



Erdélyi János

Vonatkozási elektród nélküli, szembekapcsolt anion- és kation-szelektív elektródpárt tartalmazó mérőcella

A jelen cikk írója fejlesztőmérnök, 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 mikrokapilláris kialakítású!) ionszelektív elektródokon alapuló klinikai kálium/nátrium-analizátorának. Ez a mérés technika rövid időn belül mindenütt kiváltotta az előtte elterjedten használt lángfotométereket. Ennek az OP-266 típusú Biológiai Alkáli Mikroanalizátornak a nullszériáját 1976-ban gyártottuk le, vittük 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 mikrokapilláris káliumion-szelektív mérőcella stabilitásának javítása volt, hogy alkalmassá tegyük az akkor 6–8 órás időtartamú szívmotoros műtétekhez. A műtét közbeni újralibráció 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 referenciaelektrolitjának összetétel-változásai részint a mintaoldat és a referenciaelektrolit közötti kétirányú és nagyon összetett diafragmán keresztüli diffúziós folyamat következtében, részint pedig a referenciaelektrolit bekonzentrálódása miatt a szinte állandóan (nemcsak a mérések alatt) nyitva tartott töltőnyíláson keresztüli párolgás következtében.

A referenciaelektrolit összetételének lassú változása miatti folyamatos vonatkozási elektród potenciálcsúszásán felül a diafragmán szükségszerűen fellépő diffúziós potenciál sajnos különbözik a mintaoldatban és az illesztésre használt sztenderd oldatokban, mivel ennek mértékét nemcsak a mérendő ionkoncentráció gradiense befolyásolja, de a mintamátrixban és a referenciaelektrolitban előforduló mindenféle egyéb ionkoncentrációk gradiensei is. Ez már nemcsak 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 Radelkisre is. Ezért a volt fejlesztés néhány munkatársa egy kis mérnökirodát alapított, hogy a hazai ipar tal-

pon maradt és újonnan alakult szereplői számára széles körű 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 módszerfejlesztéseinkhez 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 készülékfejlesztésünk eredményét hajlandó velünk közösen hasznosítani, különlegesen nagy stabilitású direkt potenciometriás online analízátorok 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 kation-szelektív 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 inflexióspont-felismerésen alapuló indirekt titrimetriás mérésekre használja ezt az elektródelrendezést, hanem nagy stabilitású, pontos, direkt potenciometriás pH/ISE mérésekre, elsősorban tiszta egykomponensű sav-, bázis- és sóoldatokban (online elektrokémiai mérő- és szabályozórendszerek).

Alapkonceptiónk a vonatkozási elektród kiváltása volt egy másodikként, a mérni kívánt ionnal ellenkező polaritású, ellenionra ér-



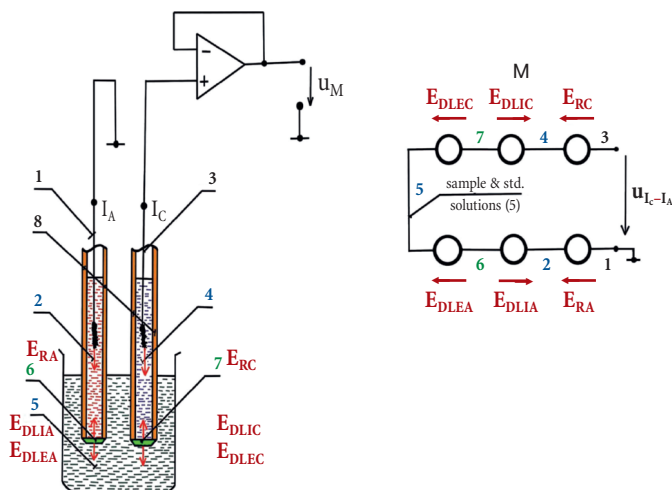
zékeny elektród használatával. Ez a módszer eliminálja egyrészt a vonatkozási elektród referenciaelektrolitjának elszennyeződéséből, bekonzentrálásából vagy felhígulásából származó mérési hibákat, másrészt kiküszöböli a mintaoldat és a vonatkozási elektród töltőoldata (referenciaelektrolit vagy sóhíd) közötti iontranszport által felépített diffúziós potenciál okozta instabilitási és bizonytalansági effektusokat is. Az immár több mint két évtizedes szerviztechnikusi és alkalmazástechnikai 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 mérőjelet 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 koncentrációmérésére és szabályozására alkalmas, mint például a NaCl, KCl, KI, LiF, CaCl₂, HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH stb. oldata.

– Ez a méréstechnika akkor is alkalmazható, ha az aktuális mintamátrix 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 (kétlépcsős sztenderd addíció) a mátrixhatás lehetőség szerinti leghatékonyabb csökkentése érdekében.

– A szembekapcsolt anion- és kationszelektív elektród párt 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 kationérzékeny elektródokkal lényegesen érzékenység és stabilitás javulást biztosíthat a hőerőművi turbinavizisztáság monitoraként alkalmazott nátrium- vagy kloridion-érzékeny nyomelemző berendezések helyett, szükségtelessé téve a minta pH-értékének eltolását is!

Az **1. ábrán** feltüntetett hivatkozási számok és az alsó indexekben szereplő karakterek (amelyek egyrészt az egyes mérőcella-

1. ábra. A szembekapcsolt anion- és kationszelektív elektródos mérőcella egyszerűsített működési vázlatja és statikus elektromos helyettesítő képe



elemeket, másrészt a több komponensből összetevődő mérőjel egyes összetevőit jelölik) egy összefüggő egységes belső logikának megfelelő rendszert képeznek:

1. A (folyadékelvezetésű) anionszelektív indikátorelektrod belső vonatkozási elektródja
2. Az anionszelektív indikátorelektrod belső töltőoldata (referenciaelektrolitja)
3. A (folyadékelvezetésű) kationszelektív indikátorelektrod belső vonatkozási elektródja
4. A kationszelektív indikátorelektrod belső töltőoldata (referenciaelektrolitja)
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 indikátorelektrod (1) belső vonatkozási elektródján a (2) belső töltőoldathoz képest fellépő kettősréteg- (Nernst-) potenciál

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

E_{DLIA} : az anionszelektív indikátorelektrod (6) érzékelőmembránján a (2) belső töltőoldathoz képest fellépő kettősréteg- (Nernst-) potenciál

E_{DLIC} : a kationszelektív indikátorelektrod (7) érzékelőmembránján a (4) belső töltőoldathoz képest fellépő kettősréteg- (Nernst-) potenciál

E_{DLEA} : az anionszelektív indikátorelektrod (6) érzékelőmembránján az (5) minta- vagy sztenderd oldatokhoz képest fellépő kettősréteg- (Nernst-) potenciál

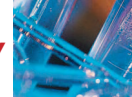
E_{DLEC} : a kationszelektív indikátorelektrod (7) érzékelőmembránján az (5) minta- vagy sztenderd oldatokhoz képest fellépő kettősréteg- (Nernst-) potenciál

$E_X = E_{DLEC} - E_{DLEA}$: a „hasznos” mintafüggő mérőjel-összetevő, amely két kettősréteg-potenciál különbsége az általunk alkalmazott új mérőcella-elrendezésben (ez a potenciálkülönbség 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 elektród páron alapuló mérőcella előnye a hagyományos egy indikátorelektrodos aszimmetrikus mérőcellához képest:

- A vonatkozási elektród potenciál közismert állandó lassú csúszásából fakadó mérési hiba teljes kiküszöbölése, amelyet a vonatkozási elektród referenciaelektrolitjának lassú összetétel-változása okoz. Ezt az összetétel-változást a mintaoldatnak, illetve az illesztéshez használt sztenderd oldatoknak a referenciaelektrolit irányába történő folyamatos diafragmán keresztüli diffúziója, illetve ezzel párhuzamosan a referenciaelektrolit saját ionjainak a kiáramlása eredményezi.
- A diafragmán fellépő diffúziós potenciál instabilitásából, valamint a mintaoldat és az illesztő sztenderd oldatok esetén fellépő diffúziós potenciálok eltéréseiből származó minden mérési hiba (instabilitás, illetve rendszeres mérési hiba) teljes kiküszöbölése.



- A szembekapcsolt anion- és kationszelektív elektródok jelennek összeadódása az ellentétes polaritású jelek egymásból történő kivonása folytán kétszeres érzékenységet (slope) eredményez a hagyományos egy indikátorelektrodot használó aszimmetrikus mérőcellához képest.
- A hagyományos pH/ISE mérőcellához képest is egzaktabb, pontos hőmérséklet-kompenzáció lehetőségének biztosítása a két belső töltőoldat (referenciaelektrolit) összetételének megegyezőre történő választásával. Ezzel ugyanis azt biztosítjuk, hogy a két indikátorelektrod válaszfüggvénye izotermáinak metszéspontja megegyezzen. Az aszimmetrikus mérőcellák esetében ugyanis a vonatkozási elektródként használt Ag/AgCl vagy kalomel vonatkozási elektród válaszfüggvényének izotermái a valóságban szinte soha nem ugyanott metszik egymást, mint az éppen használt indikátorelektrodé!
- Lehetőség a hőmérsékletfüggés további csökkentésére oly módon, hogy a két indikátorelektrod már azonos referenciaelektrolitjának (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 alkalmazásá:

Az *Online Turbinavíz-tisztaság Monitor* mérőcellája szembekapcsolt folyadékvezetésű, mikrokapilláris kialakítású (és ioncserélő elven alapuló, tehát szélesebb spektrumú) anion- és kationérzékeny elektród párt tartalmaz, hagyományos vonatkozási elektród alkalmazása nélkül. A mérőcella egy hűtött alumínium blokktermosztátban lett elhelyezve (az egyensúlyi hőmérséklet +5 °C, vagy +10 °C értékre állítható), ±0,1 °C hőmérséklet-stabilitás biztosítása érdekében, de az alumíniumblokk ezzel párhuzamosan jó minőségű elektrosztatikus és elektromágneses árnyékolást is nyújt. A fokozott árnyékolási funkciót a mérőcella nagy belső ellenállása teszi szükségessé, amelyet a nagy tisztaságú turbinavíz minták nagyon kis vezetőképessége okoz. Az áramló mintaoldat előtermosztálásáról egy ugyancsak a blokktermosztátban elhelyezett hőcserélő gondoskodik. A vonatkozási elektród elhagyásából következő megnövekedett nullpont-stabilitás és a két indikátorelektrod együttes alkalmazásából következő kétszeres érzékenység elkerülhetővé tette az ilyen funkciójú nyomelemző készülékek esetén eddig minden esetben alkalmazott nehézkes és kényes minta-pH-eltolást. Erre a még éppen kielégítő érzékenység elérése érdekében van szükség, az erősen rákkeltő DIPA (diizopropilamin, erős szerves lúg) segítségével a Na⁺-ion-szelektív elektródon alapuló indikáció esetén, vagy hangyasav segítségével Cl⁻-ion-szelektív elektródos indikáció esetén.

Mivel a mi mérőcellánk nem tartalmaz vonatkozási elektródot, és így a diafragmán keresztül a mintával diffúziós kapcsolatban lévő referenciaelektrolitot 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 mikrokapilláris elrendezés miatt a mi rendszerünk esetében lényegesen kisebb, mint a jelenleg forgalmazott konkurens készülékekénél: a mi készülékünkönél 1–5 ml/perc, a jelenleg használatos készülékekénél 30–50 ml/perc mintaáramlási sebesség szükséges. Ez azt jelenti, hogy a jelenlegi készülékek napi kb. 60 liter igen nagy tisztaságú, 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 nullpontstabilitás-növekedéssel 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.

Az *Online Ion-pár Analizátor* mérőcellája egymással szembekapcsolt hagyományos „makromeretű” anion- és kationszelektív elektród párt tartalmaz, de vonatkozási elektród nincsen benne; az elektródok és a hőmérséklet-kompenzációt szolgáló hőmérséklet-érzékelő egy átfolyó üvegedényben kerültek. Ez a berendezés elsősorban egykomponensű sav-, bázis- és sóoldatokban történő koncentrációmérésre, illetve -szabályozásra alkalmas. Az elkészült prototípus kiértékelésére 50 mMol/l koncentrációjú LiF-oldatot vizsgáltunk a szembekapcsolt Li⁺- és F⁻-ion-szelektív elektródok együttes hosszú idejű stabilitásának mérésével, zárt rendszerben keringtetett minta segítségével. Ennek a kísérletnek az eredményei magukért beszéltek.

- Egy másik egyszerű alkalmazástechnika lehet a mérési módszerünk előnyeinek igazolására egy galvanikus kloridbevonattal ellátott Metrohm gyártmányú „Ag-Titrode” használata tiszta (egykomponensű) sósavoldatok koncentrációjának mérésére és/vagy szabályozására.
- Ha a már említett „Ag-Titrode” pH-üveg membránját Na⁺-ion-szelektív üvegmembránra cseréljük, a megszokott vezetőképesség-mérésen alapuló sótartalom-mérésnél sokkal szelektívebb és így megbízhatóbb, nagy stabilitású NaCl-koncentrációméréshez juthatunk.



Alig lesz új biológia-, kémia- és fizikatanár

A Felvi.hu-n elérhető adatok szerint az osztatlan, 10 féléves tanári képzésbe kémiatanár-egyéb párosításra nappali tagozaton nem egészen húsz hallgatót vettek fel országosan:

DE: ének-zene-kémia 1, kémia-magyar 1, kémia-matematika 1
EKKE: kémia-matematika 1

ELTE: biológia-kémia 3, francia-kémia 1, kémia-magyar 1, kémia-matematika 1



PTE: biológia-kémia 2

SZTE: biológia-kémia 4, francia-kémia 1, kémia-matematika 2

Az elszomorító adatok valószínű okairól Lente Gábor írt az MKL 2021. novemberi számában „Feljegyzések az egérlyukból: hogyan jutott ide a magyar kémiaoktatás?” címmel.