



2023. májusi hírlevelünk

*Vonatkozási elektród nélküli, szembekapcsolt anion- és kationszelektív elektródpárt tartalmazó mérőcella*

A jelen cikk írója fejlesztő mérnök, majd fejlesztési főmérnök volt a hajdani RADELKIS Ipari Szövetkezetnél a múlt század 70-es, illetve 80-as éveiben.

Ebben az időszakban ötletgazdája, majd fejlesztési témavezetője is volt a világon elsőként megjelent (már akkor mikropilláris kialakítású!) ionszelektív elektródokon alapuló klinikai kálium/nátrium analizátorának, amely méréstechnika rövid időn belül mindenütt kiváltotta az előtte elterjedten használt lángfotométereket. Ennek az OP-266 típusú Biológiai Alkáli Mikroanalizátornak a nullszériája 1976-ban került legyártásra, illetve piacra.

A fejlesztési projekt befejezése után csoportunk rengeteg energiát és időt fordított a pH- és ionszelektív elektródokon alapuló, ún. direkt potenciometriás mérőcellák stabilitási problémáinak és a mérési pontosságot limitáló tényezőinek tanulmányozására. Ennek a kutatásnak az elsődleges célja a mikropilláris kálium ionszelektív mérőcella stabilitásának javítása volt, hogy alkalmassá tegyük az akkor 6 - 8 órás időtartamú szívmotoros műtétekhez. A műtét közbeni újra kalibráció ugyanis ebben a felhasználásban elképzelhetetlen volt. A kutatásaink során nyilvánvalóvá vált, hogy a tapasztalt instabilitás és a mérési eredmények bizonytalansága is több, mint 90%-ban a vonatkozási elektród működéséből fakad. Az általunk ekkor feltárt hibaforrások mára minden szakember számára magától értetődőnek számítanak: a vonatkozási elektród referencia elektrolitjának összetétel változásai részint a mintaoldat és a referencia elektrolit közötti két irányú, és nagyon összetett diafragmán keresztüli diffúziós folyamat következtében, részint pedig a referencia elektrolit bekonzentrálódása miatt a szinte állandóan (nemcsak a mérések alatt) nyitva tartott töltőnyíláson keresztüli párolgás következtében.

A referencia elektrolit összetételének lassú változása miatti folyamatos vonatkozási elektród potenciál csúszáson felül a diafragmán szükségszerűen fellépő diffúziós potenciál sajnos különbözik a minta oldatban és az illesztésre használt sztenderd oldatokban, mivel ennek mértékét nem csak a mérendő ion koncentráció gradiense befolyásolja, de a minta mátrixban és a referencia elektrolitban előforduló mindenféle egyéb ion koncentrációk gradiensei is. Ez már nem csak egy instabilitási tényező, de mérési bizonytalanság forrása is.

A hazai műszergyártás rendszerváltozás utáni általános összeomlása sajnos kiterjedt az analitikai műszerek területére, így néhány éven belül a RADELKIS-re is. Ezért a volt fejlesztés néhány munkatársa egy kis mérnökirodát alapított, hogy a hazai ipar talpon maradt és újonnan alakult szereplői számára széleskörű szolgáltatást nyújtson az elektrokémiai működési elven alapuló analitikai készülékek használatában: javítás, rendszeres hibamegelőző karbantartás, alkalmazástechnikai tanácsadás, minőségtanúsítás, egyedi elektroanalitikai mérési módszerek fejlesztése, de ilyen típusú új-, és általunk felújított használt készülékek forgalmazása is, elsősorban az analitikai módszer fejlesztéseinkhez kapcsolódóan.

Az itt ismertetésre kerülő új mérés technikai módszer a fent már említett korábbi kutatási eredményeken alapul és célja az említett instabilitási és bizonytalansági tényezők kiiktatása. Mérnökirodánk 2021 novemberében fejezett be egy nagyon ambiciózus K+F projektet, amelyet az NKFIH pályázati formában támogatott (azonosító: 2018-1.1.1-MKI-2018-00261) és egyik célja az itt tárgyalt új mérési módszer gyakorlati hasznosítása. (Mivel cégünk egy szolgáltatásra szakosodott kis mérnökiroda, sajnos nem rendelkezünk analitikai műszerek sorozatgyártására alkalmas infrastruktúrával, de megfelelő tőkével sem. Ezért jelenleg is keresünk egy olyan partnercéget, amelyik a készülék fejlesztésünk eredményét hajlandó velünk közösen hasznosítani, különlegesen nagy stabilitású direkt potenciometriás online analizátorok gyártása formájában.)

*Szembekapcsolt anion- és kationszelektív elektródpárt tartalmazó mérőcella, amely nem tartalmaz hagyományos vonatkozási elektródot és így diffúziós potenciált generáló diafragmát sem:*

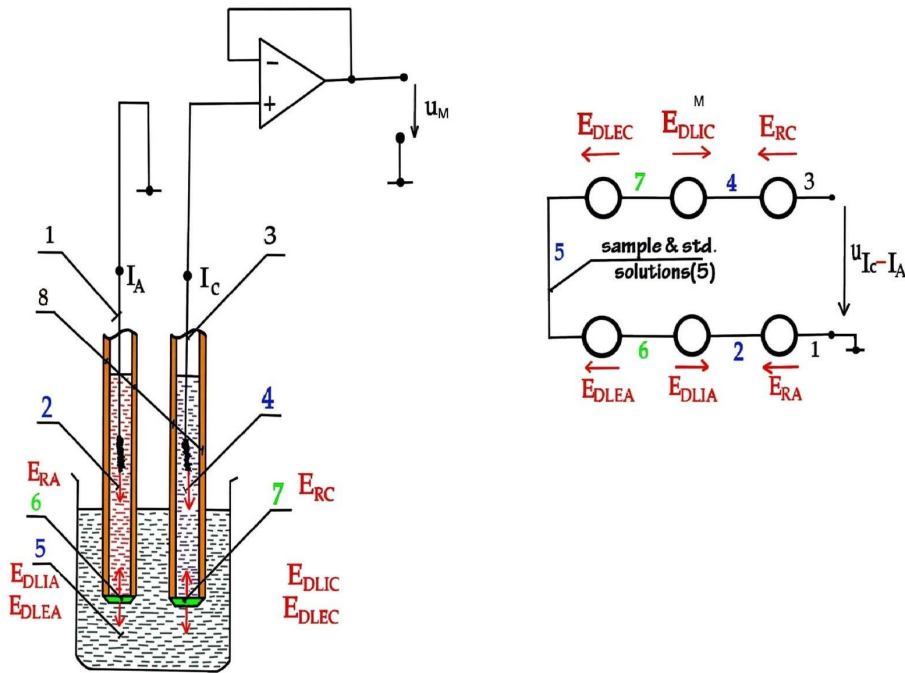
A koncepció tehát egymással szembekapcsolt anion- és kationszelektív elektródpáron történő mérést alkalmaz, kiiktatva ezzel a vonatkozási elektród használatát. Felépítését tekintve mérőcellánk egyszerűbb esetekben megegyezik a METROHM cég korábban szabadalmaztatott „Titrode” elnevezésű titrimetriás célú elektródjaival. A mi mérés technikai koncepciónk azonban nem intelligens inflexiók pont felismerésen alapuló indirekt titrimetriás mérésekre használja ezt az elektród elrendezést, hanem nagy stabilitású, pontos, direkt potenciometriás pH/ISE mérésekre, elsősorban tiszta egykomponensű sav-, bázis- és sóoldatokban (online elektrokémiai mérő- és szabályozó rendszerek).

Alap koncepciónk a vonatkozási elektród kiváltása volt egy második, a mérni kívánt ionnal ellenkező polaritású ún. ellenionra érzékeny elektród használatával. Ez a módszer eliminálja egyrészt a vonatkozási elektród referencia elektrolitjának elszennyeződéséből, bekonzentrálódásából, vagy felhígulásából származó mérési hibákat, de másrészt kiküszöböli a mintaoldat és a vonatkozási elektród töltő oldata (referencia elektrolit, vagy só-híd) közötti iontranszport által felépített diffúziós potenciál okozta instabilitási és bizonytalansági effektusokat is. Az immár több, mint két évtizedes szerviztechnikusi és alkalmazás technikai szaktanácsadói tapasztalataink szerint nagyon sok olyan ipari folyamat ellenőrzési és szabályozási feladat létezik, amelyek esetében a minta ilyen egykomponensű oldat. Az ilyen alkalmazások esetében a koncepciónk szerinti elrendezés lényegesen stabilabb mérő jelet biztosít, és így jóval kevesebb manuális beavatkozást (pl. lényegesen alacsonyabb szükséges kalibrációs gyakoriságot) tesz szükségessé. Ez a mérési elv elsősorban egykomponensű sav-, bázis- és sóoldatok koncentráció mérésére és szabályozására alkalmas, mint pl. NaCl, KCl, KI, LiF, CaCl<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, KOH, stb.

- Ez a mérés technika akkor is alkalmazható, ha az aktuális minta mátrix nem tartalmaz zavaró ionokat sem az alkalmazott anionszelektív elektródra, sem a vele szembekapcsolt kationszelektív elektródra nézve. Ilyen esetekben az általunk javasolt illesztési (kalibrálási) módszer a hagyományos kétpontos illesztés helyett az ún. DKA (két lépcsős sztenderd addíció) az ún. mátrix hatás lehetőség szerinti leghatékonyabb csökkentése érdekében.

- A szembekapcsolt anion- és kationszelektív elektródpárt alkalmazó differenciál mérőcella érzékenysége a hagyományos pH/ISE mérőcellához képest kétszeres, és ráadásul a hagyományos vonatkozási elektród, illetve a diafragma hiánya miatt diffúziós potenciál sem lép fel benne. Ezért ez a mérési módszer nagyon hasznos lehet alacsony koncentrációk mérése, vagy akár nyomelemzések esetében is! Például az ilyen mérőcella kialakítás szembekapcsolt anion- és kation-érzékeny elektródokkal lényegesen érzékenység és stabilitás javulást biztosíthat a hőerőművi turbinavíz tisztaság monitorként alkalmazott nátrium-, vagy kloridion érzékeny nyomelemző berendezések helyett, szükségtelenné téve a minta pH-értékének eltolását is!

A szembekapcsolt anion- és kationszelektív elektródos mérőcella egyszerűsített működési vázlatja és statikus elektromos helyettesítő képe:



A fenti ábrán feltüntetett hivatkozási számok és az alsó indexekben szereplő karakterek (amelyek egyrészt az egyes mérőcella elemeket, másrészt a több komponensből összetevődő mérőjel egyes összetevőit jelölik) egy összefüggő egységes belső logikának megfelelő rendszert képeznek:

1. A (folyadék elvezetésű) anionszelektív indikátor elektród belső vonatkozási elektródja
2. Az anionszelektív indikátor elektród belső töltőoldata (referencia elektrolitja)
3. A (folyadék elvezetésű) kationszelektív indikátor elektród belső vonatkozási elektródja
4. A kationszelektív indikátor elektród belső töltőoldata (referencia elektrolitja)
5. Mintaoldat a mérés alatt, vagy valamelyik sztenderd oldat az illesztések folyamán
6. Anionszelektív membrán (kristály, PVC, vagy szilikon, stb.)
7. Kationszelektív membrán (kristály, üveg, PVC, vagy szilikon, stb.)
8. Hordozó (inert üveg, vagy műanyag)

$E_{RA}$ : az anionszelektív indikátor elektród (1) belső vonatkozási elektródján a (2) belső töltőoldathoz képest fellépő kettősréteg (Nernst) potenciál

$E_{RC}$ : a kationszelektív indikátor elektród (3) belső vonatkozási elektródján a (4) belső töltőoldathoz képest fellépő kettősréteg (Nernst) potenciál

$E_{DLIA}$ : az anionszelektív indikátor elektród (6) érzékelő membránján a (2) belső töltőoldathoz képest fellépő kettősréteg (Nernst) potenciál

$E_{DLIC}$ : a kationszelektív indikátor elektród (7) érzékelő membránján a (4) belső töltőoldathoz képest fellépő kettősréteg (Nernst) potenciál

$E_{DLEA}$ : az anionszelektív indikátor elektród (6) érzékelő membránján az (5) minta-, vagy sztenderd-  
oldatokhoz képest fellépő kettősréteg (Nernst) potenciál

$E_{DLEC}$ : a kationszelektív indikátor elektród (7) érzékelő membránján az (5) minta-, vagy sztenderd oldatokhoz képest fellépő kettősréteg (Nernst) potenciál

$E_X = E_{DLEC} - E_{DLEA}$ : a „hasznos” mintafüggő mérőjel összetevő, amely két kettősréteg potenciál különbsége az általunk alkalmazott új mérőcella elrendezésben (ez a potenciál különbség valójában összeg, a két érzékelt ion polaritásának ellentétes volta miatt)

$U_M$ : impedancia illesztett, már elektronikus mérőjel, amely egyenesen arányos a mérőcella, mint galvánelem  $U_{IC} - I_A$  - jelű elektromotoros erejével

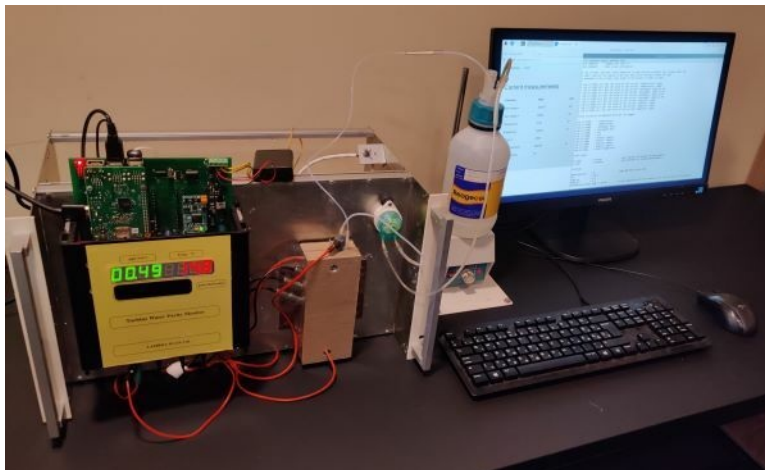
*A hagyományos vonatkozási elektródot nem tartalmazó, szembekapcsolt anion- és kationszelektív elektródpáron alapuló mérőcella előnyei a hagyományos egy indikátor elektródos aszimmetrikus mérőcellához képest:*

- A vonatkozási elektród potenciál közismert állandó lassú csúszásából fakadó mérési hiba teljes kiküszöbölése, amelyet a vonatkozási elektród referencia elektrolitjának lassú összetétel-változása okoz. Ezt az összetétel-változást a mintaoldatnak, illetve az illesztéshez használt sztenderd oldatoknak a referencia elektrolit irányába történő folyamatos diafragmán keresztüli diffúziója, illetve ezzel párhuzamosan a referencia elektrolit saját ionjainak a kiáramlása eredményezi.
- A diafragmán fellépő diffúziós potenciál instabilitásából, valamint a mintaoldat és az illesztő sztenderd oldatok esetén fellépő diffúziós potenciálok eltéréséből származó minden mérési hiba (instabilitás, illetve rendszeres mérési hiba) teljes kiküszöbölése.
- A szembekapcsolt anion- és kationszelektív elektródok jeleinek összeadódása az ellentétes polaritású jelek egymásból történő kivonása folytán kétszeres érzékenységet (slope) eredményez a hagyományos egy indikátor elektródot használó aszimmetrikus mérőcellához képest.
- A hagyományos pH/ISE mérőcellához képest is egzaktabb, pontos hőmérséklet kompenzáció lehetőségének biztosítása a két belső töltőoldat (referencia elektrolit) összetételének megegyezőre történő választásával. Ezzel ugyanis azt biztosítjuk, hogy a két indikátor elektród válaszfüggvénye izotermáinak metszéspontja megegyezzen. Az aszimmetrikus mérőcellák esetében ugyanis a vonatkozási elektródként használt Ag/AgCl-, vagy kalomel vonatkozási elektród válaszgörbéjének izotermái a valóságban szinte soha nem ugyanott metszik egymást, mint az éppen használt indikátor elektródel!
- Lehetőség a hőmérsékletfüggés további csökkentésére oly módon, hogy a két indikátor elektród már azonos referencia elektrolitjának (belső töltőoldatának) összetételét a folyamatosan ellenőrizni kívánt minta várható összetételéhez minél közelebb választjuk.

A már korábban említett K+F projektünk keretében két olyan online direkt potenciometriás készülék prototípusát is kifejlesztettük, amelyek az itt tárgyalt új mérési elrendezést hasznosítják. A két prototípus közül az egyik nyomelemzésre szolgál, a másikat normál ipari koncentrációk mérésére tettük alkalmassá:

- “Online Turbinavíz Tisztaság Monitor” amelynek a mérőcellája szembekapcsolt folyadék-elvezetésű, mikrokapilláris kialakítású (és ioncserélő elven alapuló, tehát szélesebb spektrumú) anion- és kation-érzékeny elektródpárt tartalmaz, hagyományos vonatkozási elektród alkalmazása nélkül. A mérőcella egy hűtött alumínium blokktermosztátban lett elhelyezve (az egyensúlyi hőmérséklet  $+5^{\circ}\text{C}$ , vagy  $+10^{\circ}\text{C}$  értékre állítható),  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  hőmérséklet stabilitás biztosítása érdekében, de az alumínium blokk ezzel párhuzamosan jó minőségű elektrosztatikus és elektromágneses árnyékolást is nyújt. A fokozott árnyékolási funkciót a mérőcella nagy belsőellenállása teszi szükségessé, amelyet a nagy tisztaságú turbinavíz minták nagyon kis vezetőképessége okoz. Az áramló mintaoldat elő-termosztálásáról egy ugyancsak a blokktermosztátban elhelyezett hőcserélő gondoskodik. A vonatkozási elektród elhagyásából következő megnövekedett nullpont-stabilitás, és a két indikátor elektród együttes alkalmazásából következő kétszeres érzékenység elkerülhetővé tette az ilyen funkciójú nyomelemző készülékek esetén eddig minden esetben alkalmazott

nehézkés és kényes minta-pH eltolást. Erre a még éppen kielégítő érzékenység elérése érdekében van szükség, az erősen rákkeltő DIPA (diizopropilamin, egy nagy molekulájú, erős szerves lúg) segítségével a  $\text{Na}^+$  ionszelektív elektródon alapuló indikáció esetén, vagy hangyasav (ugyancsak nagy molekulájú, erős szerves sav) segítségével  $\text{Cl}^-$  ionszelektív elektródos indikáció esetén. Mivel a mi mérőcellánk nem tartalmaz vonatkozási elektródot és így a diafragmán keresztül a mintával diffúziós kapcsolatban lévő referencia elektrolitot sem, a



mérőcellán átfolyó minta akár vissza is forgatható a zárt turbinakörbe. Ez a jelenleg forgalmazott és alkalmazott rendszereknél a diafragmán keresztül bejutó ionáram miatt megengedhetetlen, a minta a mérőcella elhagyása után hulladékgyűjtő tartályba kell csorogjon. Ráadásul a szükséges mintaáramlás az alkalmazott mikropilláris elrendezés miatt a mi rendszerünk esetében lényegesen kisebb, mint a jelenleg forgalmazott konkurens készülékeknél: a mi készülékünkönél 1 - 5 ml/perc, a jelenleg használatos készülékeknél 30 - 50 ml/perc minta áramlási sebesség szükséges. Ez azt jelenti, hogy a jelenlegi készülékek napi kb. 60 liter igen nagy tisztaságú, és ezért meglehetősen drága, de a környezetre mégis kifejezetten veszélyes víz kiöntését (sőt ártalmatlanítását) teszik szükségessé a nyomelemző készülék folyamatos üzemeltetése érdekében. A vonatkozási elektród használatának elkerülése tekintélyes nullpont-stabilitás növekedéssel is jár. Ezért a szükséges kalibrációs gyakoriság az eddig megszokott 2 - 5 nap helyett csak 30-60 nap.

Jelenleg a világpiacon elérhető nyomelemzők, amelyek turbinavíz tisztaság folyamatos ellenőrzésére használhatók:

- Thermo Orion Model 2111LL Low Level Sodium Analyzer
- Thermo Orion Model 2117LL Low Level Chloride Analyzer
- Mettler-Toledo Thornton 2300Na Sodium Analyzer
- Mettler-Toledo Thornton 3000CS Chloride & Sulphate Analyzer
- HACH NA5600sc Online Sodium Analyzer
- HACH POLYMETRON 9240 Sodium Analyzer
- DKK-TOA EMNA-10(S) Sodium Ion Monitor
- ABB Navigator 500 Sodium Analyzer
- ENDRESS+HAUSER CA76NA Analyzer for Sodium
- "Online Ion-pár Analizátor" amelynek a mérőcellája egymással szembekapcsolt hagyományos „makro-méretű” anion- és kationszelektív elektródpárt tartalmaz, de vonatkozási elektród nincsen benne, és az elektródok és a hőmérséklet kompenzációt szolgáló hőmérséklet érzékelő egy átfolyó üvegedényben került elhelyezésre. Ez a berendezés elsősorban egykomponensű sav-, bázis- és só-oldatokban történő koncentráció mérésre, illetve szabályozásra alkalmas. Az elkészült prototípus kiértékelésére 50 mMol/l koncentrációjú LiF oldatot vizsgáltunk a szembekapcsolt  $\text{Li}^+$  és  $\text{F}^-$  ionszelektív elektródok együttes hosszú idejű stabilitásának mérésével, zárt rendszerben keringtetett minta segítségével. Ennek a kísérletnek az eredményei magukért beszéltek.
- o Egy másik egyszerű alkalmazástechnika lehet a mérési módszerünk előnyeinek igazolására egy galvanikus klorid bevonattal ellátott Metrohm gyártmányú „Ag-Titrode” használata tiszta (egykomponensű) sósav oldatok koncentrációjának mérésére és/vagy szabályozására.

o Ha a már említett „Ag-Titrode” pH-üveg membránját Na<sup>+</sup> ionszelektív üveg membránra cseréljük, a megszokott vezetőképesség mérésen alapuló sótartalom mérésnél sokkal szelektívebb, és így megbízhatóbb, nagy stabilitású NaCl koncentráció méréshez juthatunk.

---

Bármilyen felmerülő kérdése esetén forduljon hozzánk bizalommal!

**Lambda-Elan Kft.**

[www.lambda-elan.hu](http://www.lambda-elan.hu)

[www.titráló.hu](http://www.titráló.hu)

1041, Budapest, Nyár u. 130.

Telefonszám: 06-1-200-5111

E-mail cím: [lambda.elan.kft@gmail.com](mailto:lambda.elan.kft@gmail.com)  
[info@lambda-elan.hu](mailto:info@lambda-elan.hu)