prosessivirtausta, mikä on usein vaikea tehtävä, kun on haluttu mitata prosessivirta niin edustavalla tavalla kuin mahdollista. Merkityksellinen on myös mittalaitteen herkkyyden väheneminen ajan mukana, kun elektrodi peitetty eristävillä kalvoilla. Koska mittaussignaali johtuu elektronien siirtymisestä elektrodin ja liuoksen välisen rajapinnan muodostaman energiakynnyksen poikki, mikä tahansa päällyste tai kerrostuma siinä voi vaikuttaa mittaukseen joko muuttamalla siirtymisvirtaa elektrodipinnan fysikaalisen tukkeutumisen vuoksi tai aiheuttamalla synergistisiä kemiallisia ja fysikaalisia ilmiöitä pinnan aktiivisissa kohdissa.

Aikaisempi yritys ratkaista jälkimmäinen mainituista ongelmista käsittää mittauskennossa olevien elektrodien pintojen puhdistuksen sysäämällä jatkuvasti niitä vasten muovipalloja synkronimoottorin käyttämän pyörivän iskuvälineen avulla. Pallojen vaikutuksen elektrodeihin sanotaan ylläpitävän pysyvän puhtaustason, mikä poistaa mittaussarvon liukumisen, samalla kun termistorilla voidaan kompensoida näytteessä esiintyvät lämpötilavaihtelut. Vaikka valmis-

taja ehdottaakin tällaisen amperometrisen analysaattorin käyttämistä vedessä olevan vapaan tai kokonaisjämmäkloorin jatkuvaan analysointiin, tähän menetelmään sisältyy joka tapauksessa liikkuvien komponenttien käyttö ja siihen liittyviä, toimintahäiriöistä ja kunnossapidosta johtuvia mekaanisia vaikeuksia, joten suurinta mahdollista käyttövarmuutta ei voida saavuttaa.

Keksinnön mukaan virran suhteen kompensoitu nestevirtauksen amperometrinen analyysisysteemi käsittää kanavavälineen virtauksen johtamiseksi sen kautta, elektrodivälineet, jotka ovat kosketuksissa kanavavälineen kautta kulkevan virran kanssa, elektrodivälineiden käsittäessä välineitä, jotka soveltuvat toimimaan mangeettisina virtauksenmittauselektrodeina sekä amperometrisen analyysisysteemin koestus- ja vastaelektrodeina, ja vertauselektrodin sijoitettuna olemaan kosketuksessa nestevirran kanssa potentiostaatin muodostamiseksi mainittujen elektrodivälineitten kanssa, jotka välineet toimivat vasta- ja koestuselektrodeina virran amperometrisessä mittauksessa, näihin elektrodeihin kytketyn välineen aikaansaamaan amperometrinen mittaussignaali, joka edustaa sellaista koestuselektrodin läpi kulkevaa sähkövirtaa, joka tarvitaan synnyttämään ennaltamäärätty potentiaaliero vertaus- ja koestuselektrodien välille, näihin elektrodeihin kytketyn välineen aikaansaamaan magneettinen virtauksenmittaussignaali, joka edustaa nestevirran virtausnopeutta, sekä välineen magneettisen virtauksenmittaussignaalin yhdistämiseksi amperometrisen mittaussignaalin kanssa virran suhteen kompensoidun nestevirtauksen amperometrisen analyysituloksen saavuttamista varten.

Keksinnön toteuttamista varten amperometrinen analyysisysteemi voi käsittää virtausputken, joka muodostaa amperometrisen kennon, jossa ryhmä elektrodeja toimii sekä amperometriseen mittaukseen tarvittavina vasta- ja koestuselektrodeina että magneettisina virtauksenmittauselektrodeina. Yhdistämällä amperometriset mittaus- ja magneettiset virtauksenmittauslaitteet aikaansaadaan parannettu kokonaisjärjestelmä kompensoidun amperometrisen mittauksen suorittamiseksi. Ultraäänensiirtolaitteet on asennettu vasta- ja koestuselektrodien varsien päähän, ja niitä käyttää ultraäänioskillaattori elektrodien aktivoimiseksi riittävällä amplitudilla, niin että eristävä kasaantuma, jollainen voi esiintyä teollisissa sovellutuksissa, tulee poistetuksi ja pysymään poissa. Siltä varalta, että ultraäänipuhdistus kerrostumien poistamiseksi vaatisi energiankäyttöä niin suuressa mää-

rässä, että se aiheuttaisi elektrodipinnan syöpymistä, tämä keksintö käsittää täydentävän puhdistusmenetelmän, jossa käytetään hyväksi sähkökemiallista anodipulssia samanaikaisesti ultraäänipuhdistuksen kanssa.

Systeemi käsittää sopivimmin elektrodien potentiostaattimuodostelman, jossa on kolmielektrodinen piiri, jossa koestuselektrodin potentiaali automaattisesti säilytetään ennalta-asetetussa arvossa vertauselektrodin arvon suhteen takaisinkytkentäsäätösystemin avulla, joka systeemi jatkuvasti säätää sähkövirtaa koestuselektrodin ja apu- eli vastaelektrodin välillä. Tähän elektrodivirtaan verrannollinen lähtösignaali muodostetaan ilmaisemaan tarkkailtavana olevan kemikaalin väkevyyden. Edullisessa potentistaatissa käytetään eristettyä virtalähdettä koestuselektrodia varten, ja eristysjärjestelmä on sellainen, että se tekee mahdolliseksi elektrodien samanaikaisen käytön koestus- ja vastaelektrodeina amperometrisessä virtapiirissä sekä magneettisina virtauksenmittauselektrodeina. Lopullisen lähtösignaalin muodostava virtapiiri on edullisesti varustettu myös lämpötilakompensaatilla.

Keksintöön sisältyy lisäksi menetelmä, joka käsittää nestevirran johtamisen amperometrisen kennon läpi, joka kenno sisältää koestus- ja vastaelektrodin sekä vertauselektrodin muodostaman elektrodiväli-
neen, samalla säilyttäen potentiaaliero virtauselektrodin ja koestuselektrodin välillä, sähkövirran saattamisen kulkemaan koestuselektrodin ja vastaelektrodin välillä, mainittuun sähkövirtaan liittyvän lähtösignaalin muodostamisen nestevirtauksen amperometrisen mittauksen aikaansaamiseksi, magneettisen kentän asettamisen vaikuttamaan nestevirtaan kennon läpi kulkevan nestevirran virtausnopeuteen liittyvän potentiaalisen lähtösignaalin synnyttämiseksi elektrodivälineestä, sekä virtausnopeussignaalin ja amperometrisen lähtösignaalin yhdistämisen lopullisen amperometrisen lähtösignaalin aikaansaamiseksi, joka signaali liittyy nestevirtauksessa olevan tuntemattoman kemikaalilajin väkevyyteen ja joka on virran suhteen kompensoitu.

Täydellisempi käsitys tämän keksinnön eduista ja piirteistä saadaan seuraavasta yksityiskohtaisesta erään esimerkin selostuksesta, jota tarkastellaan yhdessä oheisten piirustusten kanssa.

Kuvio 1 on kaaviokuva tämän keksinnön erään sovellutusmuodon mukaisesta amperometrisestä analyysisysteemistä;

kuvio 2 on lohkokaavio edullisesta systeemistä, kuvaten erikoisesti potentiostaattia, jota käytetään amperometrisessä analyysissä sillä tavalla, että se tekee mahdolliseksi elektrodiryhmän samanaikaisen käytön sekä magneettisina virtauksenmittauselektrodeina että vasta- ja koestuselektrodeina; ja

kuvio 3 on poikkileikkaus pietsosähköisestä ultraäänensiirtolaitteesta asennettavaksi elektrodin varteen ultraäänipuhdistusta varten tämän keksinnön sovellutusmuodon mukaisesti.

Kuviossa 1 on esitetty amperometrinen analyysisysteemi 10, joka käsittää prosessinestevirran- eli näytteenjohtokanavan 12, jossa nuolen 14 suuntaan kulkevan virran sisältämän aineen pitoisuus on määritettävä. Amperometrinen analyysisysteemi käsittää virtausputken 16, joka on asennettu kanavaan 12 ja joka muodostaa amperometrisen mittauskennon 18. Kennon 18 sisälle on sijoitettu kolme elektrodia, joista kaksi elektrodia 20 ja 22 toimivat sekä magneettisina virtauksenmittauselektrodeina että amperometrisen mittauspiirin koestus- ja vastaavasti vasta- eli apuelektrodeina, kolmannen elektrodin 24 toimiessa vertauselektrodina.

Nämä elektrodit 20, 22, 24 muodostavat potentiostaattipiirin, jossa koestuselektrodin 20 potentiaaliero vertauselektrodin 20 suhteen säilytetään ennalta asetetussa arvossa aikaansaamalla sen sähkövirran automaattinen säätö, joka kulkee kuvioon merkityn nuolen 26 mukaisesti, koestuselektrodin ja apu- eli vastaelektrodin 22 välillä. Lämpötilantuntoelin 28, kuten lämpötilaherkkä termistorikupu, on myös asennettu virtausputkeen 16. Vaikka kuvion 1 esitys on kaaviomainen, on selvää, että komponentit voidaan sovittaa kaavion mukaisesti virtausputken käämiosaan ja peittää kotelolla 30 suoraan sijoitettavaksi prosessivirtakanavaan, kuten on tunnettua magneettisten virtausmittalaitteiden yhteydessä. (On huomattava, että piirustusten yksinkertaistamiseksi magneettisen virtausmittarin rakenne on vain osittain esitetty, niinpä esimerkiksi tyypilliset 60 Hz magneettikäämit on jätetty pois).

Koestuselektrodin 20 ja vastaelektrodin 22 varsiin on asennettu ultraäänensiirtoelementit 32, jotka on yhdistetty ultraääniteholiitäläntöjen 34 kautta ultraäänioskillaattoriin 36. Ultraäänensiirtoelementtien 32 rakennetta selostetaan tarkemmin kuvion 3 yhteydessä.

Mittauksiin ja kompensatioihin tarvittava elektroniikka on esitetty kuviossa 1 lohkona 40, joka edustaa sitä, mikä kuviossa 2 on esitetty yksityiskohtaisesti. Lisäksi on kuviossa 1 lohko 38, johon on merkitty "magneettinen virtausmittalaite" ja joka käsittää tavanmukaisen nestevirtaus/sähkövirta-konvertterin. Magneettinen virtauksenmittaus-signaali esiintyy johdoissa 42 yhdistettäväksi amperometrisen mitaussignaalin ja lämpötilan-kompensointisignaalin kanssa, jotka signaalit muodostavat kohtaan 44 lähtövirran, joka edustaa liuoksen väkevyyttä ja joka aikaansaa signaalin prosessin tarkkailua ja/tai säätöä varten tunnettuja keinoja käyttäen.

Kuviossa 2 on esitetty yksityiskohtaisemmin potentiostaattijärjestelmässä 50 käytetty kytkentä, joka, kuten edellä on mainittu, antaa magneettisille virtauksenmittauselektrodeille 20, 22 mahdollisuuden toimia samanaikaisesti koestus- ja vastaelektrodeina amperometrisessä virtapiirissä. Potentiostaatin tehtävänä on syöttää virtaa koestus- ja vastaelektrodien välille sellaisessa määrässä, että koestus- ja vertauselektrodien välinen potentiaaliero pysyy ennalta-asetetussa arvossa.

Siinä tapauksessa, että vasta- ja koestuselektrodit ovat myös magneettisia virtauksenmittauselektrodeja, vähiten magneettisen virtaus-signaalin häirintää esiintyy, kun käytetään eristettyä sähkövirtalähdettä, joka on merkitty kuvioon viitteellä 56.

Erilaisia virtapiirejä ja niiden komponentteja voidaan käyttää potentiostaatissa 50. Sopiva virtapiirijärjestelmä, joka on valittu rakennetulle ja kokeillulle laitteelle, käsittää poikkeamavahvistimen (error amplifier) 52, säädettävän vertausjännitelähteen 54 ja eristetyn virtalähteen 56. Poikkeamavahvistimesta 52 virtalähteeseen 56 menevän signaalin eristäminen aikaansaadaan analogisella tavalla, esim. käyttämällä tunnettua fotoeristintä 53, niin ettei mitään vaihtovirtasignaaleja, jotka voisivat saattaa magneettisen virtausmittarin epäkuntoon, pääse yhteyteen elektrodipiirien kanssa. Nestevirtausta vastaava tasavirtasignaali, joka on peräisin magneettisista virtauksenmittauselektrodeista ja niihin liittyvästä virtausmittapiiristä, esiintyy johtimissa 42. Lämpötilakompensaation aikaansaa virtauskanavaan asennetusta termistorista 28 lähtevä signaali.

Virtalähdemodulin 56 sisäisessä järjestelmässä voidaan käyttää eri-

laisia kytkentäelimiä elektrodelle soveltuvan virtasignaalin muodostamiseksi. Eräessä edullisessa järjestelmässä virtalähdemoduli sisältää tunnetun toimintajaksomodulaattorin, joka synnyttää jaksollisen pulssityyppisen signaalin, jossa pulssin kytkettynäoloajan suhde pulssin poissaoloaikaan on verrannollinen fotoeristimestä 53 saapuvaan poikkeamasignaaliin, joka vuorostaan on verrannollinen koestuselektrodiin syötettyyn virtaan. Toinen fotoeristin 57 vastaanottaa modulaattorin lähtemän ja johtaa vastaavan signaalin demodulaattoriin 60, joka synnyttää uudelleen tarvittavan tasavirtasignaalin, joka puolestaan syötetään tunnettua tyyppiä olevaan jakavaan jännite/taajuus-konvertteriin 62. Myös muunlaisia jakajia voidaan tietysti käyttää, mutta taajuustyyppistä signaalia hyväksennekäyttävä jakaja tarjoaa tiettyjä etuja.

Magneettisesta virtauksenmittaussignaalista 42 johtuva analoginen signaali syötetään myös konvertteriin 62 jakajana. Tämä signaali vastaa virtausnopeuden matemaattista juuriarvoa, parhaiten likimain sen kuutiojuurta, ja tässä sovellutusmuodossa signaali saadaan kytkentäjärjestelmästä, joka käsittää kolme modulia: kuutiojuurimodulin 72, siirtomodulin 74 ja taajuus/jännite-konvertterin 76. Kuutiojuurimoduli voidaan konstruoida erilaisilla tavoilla, kuten sellaisilla, jotka ovat tunnettuja tällaisten matemaattisten funktioiden muodostamisessa, esim. käyttäen elimiä, joita yleensä käytetään juurenotoissa. Siirtolaite 74 toimii yhdessä kuutiojuurimodulin 72 kanssa aikaansaaden kuutiojuurisignaalin konvertteriin 76, jonka lähettämä signaali 65 on analoginen ja verrannollinen kuutiojuureen $\sqrt[3]{V_f}$.

Lopullisen 4-20 mA suuruisen lähtösignaalin synnyttää monistava konvertteri 66, joka on esim. taajuus/virta-tyyppiä. Eräs tähän laitteeseen saapuva signaali on taajuussignaali $I/V_f^{1/3}$ kohdasta 64. Toinen tulosa signaali on analoginen signaali $1/T^m$, joka on merkitty viitenumerolla 68 ja joka on aikaansaatu tunnetuilla menetelmillä vastus/lämpötila-konvertterimodulissa 70, johon liittyy sähkövastustuntoelin 28. Lopullinen lähtövirta 44 on niin ollen verrannollinen tuloon $I/V_f^{1/3} T^m$, joka sisältää sekä virtaus- että lämpötilakompensation.

Lämpötilakompensaatiokonvertterimodulista 70 lähtevä analoginen virtasignaali 68 pienenee prosessinestevirtauksen lämpötilan noustessa. Niinpä saapuvan taajuussignaalin 64 pysyessä vakiona lähtövirta pie-

nenee lämpötilan mukana. Varsinainen tulotaajuus on kuitenkin verrannollinen virtauksen suhteen kompensoituun elektrodivirtaan, koska se on jakavasta jännite/taajuus-konvertteristä 62 lähtevä signaali, jonka konvertterin jakavana tulosignaalinä on analoginen signaali, joka on verrannollinen nestevirtaussignaalin kuutiojuureen. Niinpä lähtövirta 44 on kompensoitu lämpötilan ja nestevirtauksen suhteen, ja se on verrannollinen prosessivirrassa olevan tuntemattoman aineen määritettävään väkevyyteen. Nämä korjaukset virtauksen ja lämpötilan suhteen voidaan myös suorittaa käyttämällä mikroprosessoria.

Tässä käytetyt virtausputki, magneettiset virtauksenmittauselektrodit ja magneettiset virtausmittalaitte-elementit ovat kaupallisesti saatavissa, kuten esimerkiksi on esitetty sarjana 2800 yhtöä The Foxboro Company, Foxboro, Massachusetts, tuoteluettelossa E-10C. Ne voivat olla varustetut elektrodien ultraäänipuhdistusvälineillä, kuten on esitetty The Foxboro Company'n yleisessä erikoisselosteessa GS 1-6B5G.

Ultraäänipuhdistusvälineet koostuvat elektrodeihin asennetuista ultraäänensiirtolaitteista ja ultraäänioskillaattorista, jonka vaipalla suojattu kaapeli yhdistää elektrodeissa oleviin siirtolaitteisiin. Siirtolaitteiden suurtaajuusliike aiheuttaa prosessinesteeseen ontelon, joka pitää elektrodien herkän osan puhtaana, säilyttäen siten elektrodien herkkyyden maksimissaan ja vähentäen käsinpuhdistustarpeen minimiinsä.

Ultraäänioskillaattori on sovitettu syöttämään tehoa pietsosähköisen magneettivahvistimen eli elektrodinsiirtolaitteen käyttämiseksi taajuuksilla, jotka magneettivahvistimen resonanssitaajuus määrää. Oskillaattori on konstruoitu jatkuvaa toimintaa varten, joten prosessia ei tarvitse keskeyttää jaksottaista elektrodinpuhdistusta varten.

Kuvio 3 esittää elektrodin ultraäänensiirtolaitetta, joka soveltuu käytettäväksi tämän keksinnön mukaisen amperometrisen analyysisysteemin elektrodien yhteydessä elektrodien ultraäänipuhdistuksen suorittamiseksi ja siten luotettavien analyysitulosten aikaansaamiseksi. Tähän käyttöön tyydyttävästi soveltuva ultraäänipuhdistin on tyyppiä, jollaista käytetään magneettisten virtausmittarien kanssa, oskillaattorin lähtötehon ollessa suurennettuna amperometrillä analyysiä varten. Niinpä elektrodin ultraäänensiirtolaitte 80 täyttää sekä akustiset että rajoitetun tilan asettamat vaatimukset.

Kuviosta 3 näkyy, että siirtolaite on yksinkertainen yhdistelmä runkokappaleesta 82, pietsosähköisestä keraamisesta elementistä 84 ja tukilevystä 86. Keraamisen elementin 84 keskellä on aukko 88, ja yhdessä tukilevyn 86 kanssa se on pujotettu kierteillä varustettuun tappiin 90, joka on rungon uloke. Yhdistelmä on puristettu tiukasti yhteen aluslaatan 87, varmistuslaatan 92 ja mutterin 94 avulla. Sähköinen kytkentä keraamisen elementin päätypintoihin sekä suojaus ja eristys rakenteen muista osista saadaan aikaan käyttäen syövytettyä kuparipolyimidilaminaattia olevaa taivutetun piiriä, joka on yleisesti merkitty kuvioon viitteellä 96. Runkokappaleen 82 kierteillä varustettuun reikään 98 sopii elektrodin varsi.

Rungon 82 kartiomainen muoto on suunniteltu aikaansaamaan tietyn impedanssien sovituksen keraamisen elementin 84 ja elektrodin varren välillä. Oskillaattori 36 (kuvio 1) on ajoittaen kytkettynä elektrodeihin pienen kapasitanssin omaavan kaapelin 34 välityksellä.

Elektrodipinnan ultraäänipuhdistus riippuu paikallisen ontelon muodostumisesta elektrodin ja liuoksen rajapintaan, mikä johtuu erittäin pienien kuplien muodostumisesta ja niiden kiivaasta kokoonmenemisestä, mitkä aiheuttavat erittäin suuria paineen muutoksia. Nämä paineenmuutokset aikaasaavat mekaanisia iskuja, joista tuloksena on haluttu puhdistusvaikutus. Joissakin tapauksissa on mahdollista, että elektrodin pinta voi syöpyä johtuen siitä, että suuri ultraäänienenergia viedään magneettivahvistimeen. Tämä on haitallista, koska vahingoittunut elektrodipinta voi vaikuttaa amperometriseen mittaukseen.

Siinä tapauksessa, että ultraäänipuhdistus jää riittämättömäksi johtuen siitä, että energia, joka tarvitaan elektrodin pintaan muodostuneitten kerrostumien poistamiseksi, voi johtaa elektrodipinnan yleiseen syöpymiseen, täydentävää puhdistusmenetelmää, joka käsittää sähkökemiallisen anodipulssin syöttämisen samanaikaisesti ultraäänien energian syöttämisen kanssa, voidaan käyttää. Esimerkiksi positiivinen potentiaali voidaan saattaa koestuselektrodiin 20 lyhyiksi hetkiksi kerrostumien poistamiseksi sähkökemiallisesti. Jos kosketuselektrodi on platinaa ja niin ollen sähkökemiallisesti tehotonta, sen pintaan ei merkittävästi vaikuta tällainen kerrostumien poisto. Lisäksi säävutetaan etu käyttämällä mainittua anodista puhdistusmenetelmää, koska vesi tulee elektrolysoiduksi riittävän positiivisessa potentiaalissa hapon tuottamiseksi. Tämä happoylimäärä muodostuu elektrodin välittö-

mässä läheisyydessä, ja se on edullinen tehdessään liukeneviksi sekä sähkökemiallisesti että epäsähkökemiallisesti aktiiviset kerrostumat, jotka vuorostaan tulevat hajotetuksi elektrodin pinnalta ultraäänellä aikaansaadun ontelon avulla kaiken amperometriseen mittaukseen kohdistuvan vaikutuksen poistamiseksi.

Kuviossa 2 on nähtävissä väline, jonka avulla sähkökemiallinen anodinen puhdistus voidaan saada aikaan. Poltentiaalia kääntävä aikakytkin 67 vaihtaa jatkuvasti koestuselektrodin 20 potentiaalia ennalta-asetettujen positiivisten ja negatiivisten arvojen välillä. Esimerkiksi edullisessa aikakaaviossa voidaan käyttää yhden minuutin jaksoa, anodipulssin kestoajan vaihdellessa 0:sta noin 30 sekuntiin. Anodipulssin ollessa kytkettynä analoginen signaali 61 demodulaattorista ei ole käytettävissä johtuen siitä, että normaali signaali on varastoitava pitovirtapiiriin 63 mainittuna kytkettynäoloaikana. Samanaikaisesti potentiaalin merkinvaihdon kanssa ultraäänipuhdistusoskillaattori 36 saa tilaisuuden toimia. Niinpä potentiaalinvaihtoaikakytkimen 67 ajastuslaite aikaansaa ohjaussignaaleja potentiaalinvaihtopiiriä, pitovirtapiiriä 63 ja ultraäänioksillaattoria 36 varten. On selvää, että potentiaalinvaihtotaajuus, vaihdon kesto aika ja vaihdettavan potentiaalin taso voidaan säätää parhaan mahdollisen elektrodinpuhdistuksen saavuttamiseksi yhdenmukaisesti analysaattorin normaalin toiminnan kanssa.

Tämän keksinnön mukainen ultraäänen avulla puhdistettava ja lämpötilan suhteen kompensoitu amperometrinen analyysisysteemi ja menetelmä sen toteuttamiseksi ovat sovellettavissa nykyisin käytettyihin amperometrisiin analysaattoreihin, samalla saavuttaen huomattava parannus analyysin luotettavuuden suhteen. Erittäin edullinen sovellutus on valkaisun tarkkailu selluloosa- ja paperiteollisuudessa, jossa tällaista tyyppiä olevaa pätevää analyysimenetelmää ei nykyisin ole käytettävissä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä nestevirtauksessa olevan tuntemattoman kemikaalilajin väkevyyden suoraan analysoimiseksi amperometrisellä mittauksella, t u n n e t t u siitä, että se käsittää seuraavat vaiheet: nestevirran johtamisen amperometrisen kennon läpi, joka kenno sisältää koestus- ja vastaelektrodin sekä vertauselektrodin muodostaman elektrodivälineen, samalla säilyttäen potentiaaliero vertauselektrodin ja koestuselektrodin välillä, sähkövirran saattamisen kulkemaan koestuselektrodin ja vastaelektrodin välillä, mainittuun sähkövirtaan liittyvän lähtösignaalin muodostamisen nestevirtauksen amperometrisen mittauksen aikaansaamiseksi, magneettisen kentän asettamisen vaikuttamaan nestevirtaan kennon läpi kulkevan nestevirran virtausnopeuteen liittyvän potentiaalisen lähtösignaalin synnyttämiseksi elektrodivälineestä, sekä virtausnopeussignaalin ja amperometrisen lähtösignaalin yhdistämisen lopullisen amperometrisen lähtösignaalin aikaansaamiseksi, joka signaali liittyy nestevirtauksessa olevan tuntemattoman kemikaalilajin väkevyyteen ja joka on virran suhteen kompensoitu.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä nestevirtauksessa olevan tuntemattoman kemikaalilajin väkevyyden suoraan analysoimiseksi amperometrisellä mittauksella, t u n n e t t u siitä, että nestevirtauksessa sijaitsevasta sähkövastustuntoelimestä hankitaan virtauksen lämpötilaan liittyvä lähtösignaali, joka yhdistetään muiden lähtösignaalien kanssa lopullisen, myös lämpötilan suhteen kompensoidun lähtösignaalin aikaansaamiseksi.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että virtausnopeussignaalin synnyttäviä elektrodeja käytetään myös koestus- ja vastaelektrodeina.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koestus- ja vastaelektrodit aktivoidaan ultraäänen avulla niiden pitämiseksi puhtaana kerääntyvistä kerrostumista, jotka voisivat vaikuttaa amperometriseen mittaukseen.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sähkökemiallista anodipulssia käytetään poistamaan elektrodeihin kerääntyneet kerrostumat sähkökemiallisesti.

6. Systeemi patenttivaatimuksen 1 mukaisen menetelmän soveltamiseksi, joka systeemi on varustettu kanavan kautta kulkevaa nestevirtaa koskettamaan asennetuilla elektrodivälineillä, jotka toimivat magneettisina virtauksenmittauselektrodeina sekä amperometrisen systeemin koestus- ja vastaelektrodeina, t u n n e t t u siitä, että systeemi on varustettu vertauselektrodilla (24), joka on sovitettu koskettamaan nestevirtaa ja muodostamaan potentiostaatin koestus- ja vastaelektrodeina (20, 22) toimivien elektrodivälineiden kanssa, nestevirtauksen amperometristä mittausta varten, välineiden (52, 53, 56) ollessa kytkettynä elektrodieihin (20, 22, 24) amperometrisen mittaussignaalin synnyttämiseksi, joka signaali edustaa sellaista koestuselektrodin (20) kautta kulkevaa sähkövirtaa, joka aikaansaa ennaltamäärätyn potentiaalieron vertaus- ja koestuselektrodien (20, 24) välille, ja että systeemi on varustettu välineillä (62) amperometrisen analyysin saamiseksi nestevirrasta yhdistämällä mainittu amperometrinen mittaussignaali magneettisen virtauksenmittaussignaalin kanssa, jonka signaalin elektrodivälineisiin kytketty väline (38) on muodostanut, siten saavuttaen virtauksen suhteen kompensoitu analyysituloks.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen systeemi, t u n n e t t u siitä, että potentiostaatissa käytetään eristettyä virtalähdettä (56), joka antaa magneettisille virtauksenmittauselektrodeille mahdollisuuden toimia samanaikaisesti amperometrisen mittauspiirin elektrodien kanssa.
8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen systeemi, t u n n e t t u siitä, että koestus- ja vastaelektrodeihin on asennettu ultraäänen-siirtolaitteet (80), jotka pystyvät aktivoimaan elektrodit riittäväällä amplitudilla niiden pitämiseksi puhtaana kerääntyvistä kerrostumista, jotka voivat vaikuttaa amperometriseen mittaukseen.
9. Jonkin patenttivaatimuksista 6-8 mukainen systeemi, t u n n e t t u siitä, että systeemiin on sijoitettu termistoriväline (28) koskettamaan nestevirtausta kennon läpi virtaavan nesteen lämpötilaan liittyvän lähtösignaalin synnyttämiseksi, sekä välineen (66) virtauksen lämpötilaan liittyvän lähtösignaalin yhdistämiseksi amperometrisen mittauksen kanssa lämpötilan suhteen kompensoidun amperometrisen analyysituloksen saavuttamiseksi.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen systeemi, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi käsittää välineen sähkökemiallisen anodipulssin käyttämiseksi poistamaan elektrodieihin kerääntyneet kerrostumat sähkökemiallisesti.

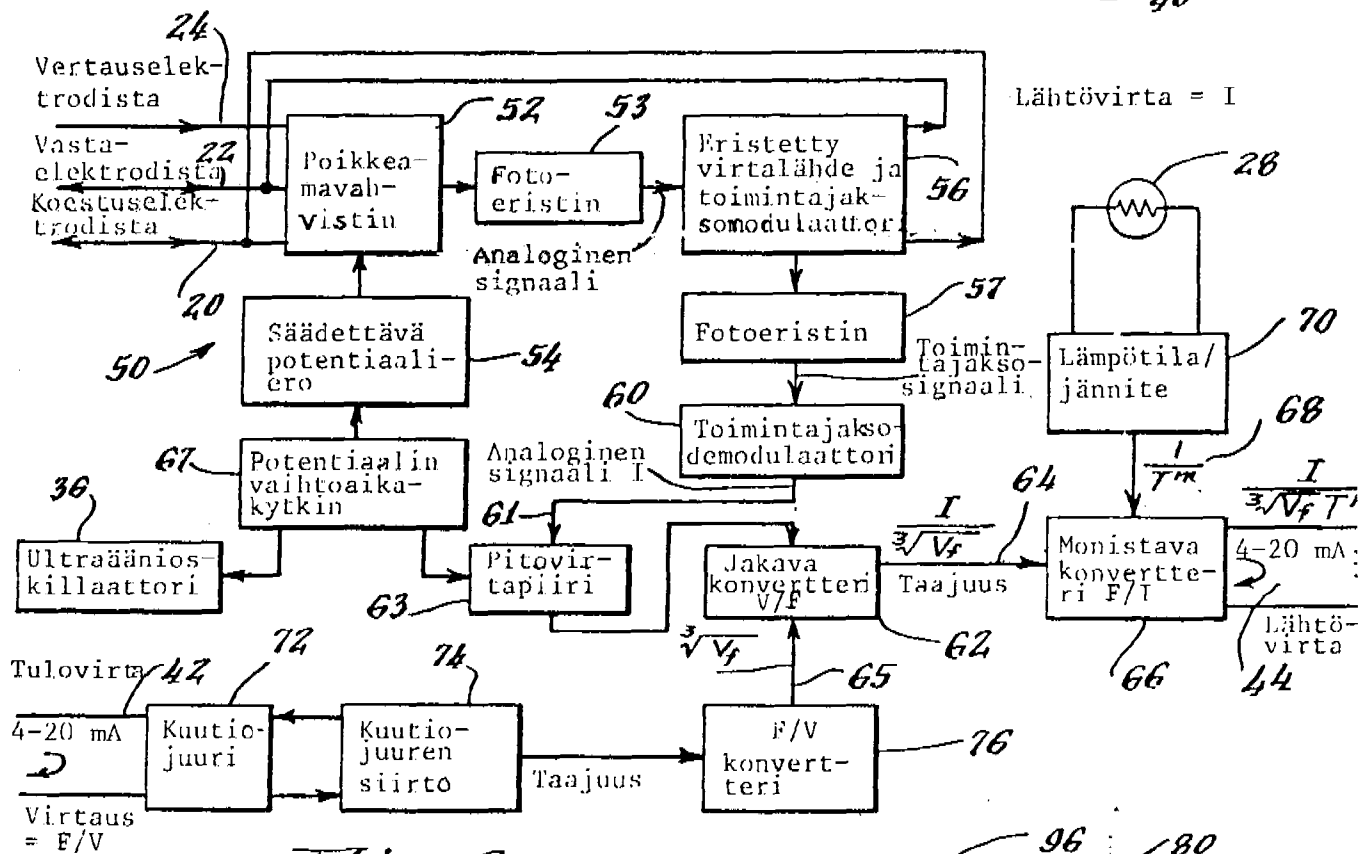
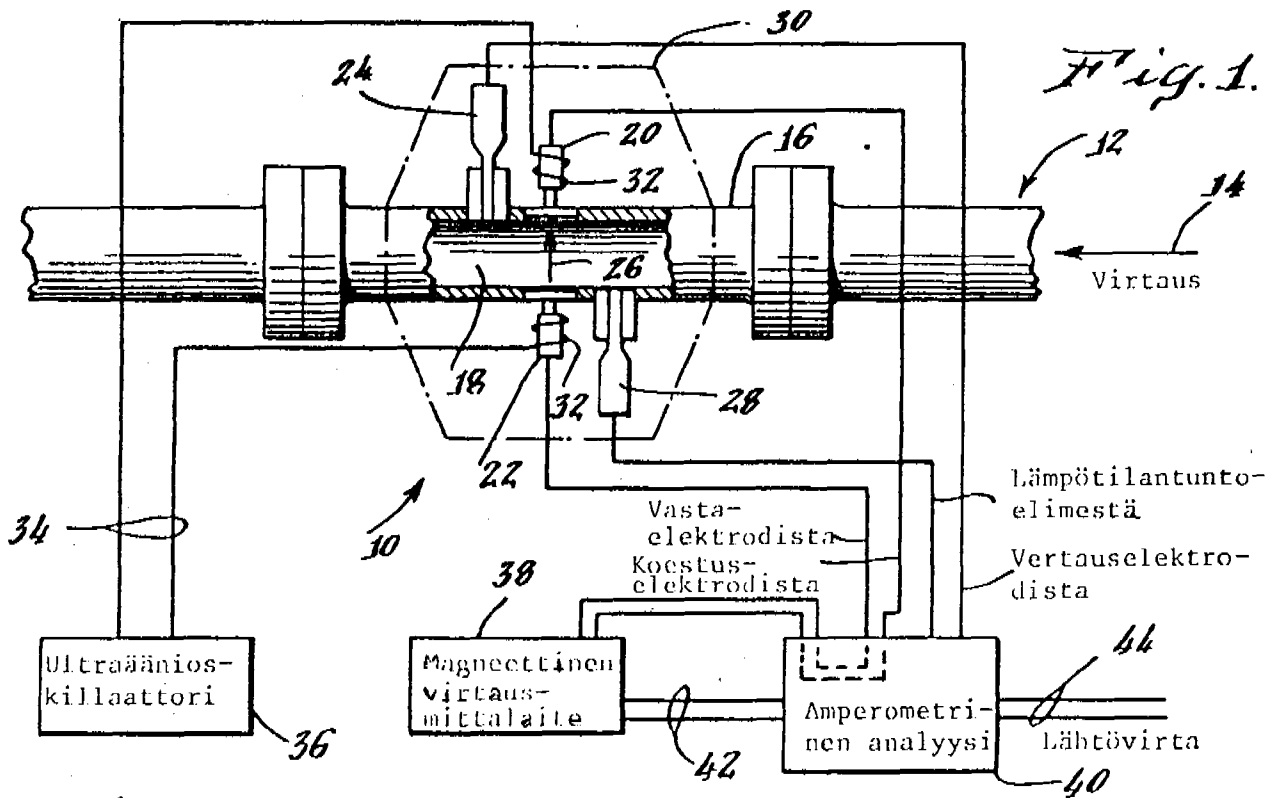


Fig. 2.

