(19) DANMARK

PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 150806 B

P.B.

(51) Int.Cl.[4]: G 01 N 27/30
G 01 N 27/40

(21) Patentansøgning nr.: 2084/70

(22) Indleveringsdag: 23 apr 1970

(41) Alm. tilgængelig: 25 okt 1970

(44) Fremlagt: 22 jun 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 24 apr 1969 US 818935

(71) Ansøger: *BECKMAN INSTRUMENTS INC.; 2500 Harbor Boulevard; Fullerton; California US,

(72) Opfinder: Radhakrishna Murty *Neti; USColin Cornelius *Bing; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) **Væskeimpermeabelt væskeforbindelsesorgan til brug i en elektrokemisk referenceelektrode**

DK 150806 B

Den foreliggende opfindelse angår et væskeimpermeabelt væskeforbindelsesorgan til brug i en elektrokemisk referenceelektrode, der omfatter en beholder, der er indrettet til at rumme en saltbroopløsning, et indre halvelement i beholderen til kontakt med opløsningen, hvilket væskeforbindelsesorgan er tilvejebragt i beholderens væg.

Ved gennemførelse af målinger af ionkoncentrationen i opløsninger anvendes en referenceelektrode almindeligvis i forbindelse med en føleelektrode, såsom en glaselektrode, idet begge elektroder er neddyppet i prøveopløsningen. Potentialforskellen mellem de to elektroder er en funktion af koncentrationen af en speciel ion i opløsningen. Et typisk eksempel er det almindelige pH-meter og elektrodepar anvendt til bestemmelse af hydrogenionkoncentrationer i opløsninger.

En referenceelektrode omfatter almindeligvis et indre halvelement, der befinder sig i et rør, der indeholder en saltopløsning, idet røret med saltopløsningen almindeligvis betegnes som en saltbro. Saltbroopløsningen er en stærk saltopløsning, såsom mættet kaliumchlorid eller kaliumnitrat. Der tilvejebringes elektrisk forbindelse mellem saltopløsningen og prøven eller forsøgsopløsningen ved hjælp af en væskestrøm gennem en passende udformet åbning eller passage i røret, der almindeligvis betegnes som et væskeforbindelsesorgan eller gennemsivningsorgan. Undertiden betegnes hele enheden, der består af den indre halvelementkonstruktion, røret, saltopløsningen og væskeforbindelsesorganet, som et halvelement; i den foreliggende beskrivelse vil hele enheden imidlertid blive betegnet som en referenceelektrode.

Der har været anvendt talrige midler til tilvejebringelse af væskeforbindelsesorganer i saltbrorør, herunder forbindelsesorganer af agar gel, væger, asbestfibre, små kapillarrør, glasrør, der er forsynet med spalter, sintrerede glaspropper, der er indsmeltet i glasrør, ringformede passager, der er tilvejebragt mellem massive metalstænger og rørvægge, porøse keramikstænger, porøse sintrede formstofstænger og matglashylstre.

Væskeforbindelsens adfærd skal være stort set uafhængig af prøveopløsningens karakter og således give stort set reproducerbare potentialer. Selv om de ovennævnte organer stort set tilfredsstiller dette krav, har de et eller flere uheldige træk, herunder, at de er langsomme og kostbare at fremstille, at strømningshastigheden

for saltopløsningen er stor, at strømhastighed og elektrisk modstand er forskellig for tilsvarende væskeforbindelsesorganer, og at de ikke er holdbare.

De ovennævnte væskeforbindelsesorganer har to hovedulemper, når de anvendes til procesbrug, hvor elektroderne skal være anbragt i højtryksprocesstrømme, der indeholder viskose væsker. En af disse ulemper er, at der skal opretholdes overtryk for saltbroopløsningen i referenceelektroden for at sikre, at der fremkommer en strøm af saltbroopløsning fra elektroden ind i prøven, således at der opretholdes elektrisk kontakt under analysen af prøven. I modsat fald vil der vandre prøve dels ind i saltbroopløsningen, hvorved denne forurenes, og dels også ind i det indre halvelement, hvilket resulterer i, at der frembringes falske potentialer. En anden ulempe ved de nævnte væskeforbindelsesorganer er, at de bliver tilstoppet i mange processtrømme som følge af disses indhold af viskose stoffer, såsom melasser, leropslemninger, gelatineblandinger o.s.v., hvorved der forhindres strømning af saltopløsning fra referenceelektroden ud i prøvemediet. Når dette sker, ophører den elektriske forbindelse mellem de to opløsninger, og referenceelektroden gøres uvirksom. Der er derfor behov for organer til at tilvejebringe en væskeforbindelse, hvis permeabilitet overfor ioner i alt væsentligt er baseret på diffusion og ikke væskestrømning, og som således er mindre udsat for tilstopning eller spærring af viskose væsker eller passage af forurenende bestanddele gennem disse fra prøven ind i saltbroopløsningen, og som yderligere eliminerer behovet for tryktilførselsudstyr ved normal anvendelse af elektroden.

Der kendes kun en form for et væskeforbindelsesorgan, der opfylder disse krav, nemlig et naturligt hydrofilt, semipermeabelt membranmateriale, såsom cellofan-, celluloseacetat- og proteinmembraner, der lukker den åbne ende i et saltbrorør, og som anvendes ved analyse af biologiske væsker, såsom blod. Selv om disse membranvæskeforbindelsesorganer ikke tilstoppes af biologiske væsker, og ioner passerer gennem disse ved diffusion snarere end væskestrømning, er de ikke helt tilfredsstillende til procesanvendelser, da membranerne kan blive deformeret ved varierende trykbetingelser i processtrømmen, hvorved potentialet ændres, og de kan blive sprængt. Der er således behov for et væskeforbindelsesorgan til en referenceelektrode, der har de fordele, der er forbundet med de ovennævnte hydrofile membranvæskeforbindelsesorganer, og som desuden er i høj grad

holdbare, har en rimeligt lille elektrisk modstand, som ikke kræver overtryk, og som har en forholdsvis lang levetid af størrelsesordenen flere måneder uden nogen pasning af en operatør. Det ønskede væskeforbindelsesorgan skal kunne dampsteriliseres, have en konstant temperaturkoefficient og være ufølsom over for prøvemediets strømning.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe et væskeforbindelsesorgan, hvis ionpermeabilitet er baseret på diffusion, og som er holdbar og stabil samt har en lille elektrisk modstand.

Dette opnås ifølge den foreliggende opfindelse med et væskeforbindelsesorgan, der er ejendommeligt ved, at det er fremstillet af en blanding af en polymerharpiks og et vandopløseligt salt på partikelform, idet blandingen på iøvrigt kendt måde formes og sintres, hvorved materialet bliver væskeimpermeabelt.

Væskeforbindelsesorganet ifølge den foreliggende opfindelse tillader stort set passage af ioner ved diffusion. I stedet for at være udformet af en naturligt hydrofil, ionpermeabel membran, såsom cellofan, er organet udformet af et strukturelt holdbart, naturligt hydrofobt polymermateriale, der behandles således, at det bliver hydrofilt og således tillader ionpassage. Væskeforbindelsesorganer ifølge opfindelsen er ikke genstand for tilstopning, kræver ikke noget ydre overtryk ved anvendelse i processtrømme og er ufølsomme overfor strømning. Desuden har væskeforbindelsesorganerne ifølge opfindelsen de andre ønskede karakteristiske egenskaber, der er omtalt ovenfor i forbindelse med de kendte væskeforbindelsesorganer.

Opfindelsen vil blive beskrevet nærmere nedenfor i forbindelse med tegningen.

Tegningen viser i noget forstørret målestok en foretrukket udførelsesform for en referenceelektrode omfattende et væskeforbindelsesorgan ifølge den foreliggende opfindelse, set i længdesnit.

Som eksempel på gummimaterialer, der indeholder hydrofile grupper og som følgelig er hydratiserbare, kan anføres silicone, butadien og polyurethan, medens egnede hydratiserbare, hydrofobe formstoffer, der med held har været anvendt til brug ifølge opfindelsen, er nylon og acrylonitril-butadien-styren. Det er klart, at andre polymerer, der indeholder hydrofile grupper, også kan anvendes.

De ovenfor anførte materialer kan udformes i et passende formet væskeforbindelsesorgan, såsom f.eks. i form af en skive, der

fastgøres tætsluttende i enden af en referenceelektrodes saltbrorør. Det foretrækkes imidlertid, at det ovenfor omtalte materiale og de materialer, der vil blive omtalt senere, anvendes i form af et stangformet materiale, der maskinforarbejdes til tilvejebringelse af hele det elektrokemiske referenceelektrodelegeme. Der henvises til tegningen, hvor der er vist en således opbygget elektrode, der som helhed er betegnet med henvisningsbetegnelsen 10.

Elektroden omfatter et cylindrisk rør eller beholder 12, der ved den nederste ende er lukket som vist. Beholderens øverste ende er lukket ved hjælp af et dæksel 14, der ved hjælp af et gevind går i indgreb med beholderen. Et indre halvelement 16 er anbragt i en mængde passende stærk, ensoverførende saltbroopløsning 18, såsom mættet kaliumchlorid, i beholderen. Halvelementet 16 er ved hjælp af en leder 20 forbundet med et forbindelsesorgan 22 på den ydre overflade på dækslet 14. Dette forbindelsesorgan er indrettet til at blive elektrisk forbundet med en passende højimpedansforstærker, såsom et pH-meter, sammen med en ionmåleelektrode på en måde, der er velkendt for fagmanden. Elektrodelegemet 10 består således helt af væskeforbindelsesmateriale, der er fremstillet som angivet i krav 1's kendetegnende del. Som følge heraf opnås et meget stort overfladeareal, der tillader iondiffusion, således at tilstopning eller afspærring af væskeforbindelsesorganet er højst usandsynligt, specielt da ionforbindelsen mellem saltopløsningen 18 og prøven kun kræver iondiffusion snarere end væskestrømning. Elektroder af denne type kan let fremstilles på maskine og billigt, idet de kun kræver et enkelt materiale og ingen særlig fagkundskab. Elektroden har yderligere den fordel, at den består af et polymermateriale, der ikke så let går i stykker som glas, der normalt anvendes som materiale til saltbrorøret i en referenceelektrode. Der er således ikke fare for, at elektroden ødelægges i processtrømme. Denne fordel er af største vigtighed i den farmaceutiske industri eller fødevareindustrien såvel som ved medicinsk og biologisk anvendelse.

Elektroder, der er fremstillet af hydratiserede polymermaterialer som omtalt ovenfor, har uden nogen yderligere behandling eller ændring alle de fordelagtige egenskaber, der er omtalt ovenfor, med undtagelse af, at den elektriske modstand af disse er noget større, end det undertiden er ønsket. For at formindske denne modstand kan den nederste del af røret 12 udformes forholdsvis plan som vist med den punkterede linie 24, således at der tilvejebringes

en tynd væg, der vil have en lavere modstand. F.eks. kan en beholder 12, der har en vægtykkelse på omkring 3,2 mm, bearbejdes i den nederste ende for at tilvejebringe en tynd, flad del med en tykkelse på 1,5 mm. Væskeforbindelsesorganets modstand formindskes imidlertid fortrinsvis ved at fordele et passende partikelformet materiale, der er betegnet 26 i det polymere materiale. Dette kan ske ved at blande det partikelformede materiale med et egnet materiale, der danner en polymerharpiks, forud for formning og sintring af denne for at tilvejebringe det stangformede polymermateriale, der anvendes til fremstilling af elektroden.

I en udførelsesform omfatter det partikelformede materiale 26 i alt væsentligt inaktive partikler. Ved udtrykket "i alt væsentligt inaktiv" forstås materialer, der ikke forurener saltbroopløsningen 18 eller prøven, og som ikke frembringer uægte potentialer, d.v.s. falske, ikke-reproducerbare eller ustabile potentialer, når de bringes i kontakt med prøver, der har ionstyrker af de størrelser, der normalt er tale om. Således betragtes f.eks. glaspartikler som stort set inaktive, selv om glas i væskeforbindelsen, som det vil blive omtalt nærmere nedenfor, kan frembringe små fejlvisninger under visse omstændigheder.

Der findes i handelen forskellige former for hydratiserbare, hydrofobe polymermaterialer, hvilke allerede indeholder i alt væsentligt inaktive partikler. Et sådant materiale er et nylonprodukt, der i nylonindustrien betegnes nylon 6/6, og som indeholder molybdændisulfidpartikler. Et andet egnet materiale er en nylon, der sælges under handelsnavnet Zytel®. Et yderligere materiale, der med held har været anvendt til dannelse af et væskeforbindelsesorgan, er acrylonitrilbutadienstyren, der indeholder 40 vægtprocent glasfibre, der er fordelt i formstoffet. Det er selvfølgelig klart, at andre former for inaktive, partikelformede materialer kan indføres i væskeforbindelsesorganet ifølge den foreliggende opfindelse, f.eks. carbider af metaller og ikke-metaller, d.v.s. wolframcarbid, siliciumcarbid, borcarbid, tungt smeltelige silicater og silicatsammensætninger, herunder glasfibre, glimmer, asbest, granat, porcelæn, zircon; metaloxider, såsom titanoxid, zirconiumoxid, ædle metaller, såsom platin, palladium og iridium, såvel som amorfe eller krystallinske materialer, aluminater o.s.v.

Modstanden af væskeforbindelsesorganet ifølge opfindelsen kan også formindskes ved at tilsætte et passende salt, fortrinsvis i

form af et pulver, til polymerharpiksudgangsmaterialet forud for formningen og sintringen af dette til et stangformet materiale. I dette tilfælde udgør saltet det partikelformede materiale 26. Saltet skal være elektrokemisk inaktivt i den forstand, at dets tilstedeværelse som sådan i formstoffet ikke forurener saltbroopløsningen eller det indre halvelement i referenceelektroden. Forholdsvis stærke salte foretrækkes, såsom kaliumchlorid, natriumchlorid og kaliumnitrat, selv om det er klart, at også andre salte vil kunne anvendes. Det er blevet konstateret, som det vil blive omtalt senere, at et salt, der er indeholdt i det polymere væskeforbindelsesorgan ifølge den foreliggende opfindelse, både formindsker modstanden og har en tendens til at maskere virkningen af visse urenheder, der kan være indeholdt i harpiksen, der anvendes til fremstilling af det polymere organ. Selvfølgelig kan både saltet og de i alt væsentligt inaktive partikler være indeholdt i polymermaterialet.

I den anden udførelsesform for opfindelsen er væskeforbindelsesorganet fremstillet ud fra ikke-hydratiserbare hydrofobe polymerer, hvori partikelformet materiale tjener til at gøre polymererne hydrofile. Eksempler på sådanne polymerer er polyfluoralkaner, polyethylen og polyvinylchlorid, såvel som gummimaterialer, såsom siliconegummi eller fluorcarbongummi. Det er klart, at andre lignende materialer vil kunne anvendes. Sådanne materialer, der er hydrofobe og ikke-hydratiserbare, tillader ikke iondiffusion. Ved imidlertid at indføre partikelformet materiale i disse er det blevet konstateret, at disse hydrofobe polymerer bliver hydrofile og således tillader iondiffusion uden væskestrømning. Kommercielt tilgængelige formstoffer af denne type, der indeholder i alt væsentligt inaktive partikler, og som med held har været anvendt til brug ifølge opfindelsen, er polytetrafluorethylen og formstoffer, der indeholder glasfibre. Disse formstoffer indeholder omkring 15 vægtprocent glasfibre.

Disse kommercielt tilgængelige materialer kan anvendes som sådan i stangform og maskinbearbejdes til referenceelektroder med den form, der er vist på tegningen, eller udformes som skiver, der fastgøres tætsluttende i egnede ikke-ledende rør og således tilvejebringer væskeforbindelsesorganer for disse. Som i tilfældet med de hydratiserbare polymermaterialer, der er anvendt i den første udførelsesform for opfindelsen, kan i denne udførelsesform elektrokemisk inaktive salte være indeholdt alene eller sammen med de inaktive partikler i en ikke-hydratiserbar hydrofob polymerharpiks på tids-

punktet for fremstilling af den polymere med det resultat, at væskeforbindelsesorganet vil have en forholdsvis lille elektrisk modstand.

Det er endvidere blevet konstateret, at renheden af polymeren påvirker potentialet af en referenceelektrode fremstillet ud fra denne. F.eks. er det blevet konstateret, at hvis glasfyldt teflon af almindelig kvalitet anvendes som en referenceelektrodes væskeforbindelsesorgan, udviser elektroden væsentlig afvigelse i standardpotentialet, og elektrodens potential er lidt afhængig af ionkoncentrationen i prøvemediet. Udtrykket "teflon af almindelig kvalitet" betegner de teflonarter, hvor harpiksen og glasfibrene er blevet ført gennem jern- eller stålsigter. Det antages, at ved disse materialers passage gennem sigterne optages der jern på harpikspartiklerne og glasfibrene. Dette viser sig ved den svagt lyserøde farve af den resulterende polymer, der er fremstillet af denne blanding. I modsætning hertil er det blevet konstateret, at når en referenceelektrode har et væskeforbindelsesorgan, der er fremstillet af "chromsigtet", glasfyldt teflon, udviser elektroden ikke nogen væsentlig afvigelse med hensyn til standardpotentialet, og elektrodens potential er ikke følsomt overfor ionkoncentrationen i prøven. Udtrykket "chromsigtet" betegner inden for det foreliggende fagområde en fremgangsmåde, hvorved teflonharpikspartikler og glasfibre føres gennem en forchromet sigte med det resultat, at polymeren bliver hvid snarere end lyserød, hvilket viser fraværet af metalliske urenheder i denne.

Den praktiske beskaffenhed af den foreliggende opfindelse, virkningen af urenheder i glasfyldt teflon og virkningen af tilsætning af et salt til et glasfyldt væskeforbindelsesorgan forstås bedst ved henvisning til nedenstående tabel:

Tabel 1

Puffer	Fiber	Lyserød teflon	Hvid teflon	Lyserød teflon indeholdende salt (5%)	Hvid teflon indeholdende salt (5%)
4,01	4,06	4,1	4,02	4,1	4,0
7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
9,18	9,1	8,95	9,05	8,95	9,11
10,0	9,8	9,73	9,86	9,9	9,94

Den første kolonne i ovenstående tabel viser pH-værdien for fire standardopløsninger, der blev anvendt som prøveopløsninger, hvori fem forskellige referenceelektroder blev sammenlignet. Den anden kolonne angiver pH-aflæsninger, der er foretaget med en standard referenceelektrode, der indeholder et asbestfibervæskeforbindelsesorgan. Den tredie kolonne giver pH-aflæsninger, der er foretaget med en referenceelektrode, der har et væskeforbindelsesorgan, der er fremstillet af glasfyldt teflon af en almindelig kvalitet, der indeholder metalurenheder som vist ved dets lyserøde farve.

Den fjerde kolonne angiver pH-aflæsninger, der er foretaget med en referenceelektrode, der har et forbindelsesorgan, der er fremstillet af chromsigtet, glasfyldt teflon, der ikke indeholder jernurenheder. Den femte kolonne angiver pH-målinger, der er foretaget med en referenceelektrode, der har et forbindelsesorgan, der er fremstillet af glasfyldt teflon af almindelig kvalitet, hvori der er indeholdt 5 vægtprocent kaliumchlorid. Den sidste kolonne viser pH-aflæsninger, der er foretaget med en referenceelektrode, der har et væskeforbindelsesorgan, der er fremstillet af chromsigtet, glasfyldt teflon, hvori der er indeholdt 5 vægtprocent kaliumchlorid. I hvert tilfælde blev pH-værdierne bestemt med referenceelektroden, der afprøves, og en almindelig glas-pH-elektrode, der begge var forbundet til et pH-meter.

Som det vil ses ved sammenligning af de forskellige pH-aflæsninger i tabellen kan elektroder, der indeholder væskeforbindelsesorganer iføige opfindelsen, godt stå mål med den almindelige elektrode, der indeholder et asbestfiberforbindelsesorgan. pH-aflæsningerne i tabellen viser endvidere, at der almindeligvis er en mindre afvigelse fra den sande pH-værdi af pufferen, når der anvendes hvide teflonforbindelsesorganer i stedet for de lyserøde teflonforbindelsesorganer med eller uden indhold af salt, og det lyserøde teflonforbindelsesorgan, der indeholder saltet, viser mindre afvigelse og større spændvidde i pH-aflæsningerne end det lyserøde teflonforbindelsesorgan, der ikke indeholder et salt. Resultaterne viser, at tilvejebringelsen af salt i det glasfyldte teflonvæskeforbindelsesorgan både nedsætter modstanden og maskerer virkningen af jern, der er indeholdt i glasfyldt teflon af almindelig kvalitet. Det ses, at den største spændvidde for pH-aflæsninger og mindste afvigelse fra de sande pH-værdier tilvejebringes med det hvide teflonforbindelsesorgan, der indeholder et salt.

Den mængde inaktive partikler og salt, der anvendes i et væskeforbindelsesorgan ifølge opfindelsen, har ikke vist sig at være kritisk. F.eks. har der med held været fremstillet teflonvæskeforbindelsesorganer, der indeholder 15-25 vægtprocent glasfibre i forhold til vægten af harpiksen uden nogen som helst erkendbar forskel i ionpotentialmålingerne med referenceelektroden, der omfatter disse organer. Der er også blevet anvendt 0,5-30 vægtprocent i forhold til teflon-glasblandingen af kaliumchloridsalt uden nogen påviselig forskel i organets elektrokemiske egenskaber. Når mængden af salt imidlertid overstiger 30 vægtprocent, forringes teflonets holdbarhed og strukturelle stivhed. Det er klart, at den mængde inaktive partikler, der kan tilsættes polymeren, vil afhænge af beskaffenheden af selve polymeren og af de inaktive partikler og saltet.

Fremgangsmåden til fremstilling af væskeforbindelsesorganer af ikke-hydratiserbare, hydrofobe polymerer svarer til den, der er omtalt ovenfor i forbindelse med væskeforbindelsesorganer indeholdende en hydratiserbar polymer. De polymere harpikspartikler, fortrinsvis pulverformet teflon, føres fortrinsvis gennem en chromsigte. Der tilsættes en ønsket mængde salt og eventuelt inaktive partikler. Disse materialer blandes derefter i et passende blandingsapparat og formes til stangformet materiale. Formningen kan gennemføres enten ved sammenpresning eller ekstrudering og efterfølges af sintring ved en passende høj temperatur på en måde, der er velkendt inden for det foreliggende fagområde. Temperaturen vil selvfølgelig afhænge af den specielle harpiks, der anvendes. Efter at det stangformede materiale er blevet fremstillet, bearbejdes det fortrinsvis til et referenceelektrodelegeme, som vist på tegningen, således at hele legemet er udformet af et væskeforbindelsesmateriale. Det er blevet konstateret, at tykkelsen af væggen af saltbrorøret ikke i væsentlig grad påvirker elektrodens elektrokemiske egenskaber. Det er blevet konstateret, at elektroder af denne type, der har en vægtykkelse på omkring 3,2 mm, har en modstand, der er så lav som 200 ohm. Desuden kan alle elektroderne modstå tryk fra væskeprøven, der er så høje som 7,0 kg/cm^2 uden externe organer til tilvejebringelse af indre overtryk for saltbroopløsningen. Da hele elektrodelegemet er fremstillet af væskeforbindelsesmateriale, frembyder det ikke nogen tilstopningsproblemer i forbindelse med viscose prøver. Elektroderne påvirkes heller ikke i uheldig retning ved omrøring eller strømningshastigheder for de fleste prøver og udviser ikke nogen gennemsiv-

ning af saltbroopløsninger i løbet af tidsrum på adskillige dage, hvilket viser, at ionforbindelsen tilvejebringes ved iondiffusion snarere end væskestrømning.

Referenceelektroder, der har væskeforbindelsesorganer, der er fremstillet af de glasfyldte materialer, der er omtalt ovenfor med tilsat salt, er fuldt ud egnede til måling af pH-værdien i prøver, der har typiske ionstyrker. Imidlertid udviser de en vis ionfølsomhed ved måling af pH-værdien i væsker, der har en ionstyrke, der er mindre end ionstyrken for vand med stor renhed. Dette kan være forårsaget af, at glasfibrene virker som kapillarrør og fungerer som hydrogenionfølere, som det er tilfældet i den kendte pH-glaselektrode. Endvidere bevirker tilstedeværelsen af glasfibre en stigning i de såkaldte strømningspotentialer, der er afhængig af ionstyrken i disse prøvemedier. Disse ulemper kan gøres mindst mulige ved at fremstille væskeforbindelsesorganet af glasfrie polymermaterialer, såsom teflon, med eller uden indhold af andre inaktive partikler end glas og med en passende mængde elektrokemisk, inaktivt salt. Det er blevet konstateret, at væskeforbindelsesorganer af denne type tilfredsstiller alle ovennævnte kriterier og har den yderligere fordel, at pH-målingerne ikke påvirkes, selv ikke i prøver, der har meget lave ionstyrker og er forholdsvis ufølsomme over for strømningshastigheden i sådanne prøver. Endvidere frembringer denne type væskeforbindelsesorganer resultater i standard-pH-stødpudeopløsninger, der er mindst lige så gunstige som et hvilket som helst af de andre organer, der er omtalt ovenfor. F.eks. gav en referenceelektrode, der har et væskeforbindelsesorgan, der er fremstillet af hvidt teflon, der er fri for glaspartikler, og som indeholder 20 vægtprocent kaliumchlorid, ved afprøvning med en almindelig pH-glaselektrode i de stødpudeopløsninger, der er anført i tabellen, følgende aflæsninger: 4,01, 7,0, 9,18 og 9,9.

Patentkrav

1. Væskeforbindelsesorgan til brug i en elektrokemisk referenceelektrode, der omfatter en beholder, der er indrettet til at rumme en saltbroopløsning, et indre halvelement i beholderen til kontakt med opløsningen, hvilket væskeforbindelsesorgan er tilvejebragt i beholderens væg, kendetegnet ved, at væskeforbindelsesorganet er fremstillet af en blanding af en polymerharpiks og et vandopløseligt salt på partikelform, idet blandingen på iøvrigt kendt måde formes og sintres, hvorved materialet bliver væskeimpermeabelt.

2. Væskeforbindelsesorgan ifølge krav 1, kendetegnet ved, at den polymere harpiks er polytetrafluorethylen.

3. Væskeforbindelsesorgan ifølge krav 1 eller 2, kendetegnet ved, at saltet er kaliumchlorid, natriumchlorid eller kaliumnitrat.

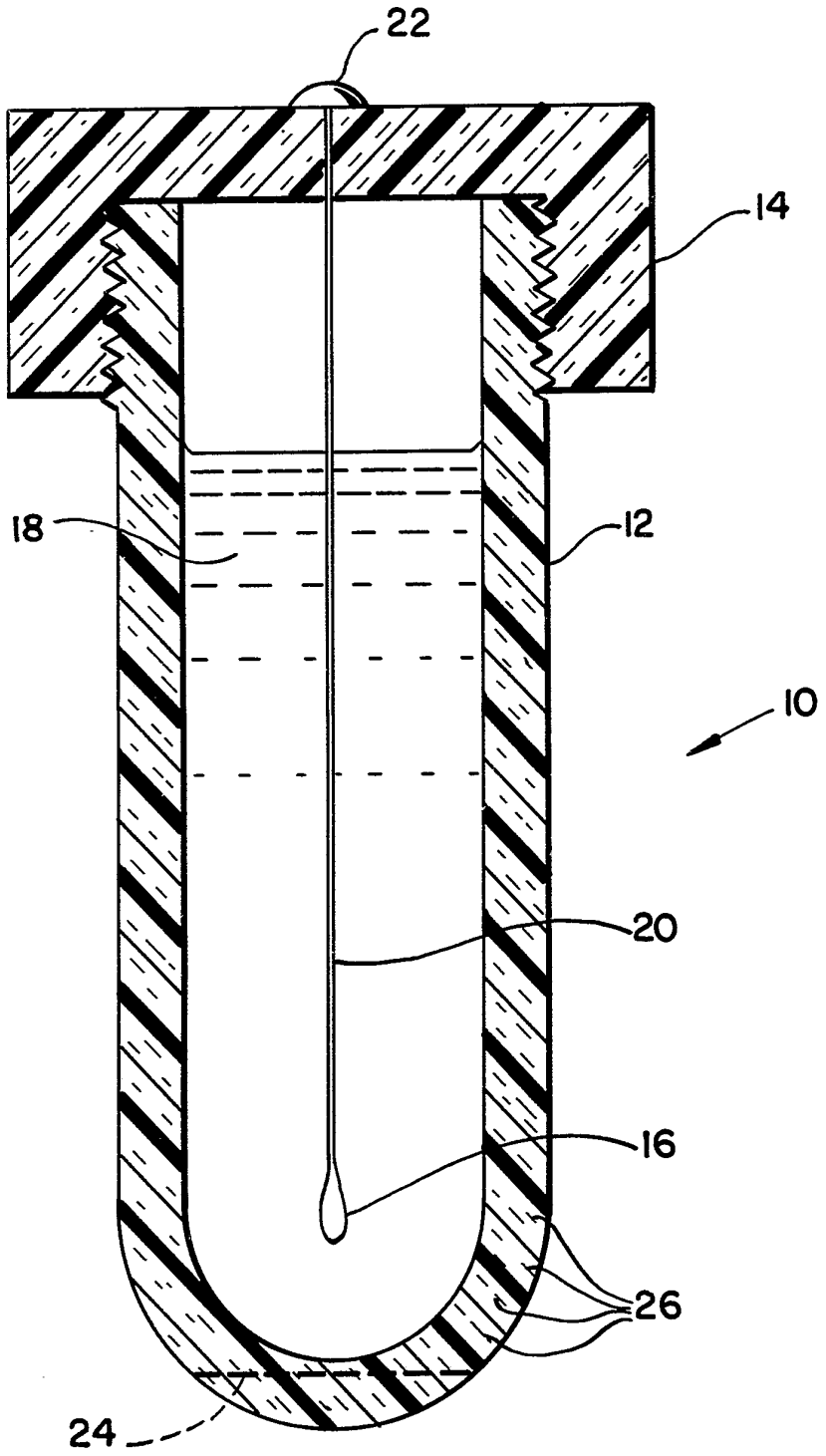
4. Væskeforbindelsesorgan ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, kendetegnet ved, at beholderen udgør væskeforbindelsesorganet.

5. Væskeforbindelsesorgan ifølge krav 1, kendetegnet ved, at saltet er til stede i en mængde på fra 5-30 vægtprocent, og at partiklerne har en størrelse på mellem 10 og 1000 micron.

6. Væskeforbindelsesorgan ifølge krav 1, kendetegnet ved, at der i den polymere harpiks yderligere er fordelt glasfibre.

Fremdragne publikationer:

FR patenter nr. 1416097, 1509928
GB patenter nr. 679890, 729575
US patenter nr. Re 24222, 3267016, 3298944.


22
14
18
12
10
20
16
26
24