



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 653 775 A5

⑤① Int. Cl.4: G 01 N 27/46

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 5911/81

⑫② Anmeldungsdatum: 11.09.1981

⑫③ Priorität(en): 18.09.1980 AT 4678/80

⑫④ Patent erteilt: 15.01.1986

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.01.1986

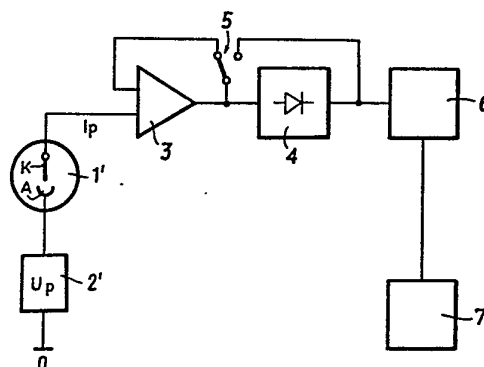
⑫⑦ Inhaber:
AVL AG, Schaffhausen

⑫⑦② Erfinder:
Marsoner, Hermann, Dr. Dipl.-Ing., Graz (AT)

⑫⑦④ Vertreter:
Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich

⑫④ **Verfahren zur Zustandsprüfung von polarographischen Messelektroden sowie Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens.**

⑫⑤ Zur Zustandsprüfung einer polarographischen Messelektrode (1') nach der zyklischen Voltametrie wird die Messelektrode (1') mit einer vorzugsweise dreieckförmigen Wechsellspannung polarisiert. Die während der zyklischen Polarisation maximal auftretende Amplitude des Elektrodenstroms (I_p) wird direkt als Mass für die Güte des messtechnisch relevanten Zustands der Messelektrode (1') verwendet, wobei sich gezeigt hat, dass eine Dreiecksspannung mit einer Frequenz von etwa 0,1 Hz und einer einseitigen Spitzenamplitude von etwa 900 mV die besten Ergebnisse bringt. In einer Einrichtung zur Durchführung des Prüfungsverfahrens ist eine Triggerschaltung (6) mit zumindest einem Triggerpegel vorgesehen, an welcher eine dem auftretenden Elektrodenstrom (I_p) proportionale Spannung liegt, und welche eine unmittelbare Einordnung der geprüften Messelektrode in Güteklassen erlaubt.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Zustandsprüfung von polarographischen Messelektroden, insbesondere Sauerstoffelektroden, nach der zyklischen Voltametrie, wobei die Messelektrode mit einer Wechselspannung polarisiert wird und die Abhängigkeit des auftretenden Elektrodenstroms vom Polarisationsspannungsverlauf zur Aussage über den Zustand der Messelektrode dient, dadurch gekennzeichnet, dass die während der zyklischen Polarisation der Messelektrode maximal auftretende Amplitude des Elektrodenstroms (I_p) direkt als Mass für die Güte des messtechnisch relevanten Zustands der Messelektrode verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der während der zyklischen Polarisation auftretende Amplitudenbereich des Elektrodenstroms (I_p) durch Triggerpegel (1, 2) in zumindest zwei, jeweils einer Güteklasse zugeordnete Bereiche aufgeteilt wird und das Überschreiten der einzelnen Triggerpegel (1, 2) zu einer Einordnung der geprüften Messelektrode in eine dem höchsten jeweils überschrittenen Triggerpegel zugeordnete Güteklasse dient.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass erst nach Ablauf von zumindest einem Polarisationszyklus der auftretende Elektrodenstrom (I_p) zur Zustandsbeurteilung der Messelektrode verwendet wird.

4. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2 oder 3, mit einer Messschaltung, in welcher die Anode der Messelektrode mit einem Pol einer Polarisationswechselspannungsquelle und die Kathode der Messelektrode mit einem Stromverstärker verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, dass die vom Stromverstärker (3) gelieferte, dem Elektrodenstrom (I_p) proportionale Spannung an einer Triggerschaltung (6) liegt, welche zumindest einen Triggerpegel aufweist, und dass die Triggerschaltung (6) mit einer Anzeigeeinheit (7) verbunden ist, welche eine dem höchsten jeweils überschrittenen Triggerpegel bzw. der diesem zugeordneten Güteklasse entsprechende Anzeige auslöst.

5. Einrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Stromverstärker (3) und Triggerschaltung (6) ein Gleichrichter (4) eingeschaltet ist.

6. Einrichtung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Triggerschaltung (6) zwei Triggerpegel (1, 2) aufweist, von denen der tieferliegende die Obergrenze des ein völlig einwandfreies Funktionieren der Messelektrode (I_p) kennzeichnenden Elektrodenstroms (I_p) und der höherliegende die Untergrenze des eine unbrauchbare Messelektrode kennzeichnenden Elektrodenstroms markiert.

7. Einrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzeigeeinheit mit Leuchtanzeigen verbunden ist, welche entsprechend dem höchsten jeweils überschrittenen Triggerpegel angesteuert sind und die zugehörige Güteklasse der Messelektrode optisch anzeigen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Zustandsprüfung von polarographischen Messelektroden, insbesondere Sauerstoffelektroden, nach der zyklischen Voltametrie, wobei die Messelektrode mit einer Wechselspannung polarisiert wird und die Abhängigkeit des auftretenden Elektrodenstroms vom Polarisationsspannungsverlauf zur Aussage über den Zustand der Messelektrode dient. Die Erfindung bezieht sich weiter auch auf eine Einrichtung zur Durchführung des genannten Verfahrens.

Zur Messung von Gaspartialdrücken in Flüssigkeiten oder Gasgemischen werden heutzutage in einem breiten Anwendungsfeld, insbesondere im medizinischen Bereich, Messelektroden verwendet, die nach dem polarographischen

Prinzip aufgebaut sind bzw. arbeiten. Derartige Messelektroden weisen eine Kathode und eine Anode auf, die sich gemeinsam in einer Elektrolytlösung befinden. Das gesamte System ist gegenüber der Aussenumgebung mittels einer dünnen, für das nachzuweisende Gas permeablen, flach über die Kathode gespannten Membran abgeschlossen.

Die Bestimmung etwa von Sauerstoff mit einer derartigen polarographischen Sauerstoffelektrode erfolgt unter Anlegen einer Polarisationsspannung an das Elektrodensystem, wobei der durch Diffusion zur Kathode gelangende Sauerstoff dort unter Aufnahme von Elektronen reduziert wird. Der sich im Gleichgewichtsfall in Richtung zur Kathode einstellende Diffusionsgrenzstrom, der einem Reaktionsgrenzstrom entspricht, stellt ein Mass für den Sauerstoffpartialdruck im den Messfühler umgebenden Medium dar. In der Messpraxis sind die im folgenden angeführten drei Eigenschaften von polarographischen Messelektroden von entscheidender Bedeutung:

a) Empfindlichkeit: Dies ist der nachweisbare Elektrodenstrom pro Partialdruckeinheit des nachzuweisenden Gases. Sie wird im allgemeinen in nA/mmHg angegeben.

b) Nullstrom: Dies ist der nachweisbare Elektrodenstrom, wenn sich die Messelektrode in einem vom nachzuweisenden Gas, also etwa Sauerstoff, freien Milieu befindet.

c) Linearitätsbereich: Dies ist jener Partialdruckbereich, für den ein linearer Zusammenhang zwischen Elektrodenstrom und Partialdruck gilt.

Für die messtechnische Anwendung derartiger Messelektroden wird eine möglichst lang andauernde Konstanz der Empfindlichkeit, ein geringer Nullstrom und ein weiter Linearitätsbereich gewünscht. Die üblichen bekannten Ausführungen, beispielsweise von polarographischen Sauerstoffelektroden, weisen eine Platin- oder Goldkathode und eine Silberanode auf.

Frisch präparierte Messelektroden, bei denen sowohl die Kathoden- als auch die Anodenflächen sehr rein sind und noch keinerlei Reaktionen unterworfen waren, erfüllen die Bedingung nach ausreichender Empfindlichkeit, geringem Nullstrom und weitem Linearitätsbereich im allgemeinen sehr gut. Mit zunehmender Verwendungsdauer verändern sich diese Eigenschaften jedoch, was eine unerwünschte bzw. nicht tragbare Beeinflussung der Messung mit sich bringt.

Dafür sind vor allem zwei, voneinander unabhängig ablaufende Vorgänge massgebend. Einerseits kommt es an der Anode zu einer Auflösung des metallischen Silbers, wonach Silber-Kationen im elektrischen Feld zur Kathode wandern, wo sie entladen werden und sich wiederum als metallisches Silber an dieser abscheiden. Da die kathodische Reaktion des Sauerstoffes auch am abgeschiedenen Silber vor sich gehen kann, wird die Reaktionsfläche der Kathode vergrößert, und der nachweisbare Elektrodenstrom steigt bei gleichbleibendem Partialdruck an. Sofern dieser Vorgang der Silberabscheidung an der Kathode weitgehend ungehemmt abläuft, nimmt der bei der Messung auftretende Elektrodenstrom in einem solchen Mass zu, dass die Messelektrode nicht mehr zur Aufnahme eines relevanten Messwertes geeignet ist. Andererseits läuft ein in seinen Einzelheiten weitgehend unbekannter weiterer Prozess an der Elektrode ab, der die katalytischen Eigenschaften des Kathodenmaterials negativ beeinflusst. Es wird angenommen, dass es sich dabei um Vorgänge der Oxidation der Edelmetallkathode handelt und dass dadurch geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritte an der Kathode behindert werden. Dies macht sich in einer starken Einschränkung des Linearitätsbereiches, einer Erhöhung des Reststromes und einer stark abnehmenden Elektrodenempfindlichkeit bemerkbar.

Aus der AT-PS 358 532 ist bekannt, dass die genannten, die messtechnisch wichtigen Eigenschaften der Messelektrode unmittelbar beeinflussenden Vorgänge durch das Verfahren der zyklischen Voltametrie festgestellt bzw. differenziert werden können. Die zu prüfende polarographische Messelektrode wird dabei zur Aufnahme des zyklischen Polarogramms mit einer angelegten dreieckförmigen Wechselspannung polarisiert. Es zeigte sich, dass bei einer ungebrauchten Elektrode der Elektrodenstrom der angelegten Polarisationsspannung bei der angewandten Frequenz in beiden Polarisationsrichtungen sehr eng folgt. Weiter zeigte sich, dass bei Messelektroden mit Silberabscheidungen an der Kathodenoberfläche ein charakteristischer Kurvenzug im zyklischen Polarogramm auftritt, der einen deutlichen Peak bei der Polarisation in kathodischer Richtung ebenso wie bei der Repolarisation in anodischer Richtung aufweist. Die Tatsache, dass es sich bei dem im zyklischen Polarogramm erkenntlichen Peak um eine Folge von Silberabscheidungen an der Kathode handelt, wurde dabei durch zahlreiche Kontrollversuche erhärtet. Bei Messelektroden mit einer stark fortgeschrittenen oxidativen Veränderung an der Kathode zeigte das zyklische Polarogramm eine stark ausgeprägte Hysteresis, welche bei zunehmender Frequenz der Polarisationsspannung noch deutlicher ausgeprägt wird. Aus diesem Faktum wurde geschlossen, dass die Veränderung der Kathode mit der Veränderung eines geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes einhergeht.

Mit diesem bekannten Verfahren ist es also möglich, Aussagen über Zustandsänderungen der geprüften polarographischen Messelektrode zu machen und insbesondere auftretende Verschlechterungen in den für die Messung wichtigen Eigenschaften der Elektroden den beschriebenen Vorgängen zuzuordnen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit welchem, ausgehend vom eingangs genannten bekannten Verfahren, die Zustandsprüfung von polarographischen Messelektroden dahingehend verbessert wird, dass aus dieser Prüfung unmittelbar eine Aussage über die Güte des messtechnischen relevanten Zustandes der Messelektrode erhalten werden kann.

Dies wird gemäss der Erfindung dadurch erreicht, dass die während der zyklischen Polarisation der Messelektrode maximal auftretende Amplitude des Elektrodenstroms direkt als Mass für die Güte des messtechnisch relevanten Zustandes der Messelektrode verwendet wird. Es könnten dabei auch andere Formen der angelegten Polarisations-Wechselspannung verwendet werden, jedoch hat sich gezeigt, dass eine Dreiecksspannung mit einer Frequenz von etwa 0,1 Hz und einer einseitigen Spitzenamplitude von etwa 900 mV beste Ergebnisse bringt. Möglich wären aber auch sinusförmige Spannungen, expotentiell verlaufende Spannungen bzw. mit einigen Nachteilen auch alternierende Rechteckimpulsspannungen. Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass die Höhe des maximal auftretenden Elektrodenstroms unmittelbar ein Gütemass für den messtechnisch relevanten Zustand der Messelektrode ist, unabhängig davon, ob die genannten Störvorgänge je für sich einzeln oder in Kombination auftreten. Es ist daher auf besonders einfache und vorteilhafte Weise möglich, aus einer Messung der Höhe des maximal auftretenden Elektrodenstromes ein Mass für die Güte der Messelektrode anzugeben.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass der während der zyklischen Polarisation auftretende Amplitudenbereich des Elektrodenstroms durch Triggerpegel in zumindest zwei, jeweils einer Güteklasse zugeordnete Bereiche aufgeteilt wird und das Überschreiten der einzelnen Triggerpegel zu einer Einordnung der geprüften Messelektrode in eine dem höchsten jeweils über-

schrrittenen Triggerpegel zugeordnete Güteklasse dient. Je nachdem welche Amplitude vom Elektrodenstrom bei der Polarisation gerade noch überschritten wird, wird also eine Klassifizierung der zu prüfenden Messelektrode und eine Einordnung in Güteklassen durchgeführt. Es kann dann, beispielsweise in der Verwendungsvorschrift der Messelektrode, vorgesehen sein, dass bei einzelnen Güteklassen nurmehr eine eingeschränkte Verwendung zugelassen wird, bzw. dass bei Überschreiten eines gewissen Triggerpegels die Messelektrode überhaupt aus dem Messbetrieb genommen und einer Regenerierung, beispielsweise einer mechanischen Abtragung der Anlagerungen, zugeführt wird.

Da es sich weiter gezeigt hat, dass der Strom-Spannungsverlauf der ersten Polarisationsperiode sich mitunter wesentlich von dem der folgenden Perioden unterscheidet, ist in Weiterbildung des erfindungsgemässen Verfahrens vorgesehen, dass erst nach Ablauf von zumindest einem Polarisationszyklus der auftretende Elektrodenstrom zur Zustandsbeurteilung der Messelektrode verwendet wird. Damit ist sichergestellt, dass auch unter ungünstigen Verhältnissen eine relevante Aussage über den Zustand der polarographischen Messelektrode erhalten wird.

Eine Einrichtung zur Durchführung des genannten erfindungsgemässen Verfahrens, welche eine Messschaltung aufweist, in welcher die Anode der Messelektrode mit einem Pol einer Polarisationswechselspannungsquelle und die Kathode der Messelektrode mit einem Stromverstärker verbunden ist, ist nach der vorliegenden Erfindung so ausgebildet, dass die vom Stromverstärker gelieferte, dem Elektrostrom proportionale Spannung an einer Triggerschaltung liegt, welche zumindest einen Triggerpegel aufweist, wobei die Triggerschaltung mit einer Anzeigeeinheit verbunden ist, welche einem höchsten jeweils überschrittenen Triggerpegel bzw. der diesem zugeordneten Güteklasse entsprechende Anzeige auslöst. In diesem Zusammenhang ist es besonders vorteilhaft, wenn zwischen Stromverstärker und Triggerschaltung ein Gleichrichter eingeschaltet ist, da damit auch die negativen Amplituden des Elektrodenstroms in die Betrachtung mit einbezogen werden und für diese keine eigenen Triggerpegel vorgesehen werden müssen.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Triggerschaltung zwei Triggerpegel aufweist, von denen der tieferliegende die Obergrenze des ein völlig einwandfreies Funktionieren der Messelektrode kennzeichnenden Elektrodenstroms und der höherliegende die Untergrenze des eine unbrauchbare Messelektrode kennzeichnenden Elektrodenstroms markiert. Damit ergeben sich drei Güteklassen, die eine im normalen Messbetrieb völlig ausreichende Zustandsbeurteilung der Messelektrode erlauben. Solange der unterste Triggerpegel vom Elektrodenstrom nicht erreicht wird, wird die Messelektrode beispielsweise als «einwandfrei» klassifiziert; wird der erste Triggerpegel überschritten, liefert die Triggerschaltung ein entsprechendes Signal an die Anzeigeeinheit, wobei die ausgelöste Anzeige etwa einer Klassifizierung «bedingt brauchbar» zugeordnet ist; wird der obere Triggerpegel überschritten, so wird etwa die geprüfte Messelektrode als «unbrauchbar» klassifiziert. Es ergibt sich also eine einfache und rasche Prüfbarkeit von polarographischen Messelektroden, insbesondere Sauerstoffelektroden, die besonders dadurch vorteilhaft ist, dass keine Stabilisierungsphase notwendig ist und dass die Untersuchung immer bei normaler Raumluft durchgeführt werden kann und auch keinerlei Eichgase benötigt werden.

Weiter ist es mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens auch möglich, derartige Messelektroden ohne die ansonsten zur Messung erforderliche, selektiv permeable Membran über Kathode und Anode zu prüfen. Dazu wird der mess-

empfindliche Teil der membranlosen Messelektrode beispielsweise mit einer wässrigen Neutralsalzlösung von Natrium- oder Kaliumchlorid, deren Konzentration an sich nebensächlich ist, aber vorzugsweise etwa 0,1 mol/l beträgt, in Kontakt gebracht, welche normalerweise den gleichen Sauerstoffpartialdruck wie die Umgebungsluft aufweist. Obwohl in diesem Falle unter Umständen andere Amplituden des Elektrodenstroms bei der Polarisation auftreten, bleibt doch das Polarogramm bzw. dessen Aussagekraft gleich, weshalb sich am erfindungsgemässen Verfahren zur Zustandsprüfung von polarographischen Messelektroden nichts ändert.

Die Anzeigeeinheit kann in Weiterbildung der Erfindung auch mit Leuchtanzeigen verbunden sein, welche entsprechend dem höchsten jeweils überschrittenen Triggerpegel angesteuert sind und die zugehörige Güteklasse der Messelektrode optisch anzeigen. Dies vereinfacht die Zustandsprüfung und schliesst Ablesefehler durch das Bedienungspersonal weitgehend aus.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnung näher erläutert. Die Fig. 1, 2, 3 und 5 zeigen charakteristische Elektrodenstrom-/Polarisationsspannungs-Kurven von polarographischen Sauerstoffelektroden, und Fig. 4 zeigt eine Messschaltung einer Einrichtung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Die in den Fig. 1 bis 3 und 5 dargestellten zyklischen Polarogramme wurden mit Sauerstoffelektroden aufgenommen, welche mit einer Dreiecksspannung bei einer Frequenz von 0,1 Hz und einer Spitzenamplitude der Polarisationsspannung von 900 mV polarisiert wurden. Weitgehend ähnliche Polarogramme werden aber auch bei Polarisation der Elektrode mit einer Sinusspannung oder mit einer zyklischen Wechsellspannung mit exponentiellem Flankenanstieg erhalten. Bei sämtlichen dargestellten Polarogrammen ist auf der Abszisse in positiver Richtung die negative Polarisationsspannung $-U_p$ und auf der Ordinate der jeweils nachweisbare Elektrodenstrom I_p aufgetragen.

In Fig. 1 ist das zyklische Polarogramm einer katalytisch einwandfreien, frisch präparierten Sauerstoffelektrode mit dicker Linie eingetragen. Das charakteristische Merkmal dabei ist, dass sich auf beiden Seiten des Kurvenbildes, also sowohl zu negativen als auch zu positiven Polarisationsspannungen hin, ein deutlich erkennbares Stromplateau ausbildet, d.h., dass mit zunehmender Polarisationsspannung U_p sich der Elektrodenstrom I_p bis zum Erreichen einer Grenzspannung kaum wesentlich erhöht. Bei weiterer Erhöhung der Polarisationsspannung U_p über diese Grenzspannung, die den Beginn einer Wasserstoffentwicklung an der Messelektrode kennzeichnet, hinaus würde der Elektrodenstrom stark ansteigen. Die maximale Polarisationsspannungsamplitude wird nun so gewählt, dass diese Grenzspannung gerade erreicht wird, was an dem leichten Umbiegen des Polarogramms an den äussersten Enden erkenntlich ist. Bei kontinuierlich wechselnder Polarisation folgt der Elektrodenstrom I_p der Polarisationsspannung U_p ziemlich exakt, was sich aus dem Fehlen einer wesentlich ausgeprägten Hysterese des Kurvenzugs in Fig. 1 ersehen lässt.

Das Polarogramm von Fig. 2 zeigt bei einer Polarisationsspannung U_p von -300 mV bzw. $+100$ mV jeweils einen deutlich ausgeprägten Peak. Es konnte nun durch entsprechende Serienversuche gezeigt werden, dass der Anstieg des Elektrodenstroms I_p an dieser Stelle mit einer Störreaktion im Betrieb der Sauerstoffelektrode einhergeht, die als Silberabscheidung an der Kathode gedeutet wird. Diese Silberabscheidung ist darauf zurückzuführen, dass metallisches Silber während des Betriebes der Elektrode anodisch in Lösung geht, die Silberionen unter dem Einfluss des elektrischen Polarisationsfeldes zur Kathode wandern, dort entladen

werden und sich wiederum als metallisches Silber auf der Kathode niederschlagen. Dadurch wird vor allem die Empfindlichkeit der Messelektrode entscheidend geändert, da auch am angelagerten Silber die kathodische Reaktion des Sauerstoffes vor sich gehen kann und der Elektrodenstrom bei an sich gleichbleibendem Partialdruck in nicht kontrollierbarer Weise stark ansteigt.

Das Polarogramm gemäss Fig. 3 ist das Resultat einer weiteren Störreaktion, die wahrscheinlich auf eine Oxidation der Edelmetallkathode oder auf eine Absorption von Sauerstoff an der Edelmetalloberfläche oder auf eine Chemisorption von Sauerstoff an der Oberfläche der Kathode zurückzuführen ist. Diese Störung tritt regelmässig auf, wenn polarographische Sauerstoffelektroden über längere Zeit hinweg kontinuierlich in Betrieb gehalten werden. Es werden geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritte an der Kathode behindert, was sich in einer starken Einschränkung des Linearitätsbereiches, in einer Erhöhung des Reststromes und in einer stark abnehmenden Elektrodenempfindlichkeit äussert.

Die in den Fig. 1 bis 3 strichliert parallel zur Abszisse eingetragenen Triggerpegel 1 und 2 für den Elektrodenstrom I_p werden im folgenden im Zusammenhang mit der in Fig. 4 dargestellten Messschaltung zur zyklischen Polarisation insbesondere von Sauerstoffelektroden näher besprochen. Nach Fig. 4 ist eine polarographische Sauerstoffelektrode 1' mit ihrer Edelmetallkathode K an einen üblichen Stromverstärker 3 und mit ihrer Anode A an einem Pol einer Spannungsquelle 2' zur Erzeugung der bereits besprochenen Polarisationswechselspannung U_p angeschlossen. Der zweite Pol der Spannungsquelle 2' ist mit der Schaltungsmasse 0 verbunden. Die Spannungsquelle 2' liefert beispielsweise eine dreieckförmige Wechsellspannung mit einer Spitzenamplitude von 900 mV und einer Frequenz im Bereich von 0,005 Hz bis 1 Hz, wobei sich eine Frequenz von etwa 0,1 Hz als optimal erwiesen hat.

Der von der Messelektrode 1' gelieferte Elektrodenstrom I_p wird am Ausgang des Stromverstärkers 3 als proportionale Spannung und in verstärkter Form über einen Umschalter 5 wahlweise einem Gleichrichter 4 oder unmittelbar einer Triggerschaltung 6 zugeführt. Die Triggerschaltung 6 ist im weiteren mit einer Anzeigeeinheit 7 verbunden.

Die Triggerschaltung 6 weist beispielsweise zwei in den Fig. 1 bis 3 und 5 eingetragene Triggerpegel 1 und 2 auf, von denen der tieferliegende 1 die Obergrenze des ein völlig einwandfreies Funktionieren der Messelektrode kennzeichnenden Elektrodenstroms und der höherliegende 2 die Untergrenze des eine brauchbare Messelektrode kennzeichnenden Elektrodenstroms markiert. Sofern also der Elektrodenstrom I_p – wie in Fig. 1 dargestellt – den Triggerpegel 1 nicht überschreitet, wird von der Anzeigeeinheit 7 eine der höchsten Güteklasse entsprechende Anzeige ausgelöst. Übersteigt der Elektrodenstrom I_p – wie in Fig. 2 dargestellt – zwar den Triggerpegel 1, jedoch nicht den Triggerpegel 2, so wird über die Anzeigeeinheit 7 beispielsweise die Anzeige der Güteklasse «bedingt brauchbar» ausgelöst. Steigt – wie in den Fig. 3 und 5 dargestellt – der Elektrodenstrom I_p auch über den höheren Triggerpegel 2, so wird an der Anzeigeeinheit 7 die Güteklasse «unbrauchbar» ausgelöst, worauf die entsprechende Elektrode aus dem Messbetrieb genommen und einer Regenerierung zugeführt werden kann.

In Fig. 5 ist mit punktierter Linie das Aussehen des unteren Teils des Polarogramms eingezeichnet, wie es bei einer Stellung des Umschalters 5 wie in Fig. 4 eingezeichnet auftritt; der Gleichrichter 4 ist zwischen Stromverstärker 3 und Triggerschaltung 6 eingeschaltet und legt negative Ströme I_p in positive um. Das mit voller Linie in Fig. 5 eingezeichnete Polarogramm würde bei einer entsprechenden Umschaltung

des Umschalters 5 in Fig. 4 – also einer Überbrückung des Gleichrichters 4 – entstehen.

Es ist im Rahmen der Erfindung natürlich jede beliebige Anzahl von Triggerpegeln für den Elektrodenstrom denkbar, womit sich die Klassifizierung der Messelektroden in Güteklassen entsprechend verfeinern liesse.

Die Anzeigeeinheit 7 kann weiter auch mit hier nicht dargestellten Leuchtanzeigen verbunden sein, welche entsprechend dem höchsten jeweils überschrittenen Triggerpegel angesteuert sind und die zugehörige Güteklasse der Messelektrode optisch anzeigen.

Es ergibt sich also eine sehr einfache und rasche Prüfbarkeit von polarographischen Messelektroden, die besonders dadurch vorteilhaft ist, dass keine Stabilisierungsphase notwendig ist und dass die Prüfung immer bei normaler Raumluft durchgeführt werden kann und auch keinerlei Eichgase benötigt werden. Zu beachten ist in diesem Zusammenhang auch, dass sich das zyklische Polarogramm des ersten Spannungszyklus mitunter sehr wesentlich von dem der weiteren Zyklen unterscheidet, weshalb auch vorgesehen ist, dass die Zustandsprüfung über mehrere an der Spannungsquelle 2' startbare Polarisationszyklen ausgedehnt wird.

FIG.1

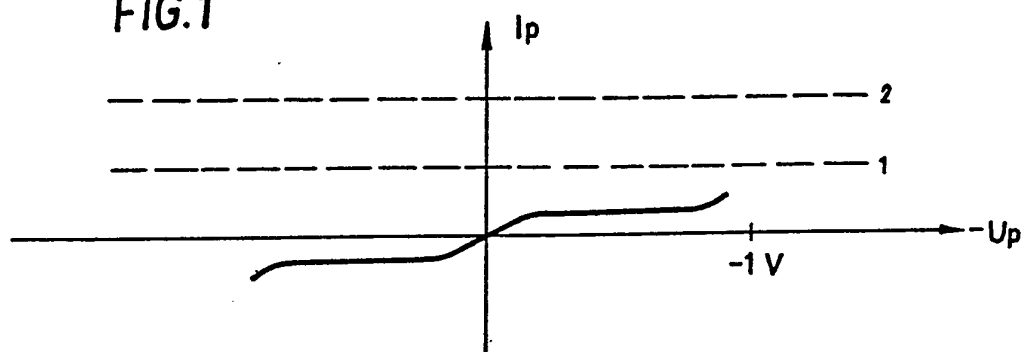


FIG.2

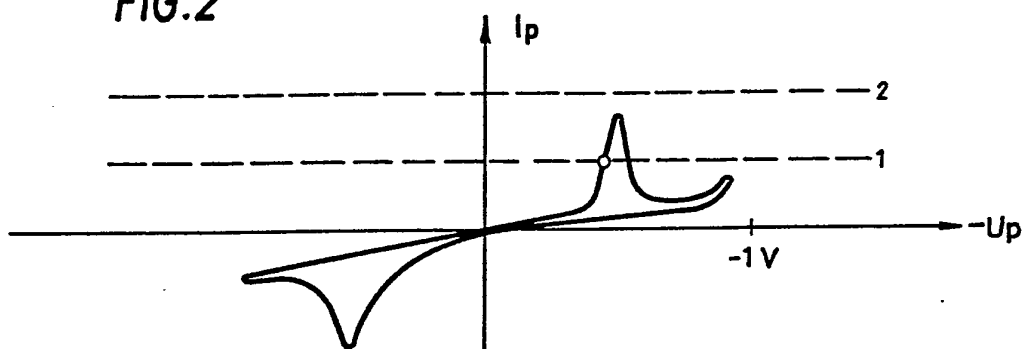


FIG.3

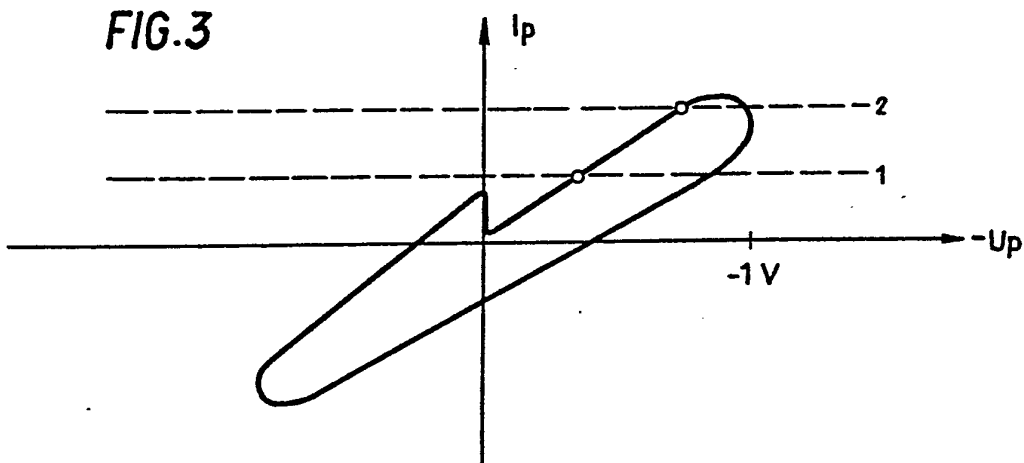


FIG. 4

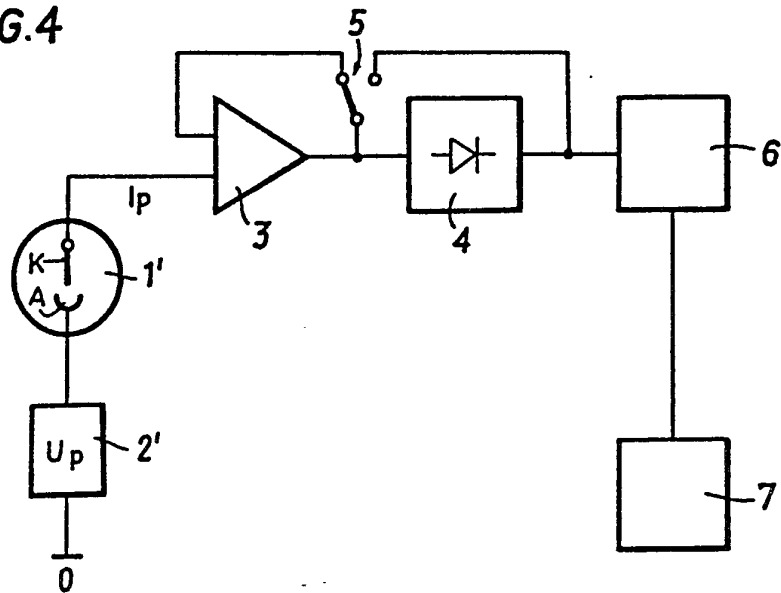


FIG. 5

