



Erdélyi János

Speciális differenciál pH/ISE-mérőcellák mérés közben szükség szerint helyreállított vonatkozási elektródpotenciállal

A cikk szerzője az egykori Radelkis Ipari Szövetkezet fejlesztési főmérnöke volt a nyolcvanas években. A Radelkis profija akkoriban majdnem teljesen megegyezett a már akkor is világszerte vezető svájci Metrohm cégével. Akkor a Radelkis is piacvezetőnek számított az elektroanalitikai műszerek és fogyóeszközök terén a világszerte vezető, de azért tekintélyes méretű KGST-piacon.

A rendszerváltozás (1989–1991) szinte minden hazai műszergyártó cég összeomlását eredményezte, így járt némi késleltetéssel a Radelkis is. Ezért néhány kutató-fejlesztő kollégával létrehoztunk egy kis privát mérnökirodát (Lambda-Elan Kft.), amely a még talpon maradt vagy újonnan a hazai piacon megjelenő ipari ügyfelek számára nyújt a lehető legszélesebb körű szolgáltatást elektroanalitikai műszereik használatához kapcsolódóan: eseti javítás, periodikus hibamegelőző karbantartás, minőségtanúsítás, alkalmazástechnikai szaktanácsadás, egyedi analitikai módszerek fejlesztése, de – elsősorban módszerfejlesztési tevékenységünkhöz kapcsolódóan – új és használt, általunk felújított készülékek értékesítése is.

A 80-as években a Radelkis Szövetkezetnél végzett kutatás-fejlesztési tevékenységünk során sok időt és energiát fordítottunk a pH- és ionszelektív elektródokon alapuló, direkt potenciometriás mérőcellákkal kapcsolatos stabilitási problémák és mérési bizonytalanságot okozó tényezők tanulmányozására. Kutatásaink eredménye az volt, hogy az instabilitás és a mérési bizonytalanság forrása több mint 90%-ban a vonatkozási elektród működéséhez kapcsolódik. Ezek a hibaforrások napjainkra már elég jól ismertté váltak:

- a vonatkozási elektród belső töltőoldatának (referenciaelektrolit) összetétel-változása a mintaoldat és a referenciaelektrolit ionjainak a diafragmán keresztüli folyamatos kétirányú diffúziója eredményeként, ami a belső referenciaelektrodon keletkező kettősréteg-potenciál (Nernst-potenciál) folyamatos lassú csúszását eredményezi;
- a referenciaelektrolit sótartalmának koncentrációja a töltőnyíláson keresztül történő párolgás következtében, amit általában nemcsak a mérések alatt, de szinte állandóan nyitva tartanak;
- további hibaforrás a diafragmán keresztüli diffúziós ionáram által létrehozott potenciál (liquid-junction potential) bizonytalansága is, amely javarészt ismeretlen, mivel függ a mintamátrix és a referenciaelektrolit összes jelen lévő ionjától, azok aktuális (változó) koncentrációgradiensétől a diafragma két oldala között, és függ még a diafragma geometriai tu-

lajdonságaitól is. Sajnálatos módon ez a diffúziós potenciál ráadásul szükségszerűen eltér a minta és a különböző illesztő (kalibráló) sztenderd oldatok (vagy pufferoldatok) esetében. Ez a tény pedig már szisztematikus mérési hibát eredményez!

Az új méréstechnikai koncepciókat inspiráló tapasztalatok és előzmények:

- A 80-as években a Radelkis Szövetkezet kifejlesztett egy speciális online differenciál pH-mérő rendszert az illékony, de mérgező hatású ammónium-hidroxid kritikus koncentrációjának detektálására vezetékes vízben, az ammónia-hűtőközeggel működő nagy hűtőházakkal rendelkező ipari üzemek számára. Ezek az üzemek a hűtésre használt ammóniaközeg hőfeleslegét a viszonylag alacsony hőmérséklet miatt közvetlen hőcserélőkkel (közbenző közeg nélkül) hasznosították kommunális víz melegítésére. Az általunk fejlesztett speciális mérőrendszer összehasonlította a hőcserélőbe belépő és kilépő ivóvíz pH-értékeit, hogy még a mérgezési veszélyt jelentő szint elérése előtt jelezze az esetleges szivárgást. A nagyobb hosszú idejű stabilitás elérése érdekében a kombinált pH-elektrodok helyett szeparált elektródokat használtunk. Mindkét pH-szonda rendelkezett a közvetlen közelében elhelyezett, rozsdamentesacél-pálcába épített, szeparált külső hőmérséklet-érzékelővel (ATC) az automatikus hőmérséklet-kompenzáció biztosítása érdekében. A két rozsdamentesacél-burkolatot egy vezetéssel azonos potenciálra hoztuk (rövidre zártuk). Ezt a közös potenciálú pontot a differenciálmérés viszonyítási jeleként alkalmaztuk ún. oldatföldelésként (Solution Ground – SGND), szerencsés módon jelentősen lecsökkentve így a szükséges minimális kalibrálási gyakoriságot (a differenciálmérés miatt a minta és a rozsdamentesacél-felületek közötti potenciál kiesik a mérőjelből).
- Kb. 15 évvel ezelőtt az amerikai Electro-Chemical Devices (ECD) cég szabadalmaztatta a „Sentinel” mérőrendszert pH- és redoxpotenciál- (ORP) mérésekhez. Ebben kettős diffúziós határrétegű Ag/AgCl vonatkozási elektródot használnak egy további, „Sentinel” Ag/AgCl segédelektroddal, amelyet a sóhíd-oldatba merítenek. A hagyományos pH-mérőjellel párhuzamosan figyelik a vonatkozási elektród és a „Sentinel”-segédelektrod közötti potenciálkülönbséget. A végfelhasználó előre meghatározhatja a pH- vagy redoxpotenciál-mérés megengedett maximális hibájának nagyságát. Ennek alapján a mérési algoritmus kiszámítja a vonatkozási elektródpotenciál megengedett maximális eltolódását. Ha a vonatko-



zási elektród és a „Sentinel”-segédelektrod között mért „Sentinel”-jel csúszása meghaladja ezt az előzetesen megállapított határértéket az utolsó kalibrálás során észlelt értékhez viszonyítva, a rendszer jelzi, hogy itt az ideje kicserélni a sóhid-olat tartályaként szolgáló, lecsavarozható patront a kombinált pH-elektrodon.

A cikkben ismertetett új mérés technikai koncepciónk a korábbi kutatási tapasztalatainkon és az említett inspiráló előzményeken alapul. Koncepciónk célja a vonatkozási elektród instabilitásának kiküszöbölése és a diafragmán fellépő diffúziós potenciál bizonytalanságának csökkentése. 2021 novemberében mérnökirodánk befejezett egy ambiciózus kutatás-fejlesztési projektet, amelyet a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal pályázata támogatott (azonosító: 2018-1.1.1-MKI-2018-00261). Ennek a K+F projektnek az egyik célja az itt tárgyalt új direkt potenciometriás mérés technikai koncepciónak a gyakorlati hasznosítása volt. (Mivel mérnökirodánk nem rendelkezik analitikai műszerek sorozatgyártására alkalmas tőkével és üzemmel, jelenleg is keresünk partnert a közös hasznosításra, azaz rendkívül nagy stabilitású online elektroanalitikai analizátorok gyártására, új mérési elvünk, illetve az elkészült prototípusok alapján.)

Az online direkt potenciometriás monitoringrendszerekre vonatkozó új mérés technikai koncepciónk lényegét az alábbiakban ismertetjük.

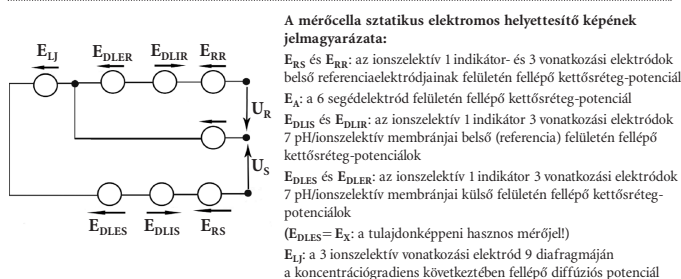
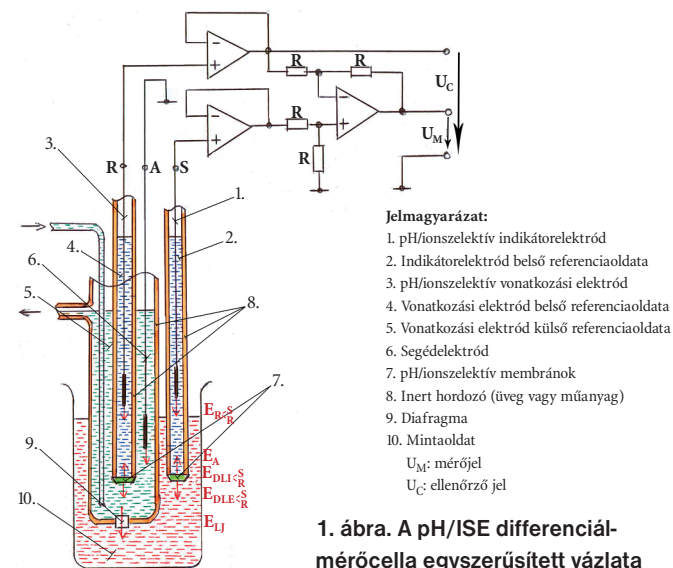
Speciális differenciál pH/ISE-alapú mérőcellák a vonatkozási elektród potenciáljának mérés közbeni automatikus helyreállításával

Több gyártó cég, például az Eutech Instruments (Szingapúr) vagy az Oxyguard (Dánia) által gyártott differenciál pH-mérő cellák a hagyományos Ag/AgCl vagy kalomel vonatkozási elektródot egy másik pH-elektroddal helyettesítik (általában megegyező típus a pH-indikátorelektrodként használttal), amelyet a minta helyett sztenderd pufferoldatba merítenek (ezt külső referenciaelektrolitnak nevezzük). Ez a külső referenciaelektrolit ionvezetési kapcsolatban kell álljon a mintaoldattal egy hasonló diafragmán keresztül, mint a hagyományos vonatkozási elektródok esetében. A differenciál pH/ISE-mérőcellák használata során legtöbbször egy harmadik, a mintaoldatba merített nemesfém segédelektrodot is alkalmaznak, amelyet oldatföldelésnek (Solution Ground: SGND) neveznek. Erre a differenciál-mérőcella kétszeres belső impedanciája következtében megnövekedett zaj miatt van szükség.

Minőségjavító ötletünk egyik meghatározó eleme, hogy egy harmadik cég, az ECD (Electro-Chemical Devices) „Sentinel”-konceptióját kombináljuk a differenciál pH/ISE-mérőcelláknál megszokott struktúrával úgy, hogy egy galvanikus kloridbevonatú ezüstsztat (Ag/AgCl elektród) segédelektrodként közvetlenül az említett referenciaelektrodként használt második pH- vagy ionszelektív elektród „külső referenciaelektrolitjába” merítünk. (A külső referenciaelektrolitnak ezért szükségszerűen kloridionokat is kell tartalmaznia.) Ez a külső referenciaelektrolitba merített segédelektrod a legtöbb esetben egyidejűleg oldatföldelésként is használható, amelyet eredetileg a diafragma másik oldalán lévő mintaoldatba merítve használnak a hagyományos differenciál pH/ISE-mérőcelláknál. A mintaoldat diffúziója által okozott külső referenciaelektrolit-elszennyeződés mértéke, egyúttal pedig a külső referenciaelektrolit saját ionjainak kiáramlásából fakadó hígulás mértéke nyomon követhető, ha a pH/ISE differenciálméréssel párhuzamosan követjük annak a kiegészítőjelnek a változásait,

amelyet a vonatkozási pH- vagy ionszelektív elektród és az említett „Sentinel” Ag/AgCl segédelektrod között mérhetünk. Ennek az „ellenőrzőjelnek” a kritikus mértékű csúszása esetén a készülék figyelmeztető jelzést adhat egy újabb, legalább egy pontos illesztés (kalibráció) szükségessé válásáról. Hosszú távú monitorozási feladatok esetén ez a mérőcella-kialakítás lehetővé teszi a vonatkozási pH- vagy ionszelektív elektród elszennyezett/meghígult külső referenciaelektrolitjának automatikus megújítását a folyamatos mérés közben! Amikor a „Sentinel”-jel eltolódása meghalad egy előre beállított határértéket, egy kis perisztaltikus pumpa működésbe lépve a friss oldattal kitolja az elhasznált oldatot. A referenciaelektrolit megújítási folyamata akkor végződhet, amikor ez a jel ismét elegendően közel kerül az utolsó kalibrálás során mért értékhez.

A speciális pH/ISE differenciál-mérőcellánk egyszerűsített vázlata és statikus elektromos helyettesítő áramköre az 1. és 2. ábrán látható.



A mérés közben automatikusan megújított külső referenciaelektrolittal rendelkező speciális differenciál pH/ISE-mérőcella előnyei:

- A vonatkozási elektródon (esetünkben második pH- vagy ionszelektív elektród a differenciál pH/ISE-mérőcellában) bekövetkező folyamatos potenciáletolódásnak a mérésel párhuzamos figyelemmel kísérése. Ezt a mérőjelcsúszást a külső referenciaelektrolit összetételének változása okozza, részben a minta diafragmán keresztüli diffúziója, mint szennyezés, részben pedig az elektrolit eredeti sókoncentrációjának ugyancsak a diafragmán keresztüli hígulása eredményeként.
- A vonatkozási elektródon észlelt potenciáletolódás által okozott mérési hiba mérés közbeni kiküszöbölése, az elszennyeződött külső referenciaelektrolit (puffer/sztenderd oldat) automatikus megújításával, amint a „Sentinel”-ellenőrzőjel



- változása meghalad egy előre beállított határértéket, amelyet a mérés elvárt pontossága határoz meg.
- A gyakorlatban lehetővé teszi a diffúziós potenciál (a pH/ISE-mérőcellák sorosan kapcsolódó jelforrásainak egyik, de éppen a legkevésbé kézben tartható és így leginkább zavaró komponense) minimalizálását azáltal, hogy a referenciaelektrolitot alkalmazásfüggő, célirányos módon úgy választjuk meg, hogy összetételében a lehető legjobban hasonlítson a várható mintaösszetételhez. Az automatikus referenciaelektrolit-megújítás emellett a diffúziós potenciál egyfajta stabilizálását is biztosítja, mivel összetétele folyamatosan szigorú határok között marad.
 - Ez a mérési elrendezés lehetőséget nyújt arra is, hogy jelentősen javítsuk a pH/ISE differenciál-mérőcellák termikus stabilitását azáltal, hogy azonos összetételű belső referenciaelektrolitot használunk az indikátor és a vonatkozási pH/ion-szelektív elektródokban (ún. folyadékelvezetésű elektródok esetén), vagy ha mindkét funkcióban az ionszelektív elektródok belső struktúrája szigorúan megegyezik, nevezetesen az érzékelő membránokhoz vezető szilárd elektromos elvezetés anyaga és konstrukciója azonos (ún. szilárd elvezetésű elektródok esetén). Ily módon a két belső referenciaipotenenciál bármely hőmérsékleten jó közelítéssel egyenlő lesz, jól kompenzálva egymást a mért eredő elektromotoros jelben! Ez az említett feltétel azonos izoterma-forgáspontot biztosít az indikátor- és a vonatkozási pH- vagy ionszelektív elektród kalibrációs egyeneseire vonatkozóan, ezzel lehetővé téve a hagyományos aszimmetrikus mérőcelláknál alkalmazott hőmérséklet-kompenzációs algoritmus használatát ezekre a mérőcellákra is. Itt jegyezzük meg, hogy a jelenleg használt aszimmetrikus pH/ISE-alapú mérőcellák hőmérséklet-kompenzációja csupán az indikátorelektrod jelének hőmérsékletfüggését kompenzálja, a klasszikus Ag/AgCl vagy kalomel vonatkozási elektródok hőmérséklet-változás miatti jelváltozásai kalibrációs hibát okoznak, mert minden bizonnyal más forgáspont körüli elmozdulást mutatnak, mint az indikátorelektrod esetében!
 - Online mérőrendszereknél a mintaoldatban gyakran fellépő hirtelen nyomás tranziens a vonatkozási elektród töltőoldatának vagy a sóhíd-oldatnak, illetve differenciál-mérőcelláknál a vonatkozási elektródként használt pH- vagy ionszelektív elektród külső referenciaelektrolitjának hirtelen, zavaró elszennyeződését okozhatja. Az új módszer automatikusan kiküszöböli az ebből származó mérési hibákat a referenciaelektrolit megújításának köszönhetően.
 - Ezeknél a mérőcelláknál a vonatkozási elektród külső referenciaelektrolitjának automatikus megújítása és a sokkal megbízhatóbb és precízebb hőmérséklet-kompenzáció következtében jelentősen javul a mérőjel termikus és nullpont-stabilitása. Ennek eredményeként a szükséges minimális újrakalibrációs gyakoriság (amit az elvárt mérési pontosság határoz meg) jelentősen kedvezőbbé válik! Így jelentősen csökkenthető a szükséges manuális beavatkozások száma, és a legtöbb esetben a kalibrálásokhoz használt sztenderd oldatok mennyisége is.

A már említett kutatás-fejlesztési projektünk keretében két különböző online műszerprototípust fejlesztettünk ki, hasznosítva az itt ismertetett mérés technikai koncepciókat: az egyiket nyomelemzésre, a másikat normál ipari koncentrációtartományokra.

A már elkészült és tartósan kifogástalanul működő prototípusok rövid ismertetése

- A nagy tisztaságú vízminták pH-mérője differenciál pH-mérő cellán alapul, amely két mikrokapilláris kialakítású pH-elektrodból (az egyik indikátorelektrod, a másik vonatkozási elektrod) és egy ugyancsak mikrokapilláris kloridion-szelektív elektródból mint „Sentinel”-segédelektrod épül fel. Az elektródok, a diafragma és a mintaoldat előtemperálását biztosító hőcserélő is egy push-pull hűtő-fűtő alumínium blokktermosztátban van, aminek a hőmérséklete pontosan szabályozott és $+25,0 \pm 0,1$ °C vagy $+20,0 \pm 0,1$ °C egyensúlyi hőmérsékletre állítható be. A rendszer képes a külső referencia-pufferoldat automatikus megújítására, amely a referencia pH-elektrod és a „Sentinel” kloridion-szelektív segédelektrod érzékelőmembránjaival érintkezik, és alkalmanként, a megújítás alkalmával áramlik is. A mérőrendszer automatikusan megkezdheti a külső referencia-pufferoldat megújítását, ha az úgynevezett „Sentinel”-potenciál eltérése (folyamatosan mérve a vonatkozási pH-elektrod és a referenciaágra iktatott „Sentinel”-segédelektrod között) túllép egy előre beállított határértéket. Az alumínium termosztátblokk biztosítja az áramló mintaoldat előtemperálását is, valamint fokozott árnyékolást az elektrosztatikus és elektromágneses zavarokkal szemben, amelyek a nagy tisztaságú és így alacsony vezetőképességű mintaoldatok által okozott nagy cellaimpedancia következményei. Mivel a készülék mérőprogramja lehetővé teszi folyamatosan áramló és diszkrét minták mérését is, a műszer ideális precíziós ellenőrző eszköz lehet a sztenderd pH-pufferoldatok gyártása során is.
- A különlegesen nagy stabilitású átfolyó mérőcellás online pH-mérő a szokásos (nagyobb vezetőképességű, inkább elektrolitjellegű) ipari mintákhoz hasonló differenciál-elektrodelrendezést tartalmaz „Sentinel”-segédelektroddal és automatikus külső referencia-pufferoldat-megújítással, mint a nagy tisztaságú vízminták pH-mérője, de mérőcellája hagyományos „makroméretű” elektródokból épül fel, és tartalmaz egy mintába merülő hőmérséklet-érzékelőt is az automatikus hőmérséklet-kompenzáció érdekében. Az indikátor és vonatkozási pH-elektrodok, a külső referencia-pufferoldat tartálya, a „Sentinel” Ag/AgCl segédelektrod és a hőmérséklet-érzékelő egy üvegből kialakított átfolyó mérőcellában helyezkednek el, hőmérséklet-szabályozás és extra árnyékolás nélkül (a mintaelektrolit biztosítja az árnyékolást). Ez a mérőrendszer is lényegesen kedvezőbb termikus és nullpont-stabilitást nyújt a hagyományos aszimmetrikus vagy differenciál pH-mérő rendszerekkel szemben, mivel a külső referenciaelektrolit itt is szükség szerint automatikusan megújul, és a két szeparált pH-elektrod belső töltőoldata és a külső referenciaelektrolit is egymással teljesen megegyező. Lehetőség van arra is, hogy ezeknek a referenciaelektrolitoknak a közös összetételét a monitorozni kívánt minta összetételéhez optimalizálják. A három referenciaelektrolit közös összetételének az aktuális alkalmazáshoz történő optimalizációját az teszi lehetővé, hogy a két szeparált pH-elektrod speciális kialakítású: a belső referenciaelektrolit bennük nem zárt tartályban helyezkedik el, akár a telepítés helyszínén kicserélhető egy külső palástra kiforrasztott töltőnyíláson keresztül, a lehető legnagyobb hőmérséklet-stabilitás elérése érdekében.

