



①



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft  
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 694 647 A5

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: G 01 N 027/403  
G 01 N 027/416

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

② PATENTSCHRIFT A5

① Gesuchsnummer: 00829/04

⑦ Inhaber:  
Hamilton Bonaduz AG, Via Crusch 8  
7402 Bonaduz (CH)

② Anmelddatum: 11.05.2004

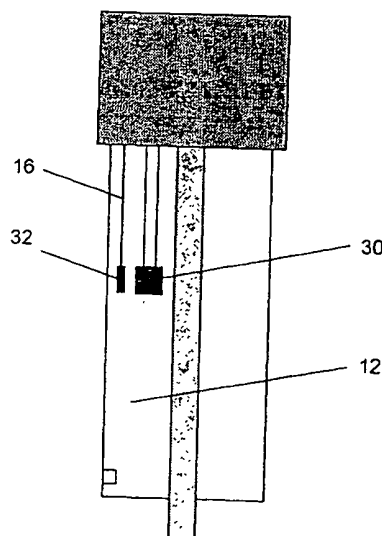
④ Patent erteilt: 13.05.2005

⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 13.05.2005

⑦ Erfinder:  
Sovrano Fabio, Wismetstrasse 1  
8872 Weesen (CH)  
Bühler Hannes Dr., Durschlegistrasse 35  
8873 Amden (CH)

⑤ pH-Einstabmesskette mit einer internen Leitfähigkeitsmesszelle.

⑦ Die Erfindung betrifft eine elektrochemische pH-Einstabmesskette zur Erfassung des pH-Wertes, welche neben der pH-Glaselektrode (in der Figur zentral angeordnet) und Referenzelektrode eine Leitfähigkeitsmesszelle (30) umfasst. Die Leitfähigkeitsmesszelle liegt in unmittelbarer Nähe des potenzialbestimmenden Abschnittes (32) der Referenzelektrode. Der Gehalt an gelöstem Kaliumchlorid im Referenzelektrolyten bestimmt das Potenzial der Referenzelektrode und die elektrolytische Leitfähigkeit des Referenzelektrolyten. Die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit dient zur Kontrolle des Salzgehaltes des Referenzelektrolyten und dadurch auch des Potentials der Referenzelektrode. Damit ist eine Überwachung des pH-Sensors während des Betriebs möglich.



**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft eine pH-Einstabmesskette gemäss Anspruch 1

Die pH-Messung ist eine der wichtigsten analytischen Methoden. Der pH-Wert wird vorwiegend mit elektrochemischen Sensoren bestimmt, die aus einer pH-Messelektrode und einer Referenzelektrode bestehen. Das Potenzial zwischen den beiden Elektroden ist proportional zum pH-Wert der Messlösung. Als pH-Messelektrode dient meist eine pH-Glaselektrode.

Meist werden pH-Einstabmessketten eingesetzt, bei denen die Referenzelektrode konzentrisch um die innere pH-Messelektrode angeordnet ist. Als Referenzelektrolyt wird üblicherweise eine konzentrierte wässrige Lösung von Kaliumchlorid verwendet. Am häufigsten wird eine Konzentration von 3 mol/l eingesetzt. Als Ableitelement der Referenzelektrode wird eine elektrochemische Elektrode zweiter oder dritter Art benutzt. Weit verbreitet sind Elektroden zweiter Art wie etwa die Silber/Silberchlorid Elektrode. Ihr Potenzial wird durch die Konzentration an Chloridionen festgelegt.

Die Flüssigkeitsverbindung auch Liquid Junction genannt, sorgt für einen elektrolytischen Kontakt zwischen dem Referenzelektrolyten im Innern der Referenzelektrode und dem Messmedium. An jeder Flüssigkeitsverbindung findet ein Stoffaustausch statt, der zu Konzentrationsänderungen im Referenzelektrolyten und somit zu unerwünschten Potenzialverschiebungen führen kann. Der Stoffaustausch ist im Wesentlichen die Folge von drei Vorgängen. Bei unterschiedlichen Stoffkonzentrationen entstehen Diffusionsvorgänge, da sich alle Stoffkonzentrationen ausgleichen wollen. Das dadurch entstehende Diffusionspotenzial wird bei elektrochemischen Messsystemen stets mit gemessen. Bei neuwertigen Elektroden ist es klein und führt zu keinem oder nur zu einem vernachlässigbar kleinen Messfehler.

Bei einem unterschiedlichen Druck auf beiden Seiten der Flüssigkeitsverbindung entsteht ein zusätzlicher konvektiver Stofftransport. Die dritte Ursache für den Stofftransport ist die Migration. Diese tritt auf, wenn die elektrischen Potenziale auf beiden Seiten der Flüssigkeitsverbindung unterschiedlich sind, wobei die Migration nur elektrisch geladene Teilchen betrifft.

Die Flüssigkeitsverbindung kann aus verschiedenen Materialien hergestellt sein. Bei den meisten Referenzelektroden dient ein poröser Keramikstopfen als Flüssigkeitsverbindung. Dieser Stopfen wird auch als Diaphragma bezeichnet und ist im äusseren Schaft der Elektrode eingeschmolzen, eingepresst oder eingeklebt. Es existieren verschiedene andere Ausbildungen der Flüssigkeitsverbindung, wie z.B. Glasschliffe, Baumwollfasern, verzwirnte Metallfäden, poröse Stopfen aus Kunststoff, Stifte aus Holz. Ganz allgemein können feinporige Stoffe für die Flüssigkeitsverbindung eingesetzt werden.

Das US-Patent 4 959 138 beschreibt eine neuartige Flüssigkeitsverbindung, die aus einem einzelnen Loch besteht. Der flüssige oder gelförmige Referenzelektrolyt der klassischen Referenzelektroden muss daher durch einen polymeren Elektrolyten ersetzt werden, um das Ausfliessen des Elektrolyten zu verhindern. Hierzu werden wässrige oder teilwässrige Hydrogele eingesetzt. Bei dieser neuartigen Referenzelektrode besteht ein direkter Kontakt zwischen der Messlösung und dem polymeren Referenzelektrolyten.

Das Ableitelement der Referenzelektrode besteht meist aus einem mit Silberchlorid beschichteten Silberdraht. Bei industriellen Elektroden ist das Ableitelement oft in Form einer Patrone angeordnet, wobei Silberdraht und Silberchlorid sich in einem Röhrchen befinden, welches mit einem porösen Stopfen abgedichtet ist. Solche Patronen erlauben höhere Einsatztemperaturen. Andere Ableitsysteme wie Quecksilber/Kalomel oder Thalliumamalgam/Thalliumchlorid sind aufgrund ihrer Giftigkeit nahezu vom Markt verschwunden.

Die pH-Einstabmesskette muss mit pH-Pufferlösungen kalibriert werden. Meist werden zwei unterschiedliche Pufferlösungen verwendet, um den Nullpunkt und die Steigung der Kalibrationsgerade festzulegen. Diese Werte bleiben über die Zeit nicht konstant, was eine periodische Rekalibrierung erfordert. Die Verschiebung dieser Werte ist von sehr vielen Faktoren abhängig, z.B. von der Messtemperatur, von den Druckverhältnissen im Reaktor, von der chemischen Zusammensetzung des Messgutes und vom Aufbau der pH-Einstabmesskette. All dies verhindert eine allgemeingültige Festlegung von sinnvollen Kalibrationsintervallen. Diese müssen für die jeweilige Anwendung ermittelt werden, was kostspielig und unerwünscht ist. Sowohl die pH-Glaselektrode als auch die Referenzelektrode sind für die Verschiebung der Kalibrationswerte verantwortlich. In den letzten Jahren sind bei der pH-Glaselektrode grosse Fortschritte erzielt worden. Die Stabilität des Nullpunktes und der Steigung ist sehr gut in über 95% der Anwendungen. Einzig bei Anwendungen in heissen Laugen und bei Anwesenheit von Flusssäure verschieben sich die Kalibrationswerte stärker. In den überwiegenden Fällen aber ist die Referenzelektrode verantwortlich für die Verschiebung der Kalibrationswerte. Diese Verschiebung basiert auf folgender hauptsächlichlichen Ursache:

Es werden heute vorzugsweise Referenzelektroden ohne Nachfüllöffnung eingesetzt, um die Wartung zu vereinfachen. Über die Flüssigkeitsverbindung verliert die Referenzelektrode wie oben beschrieben laufend Kaliumchlorid durch Diffusion, Konvektion und Migration. Die Salzkonzentration des Referenzelektrolyten nimmt ab, was gemäss dem Nernst'schen Gesetz eine Potenzialverschiebung verursacht. Bei einer Abnahme der Salzkonzentration um einen Faktor 10 verschiebt sich der Nullpunkt um eine pH-Einheit.

Bei den heute verbreiteten pH-Einstabmessketten mit offener Flüssigkeitsverbindung und bei den klassischen Elektroden mit Diaphragma ist der Salzverlust der Referenzelektrode der Hauptgrund für die Notwendigkeit einer Rekalibrierung.

Durch eine Verlängerung der Diffusionsstrecke zwischen Flüssigkeitsverbindung und Ableitelement der Referenzelektrode wird die Potenzialstabilität der Referenzelektrode verbessert. In PCT WO 9 634 277 ist der Referenzelektrolyt schraubenförmig innerhalb des Elektrodenchaftes angeordnet. Die Potenzialstabilität der Referenzelektrode wird dadurch erhöht. Nachteilig ist aber auch hier die unkontrollierte Abnahme der Salzkonzentration im Referenzelektrolyten.

DE 19 626 277 A1 beschreibt eine Messeinrichtung zur elektrochemischen Potenzialmessung mit zwei räumlich voneinander getrennten Referenzelektroden. Die Messvorrichtung weist zwei parallele Referenzelektroden auf, die unabhängig voneinander sind. Beim Auftreten einer Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Referenzelektroden erfolgt eine Fehlermeldung. Dabei kann nicht festgestellt werden, welche der beiden Referenzelektroden korrekt ist und welche falsche Werte liefert. Es erfolgt somit keine Kontrolle der Stabilität einer Referenzelektrode. Die Patentanmeldung EP 1 219 959 beschreibt ein elektrochemisches Messsystem mit zwei Referenzelektroden unterschiedlicher Potenzialstabilität zur Kontrolle des Salzgehaltes im gemeinsamen Referenzelektrolyten. Eine Referenzelektrode dient zur pH-Messung; die andere Referenzelektrode wird zur Kontrolle des Salzgehaltes benutzt. Die Abnahme des Salzgehaltes im gemeinsamen Referenzelektrolyten kann anhand der Potentialdifferenz zwischen den beiden Referenzelektroden bestimmt werden. Es besteht aber kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dieser Potentialdifferenz und der Stabilität der Referenzelektrode, die für die pH-Messung eingesetzt wird.

#### 20 Beschreibung der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine pH-Einstabmesskette zu realisieren, welche eine Kontrolle des Potentials der Referenzelektrode ermöglicht. Dies wird durch die Merkmale gemäss Anspruch 1 ermöglicht. Eine kleine Leitfähigkeitsmesszelle wird am Ort der Potentialbildung der Referenzelektrode eingebaut. Mit der Leitfähigkeitsmesszelle wird die Konzentration von Kaliumchlorid des Referenzelektrolyten bestimmt, welche das Potential der Referenzelektrode festlegt. Die eingebaute Leitfähigkeitsmesszelle erlaubt daher die Kontrolle des Potentials der Referenzelektrode. Diese Kontrolle der Referenzelektrode kann während des Betriebs der pH-Einstabmesskette erfolgen. Dies ermöglicht eine automatische Aufforderung an den Anwender, die pH-Einstabmesskette zu ersetzen. Weiter soll die erfindungsgemässe pH-Einstabmesskette einfach und kostengünstig aufgebaut sein und einen Durchmesser von 12 mm ermöglichen.

Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit des Referenzelektrolyten und dem Potential der Referenzelektrode soll nun näher beschrieben werden. Das Potential der Referenzelektrode in Abhängigkeit der Konzentration von Kaliumchlorid ist festgelegt durch das Nernst'sche Gesetz:

$$E = E_0 - s \log (Cl)$$

wobei:

40 E = Potential der Referenzelektrode

E<sub>0</sub> = Potential der Referenzelektrode bei Standardbedingungen

s = Nernst-Steilheit (bei 25°C = 59.16 mV)

45 (Cl) = Konzentration von Kaliumchlorid in mol/l

Wenn die Konzentration als Beispiel nur noch die Hälfte vom ursprünglichen Wert beträgt, so ändert das Potential um  $s \log 0.5 = 17.7$  mV. Dies entspricht einer Änderung des Messketten-Nullpunktes um 0.3 pH-Einheiten.

Die Leitfähigkeit von Lösungen wird allgemein durch die spezifische Leitfähigkeit angegeben. Die Einheit der spezifischen Leitfähigkeit ist S/cm. Die spezifische Leitfähigkeit des Referenzelektrolyten ist von der KCl-Konzentration abhängig, wie das folgende Beispiel zeigt:

55 3 mol/l KCl: spezifische Leitfähigkeit = 298 mS/cm bei 25°

1.5 mol/l KCl: spezifische Leitfähigkeit = 163 mS/cm bei 25°

Es ist bekannt, dass die Leitfähigkeit von KCl-Lösungen oder ganz allgemein von Salzlösungen abhängig ist von der Temperatur. Als Beispiel diene die Standardlösung der Firma Merck: 1 mol/l KCl, Merck Nr. 1.01255.050

10°C 82.7 mS/cm

20°C 101.1 mS/cm

30°C	120.9 mS/cm
40°C	140.8 mS/cm
50°C	161.9 mS/cm

5

Für eine genaue Kontrolle des Potentials der Referenzelektrode mit Hilfe der Leitfähigkeit ist eine Temperaturkompensation der Leitfähigkeit sinnvoll. Da die modernen pH-Einstabmessketten meist einen internen Temperaturfühler aufweisen, ist die Temperaturkompensation der Leitfähigkeit problemlos durchzuführen. Falls man bei Raumtemperatur 20–30°C arbeitet und einen Messfehler von 0.1 pH-Einheiten akzeptiert, kann auf eine Temperaturkompensation der Leitfähigkeit verzichtet werden.

10

Die Erfindung wird durch die beigefügten Figuren und Beispiele weiter erläutert.

Fig. 1 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen Potential der Referenzelektrode und der Leitfähigkeit des Referenzelektrolyten.

15

Fig. 2 zeigt den Aufbau einer pH-Einstabmesskette, wie sie heute üblicherweise eingesetzt werden.

Die Fig. 3, 4, und 5 veranschaulichen verschiedene Ausführungsformen der erfindungsgemässen pH-Einstabmessketten

20

Die Fig. 1 veranschaulicht die Veränderung von Potential und Leitfähigkeit bei Abnahme der Konzentration von Kaliumchlorid im Referenzelektrolyten. Der Zusammenhang zwischen Potential der Referenzelektrode und der Leitfähigkeit des Referenzelektrolyten ist eindeutig und kann für die Überwachung der Referenzelektrode eingesetzt werden. Dabei ist es von Vorteil, wenn die Leitfähigkeitsmessung möglichst nahe am Ort der Potentialbildung der Referenzelektrode angeordnet wird.

25

Fig. 2 zeigt den Schnitt einer üblichen pH-Einstabmesskette, wie sie zur Messung des pH-Wertes eingesetzt wird. Das äussere Schaftrohr 2 aus Glas oder Kunststoff umschliesst das Innenrohr 4. Das Innenrohr 4 und das Schaftrohr 2 sind unten und oben zusammengeschnitten oder zusammengeklebt. Die pH-Einstabmesskette ist oben abgeschlossen mit einem Elektrodensteckkopf 18. Alternativ kann der Steckkopf durch einen Fixkabelanschluss ersetzt werden.

30

Die pH-Glaselektrode besteht aus dem Innenrohr 4, an welchem vorne eine pH-selektive Glasmembran 6 angeschmolzen ist. Zur Potentialableitung dient der Innenpuffer 8 und die Ableitung 10, welche meist aus einem Silberdraht besteht, der mit Silberchlorid beschichtet ist.

35

Die Referenzelektrode besteht aus Kammer 12, die konzentrisch um das Innenrohr 4 angeordnet ist. Die Kammer 12 enthält den Referenzelektrolyten 14, meist eine 3 molare Lösung von Kaliumchlorid. Das Ableitelement 16 der Referenzelektrode in der Kammer 12 ist ebenfalls ein Silber/Silberchlorid-Element in Form einer Patrone oder in Form eines beschichteten Silberdrahtes. Patronen werden eingesetzt, falls die Messtemperatur 60°C übersteigt. Die Flüssigkeitsverbindung 20 ermöglicht den elektrolytischen Kontakt zwischen dem Referenzelektrolyten 14 und dem Messmedium 22. Die Flüssigkeitsverbindung 20 besteht aus einem Diaphragma oder einem Loch bei Sensoren mit einem polymeren Referenzelektrolyten.

40

Die Fig. 3, 4 und 5 zeigen pH-Einstabmessketten gemäss der vorliegenden Erfindung. Da sich lediglich die Referenzelektroden von der Fig. 2 unterscheiden, wird auf die Beschreibung der pH-Glaselektrode verzichtet.

45

Die Fig. 3 zeigt eine pH-Einstabmesskette gemäss vorliegender Erfindung. Im Unterschied zur Fig. 2 sind in der Kammer 12 das Ableitelement 16 der Referenzelektrode und eine Leitfähigkeitsmesszelle 30 angeordnet. Das Ableitelement 16 der Referenzelektrode weist einen potenzialbestimmenden Abschnitt 32 auf. Vorteilhaft soll sich die Leitfähigkeitsmesszelle in unmittelbarer Nähe von Abschnitt 32 befinden, um einen definierten Zusammenhang zwischen Potential der Referenzelektrode und Leitfähigkeit zu erzielen. Die Leitfähigkeitsmesszelle 30 besteht in der einfachsten Form aus zwei elektrischen Leitern, die in einem definierten Abstand zueinander angeordnet sind. Oft werden die sogenannten Vierelektroden Leitfähigkeitsmesszellen verwendet, da sie einen grösseren Messbereich aufweisen. Als Leiter werden normalerweise Metalle eingesetzt, wobei aber auch nichtmetallische Leiter wie etwa Graphit zur Anwendung kommen. Die klassischen Leitfähigkeitsensoren bestehen aus 2 parallelen Platten, da sie ein sehr lineares Verhalten zeigen. Bei der erfindungsgemässen pH-Einstabmesskette sind die Anforderungen an die Leitfähigkeitsmesszelle nicht gross, da lediglich der Bereich zwischen 0.5 und 4 mol/l KCl interessiert. Daher sind alle nur möglichen Formen von Leitfähigkeitszellen geeignet.

50

Von besonderer Bedeutung sind die miniaturisierte Leitfähigkeitsensoren in Form eines Chips, wie sie in der Mikrotechnologie zur Anwendung kommen. Die Breite der Metallbahnen liegt unter 100 µm. Beispiele sind Mikrozellen von den Professoren Mark Shannon (University of Illinois, USA) oder Albert van den Berg (University of Enschede, Niederlande).

55

Die Fig. 4 zeigt einen weiteren besonders einfachen Aufbau der erfindungsgemässen pH-Einstabmesskette. Die Leitfähigkeitsmesszelle besteht lediglich aus einem Draht 40, welcher zusammen mit dem potenzialbestimmenden Abschnitt 32 des Ableitelementes 16 eine Messung der Leitfähigkeit ermöglicht.

60

Fig. 5 zeigt einen weiteren Aufbau der erfindungsgemässen pH-Einstabmesskette, die auch bei höhe-

65

ren Temperaturen zum Einsatz kommt. Der potenzialbestimmende Abschnitt 32 des Ableitelementes der Referenzelektrode und die Leitfähigkeitsmesszelle 30 liegen innerhalb einer Patrone 50. Die Patrone 50 ist vorne mit einem porösen Stopfen 52 abgedichtet. Die Patrone 50 kann zusätzlich Pulver aus Silberchlorid enthalten.

5

Ausführungsbeispiel:

Eine pH-Einstabmesskette gemäss vorliegender Erfindung wird aufgebaut nach Fig. 4. Der Schaft besteht aus einem Glasrohr mit 12 mm Durchmesser. Das Ableitelement der Referenzelektrode besteht aus einem Silberdraht, der mit Silberchlorid beschichtet ist. Parallel zu diesem Draht ist ein isolierter Silberdraht angeordnet, bei dem das Metall nur stirnflächig mit dem Elektrolyten in Kontakt steht. Die Leitfähigkeitsmesszelle besteht aus dem potenzialbestimmenden Ableitdraht und der Stirnfläche des isolierten Drahtes.

Diese einfach aufgebaute Leitfähigkeitsmesszelle wurde mit verschiedenen konzentrierten Kaliumchlorid Lösungen bei Raumtemperatur geprüft:

15

Leitfähigkeit bei Raumtemperatur 22°C

	Messzelle 1	Messzelle 2	Messzelle 3
20 2M KCl	12.5 mS/cm	13.1 mS/cm	12.6 mS/cm
3M KCl	18.6mS/cm	19.2mS/cm	18.4mS/cm

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Kaliumchlorid-Konzentration des Referenzelektrolyten ist klar ersichtlich und dient zur Kontrolle des Potentials der Referenzelektrode und damit auch zur Kontrolle des Nullpunktes der pH-Elektrode.

25

**Patentansprüche**

1. pH-Einstabmesskette, umfassend eine pH-Messelektrode, eine Referenzelektrode und eine in der Referenzelektrode angeordnete Leitfähigkeitsmesszelle.

30

2. pH-Einstabmesskette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Leitfähigkeitsmesszelle in der Nähe des potenzialbestimmenden Abschnittes des Ableitelementes der Referenzelektrode liegt.

35

3. pH-Einstabmesskette nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen dem potenzialbestimmenden Abschnittes des Ableitelementes der Referenzelektrode und der Leitfähigkeitsmesszelle kleiner ist als 10 mm.

40

4. pH-Einstabmesskette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Leitfähigkeitsmesszelle aus zwei bis vier elektrischen Leitern besteht.

50

5. pH-Einstabmesskette nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der eine Leiter der Leitfähigkeitsmesszelle das Ableitelement der Referenzelektrode ist.

55

6. pH-Einstabmesskette nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrischen Leiter aus Metall oder Graphit bestehen.

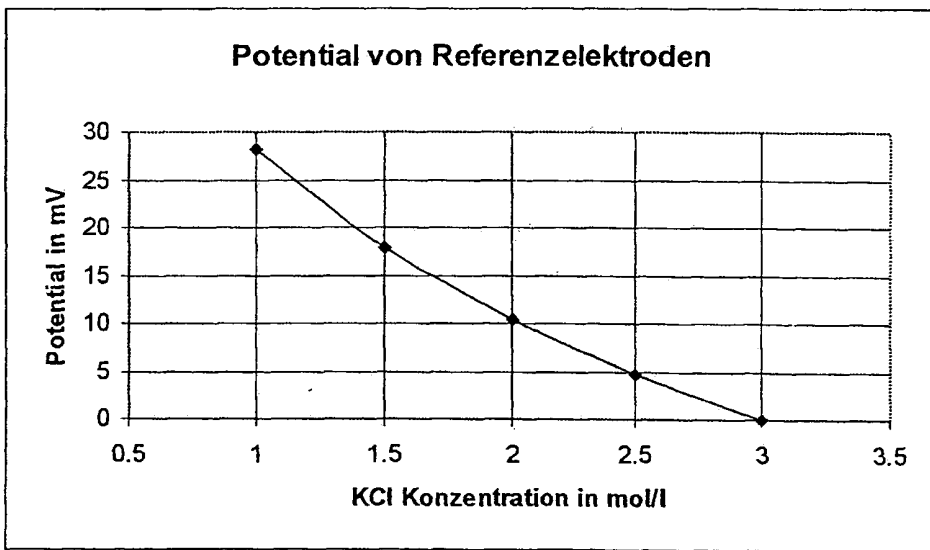
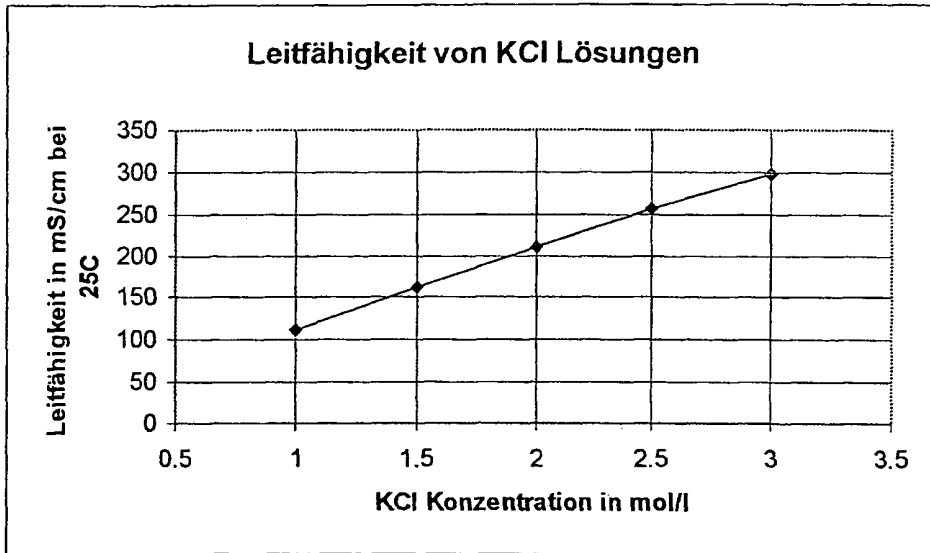
60

7. pH-Einstabmesskette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Leitfähigkeitsmesszelle aus einem Mikrochip besteht.

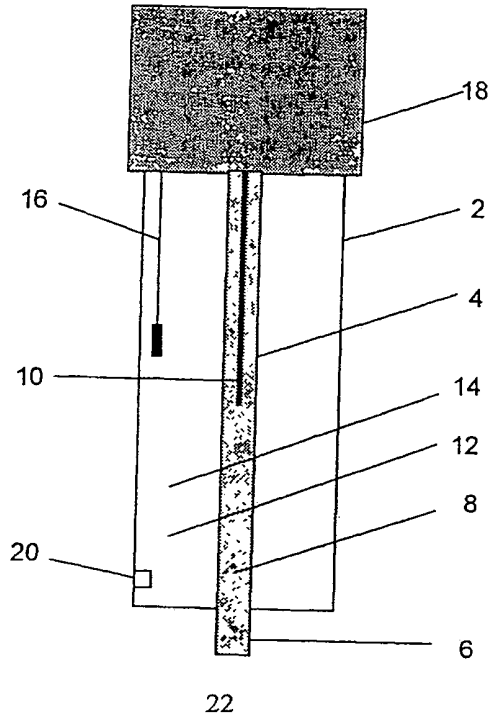
65

8. Verwendung einer pH-Einstabmesskette nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Überwachung des Potentials der Referenzelektrode.

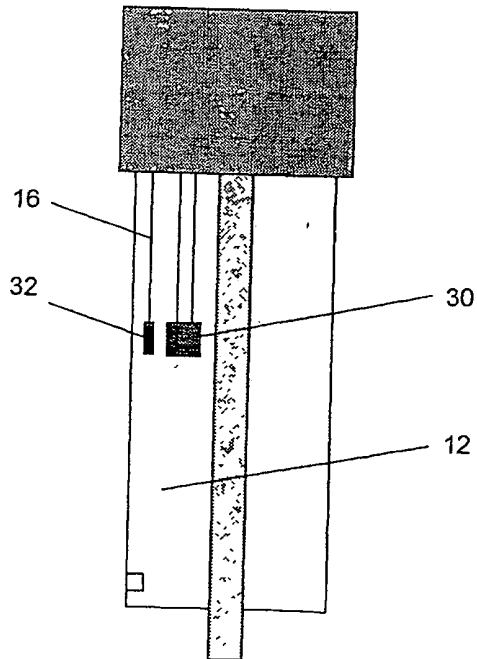
Figur 1:



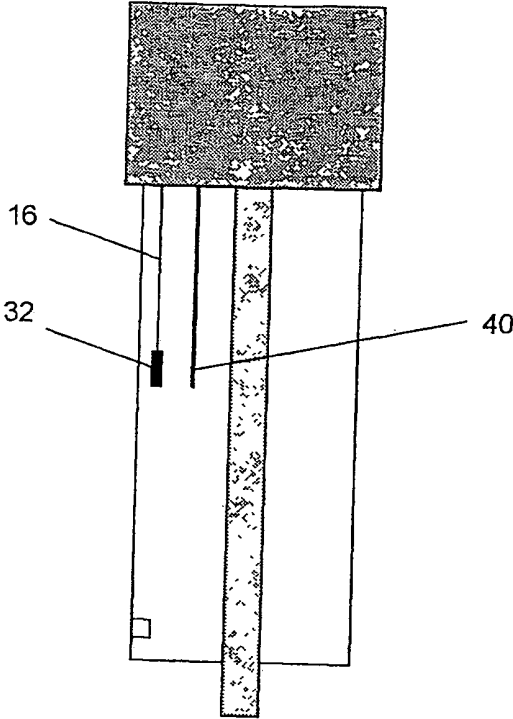
Figur 2



Figur 3



Figur 4:



Figur 5

