

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149967 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 3160/77

(51) Int.Cl.4: **G 01 N 27/30**

(22) Indleveringsdag: 12 jul 1977

(41) Alm. tilgængelig: 14 jan 1978

(44) Fremlagt: 03 nov 1986

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: 13 jul 1976 SE 7607993

(71) Ansøger: **GUNNAR *EDWALL; Norsborg, SE, GOERAN *EKLUND; Waxholm, SE.**

(72) Opfinder: **Samme.**

(74) Fuldmægtig: **Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard**

(54) **Metalektrode til måling af pH, pO₂ eller pCO₂**

DK 149967 B

Opfindelsen angår en elektrode af den i krav 1's indledning angivne art. Elektroden, som har en af metal bestående føler indeholdt i en holder, er indrettet til bestemmelse af i første række pH, men kan også være anvendelig til måling af pO_2 og pCO_2 .

Bestemmelse af pH og andre størrelser i væsker er af stor betydning i mange forbindelser. Sådanne bestemmelser sker rutinemæssigt på mange laboratorier og i tekniske forbindelser. Også til medicinske formål er der udviklet måleelektroder.

Den hidtil mest kendte og anvendte pH-elektrode er glaselektroden. Denne må fremstilles med en meget tynd glasvæg og er derved meget følsom over for mekaniske påvirkninger. Dette nødvendiggør en speciel håndtering og opbevaring, som begrænser dens anvendelsesmuligheder. Glaselektroden kan heller ikke med bibeholdelse af målenøjagtighed udføres med så små dimensioner, som er forudsætningen for mange anvendelser.

Metalelektroder er mekanisk stabile. Sådanne elektroder med følere af f.eks. irridium, palladium, antimon og platin er udviklet til forskellige anvendelser, f.eks. til bestemmelse af pH i jord. Et andet eksempel er miniaturiserede elektroder til in vivo bestemmelse af pH i blod. Disse elektroder har imidlertid vist sig at have dårlig stabilitet og reproducerbarhed, og variationerne imellem de enkelte elektroder er store. De er endvidere, i det mindste i visse tilfælde, følsomme for forureninger af andre metalioner i undersøgelsesvæsken, og kan også udvise følsomhed over for berøring af elektrodeoverfladen og for omrøring af prøvevæsken. Den kendte teknik beskrives eksempelvis i USA patent nr. 2 416 949, offentliggjort tysk patentansøgning nr. 2 333 641 og de svenske patenter nr. 384 921 og nr. 384 922.

Formålet med den foreliggende opfindelse er derfor at til-
vejebringe en metalelektrode, som er egnet til miniaturi-
sering. Den skal også udvise stabilitet og give et repro-
ducerbart resultat over såvel længere som kortere tids-
5 perioder. Elektroden skal også være sådan, at den tåler
normal håndtering og er minimalt følsom over for varia-
tioner i normalt forekommende forureninger i prøvevæsken.

Disse egenskaber og andre fordele såsom reproducerbarhed
mellem de enkelte elektroder har overraskende vist sig at
10 kunne opnås med metalelektroder ifølge opfindelsen, som er
ejendommelige ved, at metallet er monokrystallinsk med
kun ét krystalplan blotlagt over for prøvevæsken. Elek-
troder ifølge opfindelsen tillader nøjagtige lang- såvel
som korttidsmålinger af pH i mindre prøvoluminer end,
15 hvad der hidtil har været muligt med kendte polykrystal-
linske metalelektroder. Endvidere har elektroder ifølge
opfindelsen vist sig at medføre et væsentligt formindsket
behov for kalibrering også sammenlignet med glaselektro-
der. Et specialtilfælde af opfindelsen udgør anvendelsen
20 af "whiskers", som er enkeltkrystaller med kun én dislo-
kation.

Opfindelsen skal i det følgende nærmere beskrives med
henvi sning til tegningen, hvorpå

fig. 1 viser et udgangsmateriale til elektrodefremstil-
25 ling,

fig. 2 viser materialet indstøbt til videre bearbejdning,

fig. 3a, 3b og 3c viser montering af materialet for slib-
ning,

fig. 4 viser princippet i det goniometer, som anvendes
30 i røntgendiffraktionsudstyr til bestemmelse af
krystalplanet,

fig. 5 viser en prøveholder til det orienterede elektrode-
materiale,

fig. 6a, 6b og 7 viser efterfølgende trin i monterings-
og slibeprocessen for elektroderne,

5 fig. 8a, 8b og 8c viser forskellige udførelsesformer af
elektroder ifølge opfindelsen, og

fig. 9 viser en elektrode til bestemmelse af pO_2 eller
 pCO_2 i væskefase.

10 Den i det efterfølgende angivne fremgangsmåde angår elek-
troder af antimon, men kan i princippet benyttes også til
elektroder af andre metaller. Udgangsmaterialet, 99,95%
rent antimon i stykker, smeltes og renses yderligere ved
gentagen zonerensning ved anvendelse af beskyttelsesgas.
15 Af det således rensede materiale fremstilles en stor en-
keltkrystal med udnyttelse af Bridgeman teknik (Proc. Am.
Acad. Sci., 60, 305 (1925)). De krystallografiske hoved-
akters orientering i den opnåede enkeltkrystal er i al-
mindelighed ikke kendte eller kun omtrent kendte. For at
20 fremstille elektroder med en kendt eksponeret krystalover-
flade som måleoverflade er derfor anvendt følgende meto-
dik.

Den store enkeltkrystal 1 (fig. 1) forsynes med langsgå-
ende ridser 2 på forskellige steder omkring periferien,
hvorefter en mindre del 3 af krystallen udskilles ved
25 gnistskæring med en fortløbende tråd. Dette stykke 3 stø-
bes derpå ind i epoxy (fig. 2).

Metalstykket 3 placeres med sin plane gnist-skårne over-
flade 4 vendt nedad på en skive af plexiglas 5, tidligere
forsynet med et tyndt lag kiselfedt 6 eller et andet sli-
bemiddel. En ring af teflon 7 placeres oven på skiven 5
30 omkring metalstykket. I den derved dannede støbeform ihæl-
des hærdende epoxyharpiks.

Når epoxyen er størknet, løsgøres epoxypillen 8 med det indstøbte antimonstykke 3 (fig. 3) fra støbeformen og placeres i en ringformet velpassende slibeholder af rustfrit stål 9, som er således konstrueret, at epoxypillens
 5 længdeakse 10 bliver vinkelret på holderens underside 11. Fiksering af epoxypillen 8 til holderen 9 sker med en låseskrue 12, således at kun en meget lille del af den ende af pillen, i hvilken antimonstykket 3 er indstøbt, kommer under holderens underside 11. Antimonoverfladen 4 slibes
 10 i overensstemmelse med den normale krystallografiske fremgangsmåde ved omhyggelig slibning af epoxypillen på vådt karborundumslibepapir (400 respektivt 600 masker), hvorpå finpolering sker med 1 μ m diamantslibepasta. Denne fremgangsmåde medfører en højblank, krystallografisk uforstyrret metaloverflade, som vedvarende er parallel med
 15 den oprindelige slibeflade 4.

Metalstykket 3 frigøres igen fra epoxyen ved opløsning af samme i trichlorethylen og monteres i et røntgendiffraktionsgoniometer 13. Dette goniometer har fire lineære frihedsgrader (x , y , z og w i fig. 4) og fire rotationsfrihedsgrader (ϕ , ψ , δ og ϵ i fig. 4).
 20

Det nævnte goniometer 13 monteres i en røntgendiffraktionsudrustning forsynet med et goniometer af Bragg-spektrometertypen, nærmere beskrevet af Guinier (X-ray Crystallographic Technology, London 1952), med akselen w (fig. 4) sammenfaldende med "Bragg-goniometerets" aksel. Ved justering af x , y , z (fig. 4) bringes antimonoverfladen 4 i stilling til opnåelse af røntgenreflektioner fra denne, hvorved y og w -akslerne falder sammen ved begyndelsen af orienteringen. "Bragg-goniometeret" er installeret til opnåelse af reflektioner fra et bestemt krystalplan (f.eks. det trigonale (111) plan), og med små justeringer af ϵ roteres goniometeret 13 en vinkel ϕ , indtil der opnås reflektion. Goniometeret 13 reoriente-
 25
 30

res, mens reflektionen vedvarende opnås, ved justering af δ , således at en normal til dets x-y plan danner en bisektor til vinklen mellem primære og diffrakterede røntgenstråle (hvorved det valgte krystalplan kommer til at
5 være orienteret vinkelret på z-aksen). "Bragg-goniometeret" indstilles til opnåelse af reflektioner fra et andet krystalplan (f.eks. trigonalplanet (001)), og med små justeringer af ψ (dvs. rotation omkring z-aksen) roteres goniometeret 13 på ny vinklen ψ , til reflektion opnås. Når
10 dette er tilfælde, falder goniometerets 13 w-akse sammen med skæringslinien mellem de to valgte krystallografiske planer (dvs. trigonal (110) retningen i det valgte eksempel). Ved at betragte det sidst bestemte plans (hvis normal er bisektor til den primære og diffrakterede stråle),
15 og det tidligere bestemte plans (som er vinkelret på z-akselen) indbyrdes beliggenhed, kan det endvidere afgøres, hvorvidt den krystallografiske retning, som udgøres af planets skæring ((110) retningen i det valgte eksempel), er parallelt eller antiparallelt med w-aksen. Med udgangspunkt i dette kan de krystallografiske hovedaksers stilling i antimonstykket 3 fastlægges. Denne information overføres således til den større del 14 af den oprindelige enkeltkrystal 1.

Den større enkeltkrystal 14 monteres på en mikromanipulator og føres forsigtigt sammen med den orienterede del 3
25 (vedvarende monteret i goniometeret 13) ved at justere manipulatorens. En god pasning sikres ved de tidligere tegnede linier 2. Stykket 14 monteres til en fikstur, som er således orienteret, at den indeholder den krystallografiske information. F.eks. (fig. 5) kan en metalplade 15
30 i det ovennævnte eksempel monteres vinkelret på w-akslen 16 af goniometeret 13, og stykket 14 fikseres til denne plade med metaltrådstøtte 17 og epoxylim. På denne metalplade (som definerer det trigonale (110) plan) markeres
35 endvidere projektionen af (111) planet. Denne information

(sammen med viden om hvilken side af pladen 15, der har (110) retningen som normal) indeholder alle de data, der behøves til at fastlægge de krystallografiske hovedaksers stilling også i den større del 14 af enkeltkrystallen 1.

5 Med kendskab til krystalaksernes stilling i enkeltkrystal-
len 14 skæres sidstnævnte parallelt med et kendt krystal-
plan eller vinkelret på en kendt krystalretning. Skærin-
gen sker ved gnistskæring med fortløbende tråd. Ved genta-
gen gnistskæring kan man udskære metalstykker 18, som har
10 stort set vilkårlig udformning og størrelse, og som har
en plan begrænsningsoverflade 19 parallel med et krystal-
lografisk plan af kendt (og valgt) symmetri. De således
fremstillede stykker 18 affedtes i trichlorethylen. På me-
talstykket 18 fastgøres, passende på den modsatte side af
15 overfladen 19, en lakisoleret kobbertråd 20 af passende
dimension med ledende sølvepoxy 21 (fig. 6). Alle overfla-
der bortset fra begrænsningsoverfladen 19 isoleres, f.eks.
ved indstøbning af stykket 18 i plast (epoxy) 22 på en
tilsvarende måde som ovenfor beskrevet ved det mindre en-
20 keltkrystalstykke 3 (fig. 6). Begrænsningsoverfladen 19
slibes og poleres derefter omhyggeligt med vådslibepapir
og diamantpasta f.eks. som tidligere beskrevet med styk-
ket 3.

Begrænsningsoverfladen 19 kontrolleres i overensstemmelse
25 med det ønskede krystallografiske plan med røntgendiffrak-
tion ifølge den af Guinier beskrevne metode. Eventuelt
konstateret afvigelse korrigeres ved fornyet slibning og
polering i den rette retning. Herved kan f.eks. anvendes
en slibeholder 23 af rustfrit stål med passende vinkel-
30 korrektion 24 (fig. 7).

Elektrodeoverfladen må, for elektrodens gode funktion,
være plan og kontinuerlig. Revner og sprækker, i hvilke
andre krystallografiske planer end den tilsigtede blotlægges,

bør ikke forekomme hverken i overfladen 19 eller i dens begrænsning mod epoxyen 22. Meget små revner, i hvilke væske ikke kan trænge ind, kan dog under visse forhold tillades. Elektroderne egenskaber ødelægges noget heraf, 5 men de er stadig væsentligt bedre end ved tidligere kendte elektroder. Ifølge nævnte fremgangsmåde kan elektroder af stort set vilkårlig form fremstilles. Disse kan f.eks. gives form som stavelektroder 25, elektroder anbragt i kanyler 26 eller katetre 27 (fig. 8).

10 De beskrevne elektroder udgør en elektrokemisk halvcelle, som med lederen 20 f.eks. kan tilsluttes til et elektrometer. Den anden for målingen nødvendige halvcelle kan f.eks. udgøres af en til samme måleinstrument tilsluttet kalomel eller sølv-sølvchlorid referenceelektrode, som 15 med eller uden væskebroer står i kontakt med den måleopløsning, i hvilken de beskrevne elektrodens overflade 19 er nedsænket.

Også til bestemmelse af pO_2 eller pCO_2 i væskefase kan en metalelektrode ifølge ovenstående beskrivelse i en 20 eller anden udførelsesform, f.eks. en stavelektrode 25, udnyttes.

En mulig udførelsesform er vist i princippet i fig. 9. Stavelektroden 25 anbringes her i et ikke gaspermeabelt cylindrisk rør 28, således at elektrodens overflade 19 25 kommer i kontakt med en porøs, kemisk inaktiv, afstandholder (spacer) 29, som separerer overfladen 19 fra en gas-, men ikke væskepermeabel, kemisk inaktiv, membran 30. Membranen 30 udgør samtidig en lukning af det cylindriske rør 28. Mellemrummet mellem røret 28 og stavelektroden 25 30 fyldes ligesom porerne i afstandsholderen 29 med en indre referenceopløsning 31, i hvilken også en referenceelektrode 32, f.eks. af sølv-sølvchlorid, er nedsænket. For en

$p\text{CO}_2$ -udførelsesform kan referenceopløsningen udgøres af en bicarbonat- og chloridionholdig opløsning, mens den i $p\text{O}_2$ -udførelsesformen kan udgøres af en pufferopløsning, f.eks. TRIS, forsynet med chloridioner.

- 5 Elektroden nedsættes i den prøveopløsning, i hvilken $p\text{CO}_2$ eller $p\text{O}_2$ skal bestemmes, hvorved gassen diffunderer gennem membranen 30 og ækvilibrerer med referenceopløsningen 31. I $p\text{CO}_2$ -elektroden medfører dette en pH-forandring i referenceopløsningen 31, som måles som en potentialforandring mellem lederne 20 og 33, og som kan sættes
10 i forbindelse med $p\text{CO}_2$ i opløsningen.

- For $p\text{O}_2$ -elektroden giver forandringer i $p\text{O}_2$ i referenceopløsningen 31 direkte udslag som en målelig variation i potentiallet mellem lederne 20 og 33 på grund af metal-
15 elektrodens oxygenpartialtryksfølsomhed. Ved at anvende en puffer som referenceopløsning 31 undgås herved samtidige variationer i elektrodepotentiallet på grund af pH-forskydninger i denne opløsning.

P a t e n t k r a v :

- 20 1. Elektrode til bestemmelse af pH, $p\text{O}_2$ eller $p\text{CO}_2$ i væsker, bestående af en føler af metal indeholdt i en holder, k e n d e t e g n e t ved, at metallet er monokrystal-linsk med kun ét krystalplan eksponeret mod prøvevæsken.
2. Elektrode ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
25 at metallet er antimon.

Fremdragne publikationer:

DK patent nr. 105675

US patent nr. 3294662, 3298944.

Fig. 1

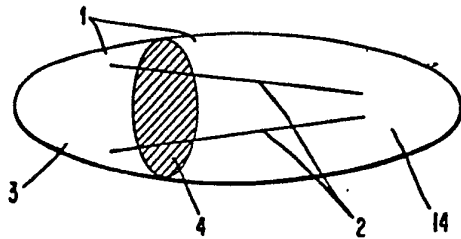


Fig. 2

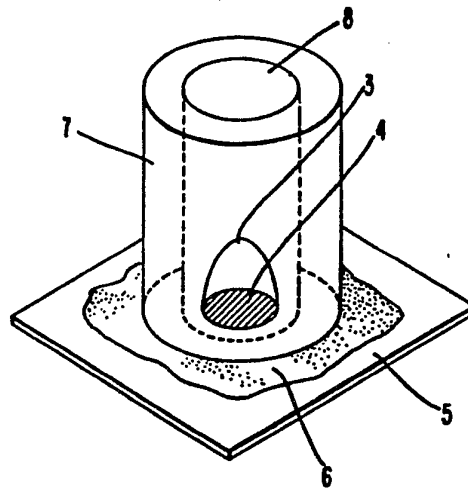


Fig. 3a

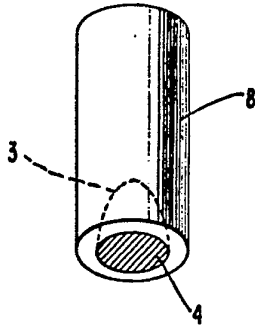


Fig. 3b

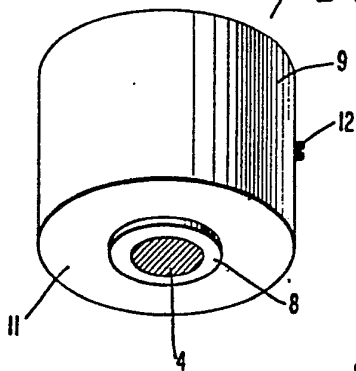


Fig. 3c

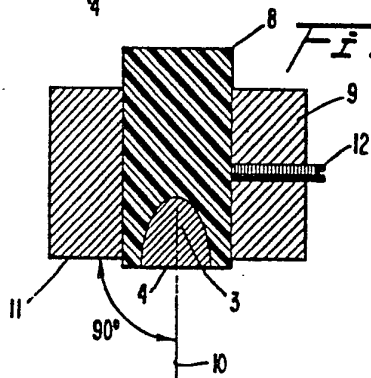


Fig. 4

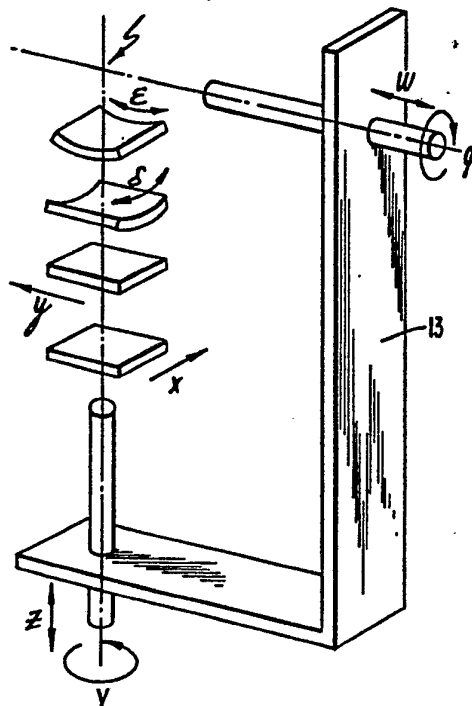


Fig. 5

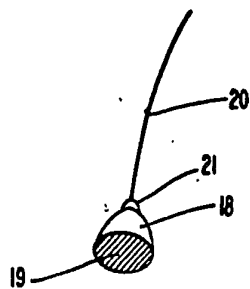
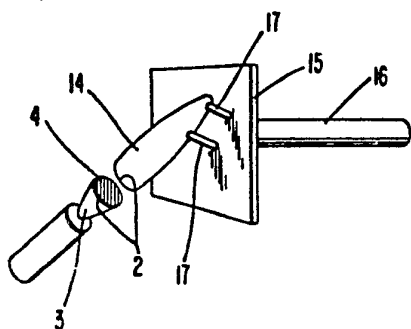


Fig. 6a

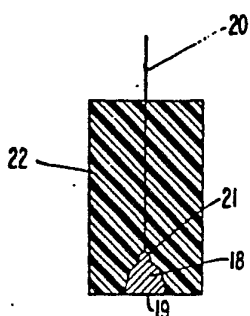


Fig. 6b

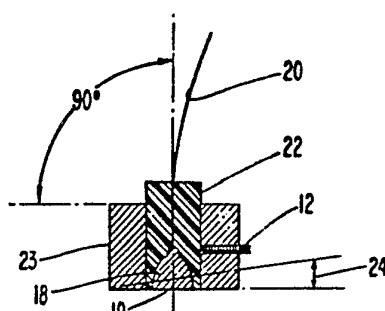


Fig. 7

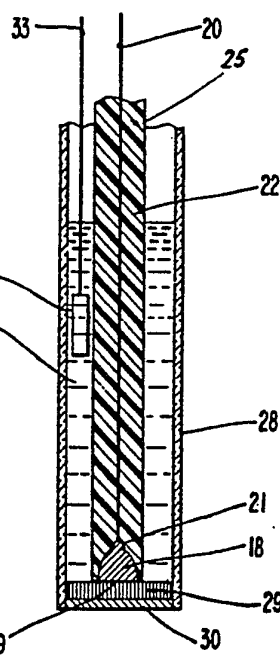


Fig. 8

Fig. 8b

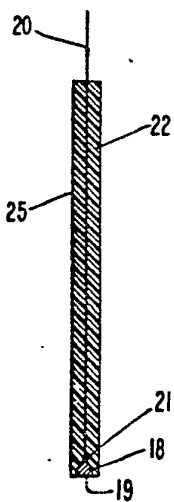


Fig. 8a

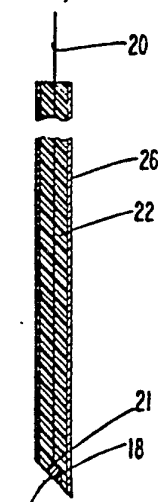


Fig. 8c

