



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 35 14 346 C 2

51 Int. Cl.5:
G 01 N 37/00
G 01 N 33/48

- 21 Aktenzeichen: P 35 14 346.0-52
- 22 Anmeldetag: 20. 4. 85
- 43 Offenlegungstag: 23. 10. 86
- 45 Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 5. 9. 91

DE 35 14 346 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Zander, Rolf, Prof. Dr.med., 6500 Mainz, DE

74 Vertreter:
Weber, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Seiffert, K.,
Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 6200 Wiesbaden

72 Erfinder:
gleich Patentinhaber

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 27 08 337 A1
DE-OS 21 44 017

54 Flüssigkeit, insbesondere zum Kalibrieren CO₂-Analysengeräten

DE 35 14 346 C 2

zentration entspricht also der doppelten Zunahme der Bicarbonatkonzentration. Damit führt die durch Eindiffusion von CO₂ erzeugte pH-Abnahme zu einer erheblichen Zunahme der Bicarbonatkonzentration, einer Abnahme der Carbonatkonzentration und zu einer Zunahme des Gesamt-CO₂-Gehaltes der Lösung.

Für die beschriebene 50 millimolare Carbonatlösung ergibt sich daraus, daß bei Erreichen des CO₂-Partialdruckes der Luft von 0,24 mmHg folgende Werte erhalten werden: pH-Wert 9,844, Bicarbonatkonzentration 52,3 mmol/l, Carbonatkonzentration 23,0 mmol/l, Gesamt-CO₂-Gehalt 75 mmol/l (die Ionenstärke ist von 0,150 auf 0,125 mol/l gefallen).

Damit beträgt der Gesamt-CO₂-Gehalt dieser Lösung 150% des Ausgangswertes, was eine Verwendung als Kalibrierflüssigkeit natürlich ausschließt.

Zusammenfassend kann für diese beiden Beispiele festgehalten werden (die Beispiele wurden so gewählt, daß der gleiche Endzustand erreicht wird), daß eine Verwendung von Bicarbonat- oder Carbonatlösungen als Kalibrierflüssigkeiten zu verneinen ist, es sei denn, sie werden in kurzen Abständen jeweils neu angesetzt oder sie werden in speziellen Vorratsgefäßen ohne Gasphase verschlossen aufbewahrt, was die Probenentnahme erheblich erschwert.

Die DE-OS 21 44 017 und DE-OS 27 08 337 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Eichflüssigkeiten für Geräte zur Bestimmung des pH-Wertes und des Partialdruckes von Kohlendioxid und Sauerstoff, indem man eine wäßrige Bicarbonatlösung mit einem CO₂ und O₂ enthaltenden Gas ins Gleichgewicht bringt und dann in einem gasundurchlässigen Behälter einschließt. Das Äquilibrieren ist eine zeitraubende und ungenaue und daher nicht praktikable Methode. Bei Kontakt mit Luft oder beim Abfüllen in luftdurchlässigen Behältern verändern sich diese Lösungen schnell und werden unbrauchbar.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht somit darin, eine Flüssigkeit, insbesondere zum Kalibrieren von CO₂-Analysengeräten, anzugeben, die in Kontakt mit der atmosphärischen Luft einen konstanten Gesamt-CO₂-Gehalt aufweist und sofort nach ihrer Herstellung gebrauchsfertig ist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Lösung durch Einwiegen bestimmter Konzentrationen an Carbonat und Bicarbonat in eine wäßrige Lösung hergestellt ist und daß die Einwaage-Konzentration an Carbonat dividiert durch das Quadrat der Einwaage-Konzentration an Bicarbonat (F-Wert) in Abhängigkeit von dem gewünschten Gesamt-CO₂-Gehalt der Lösung zwischen 0,008 und 0,009 beträgt, wobei der exakte F-Wert nach der folgenden empirischen Gleichung errechenbar ist:

$$F \times 100 = \text{CO}_2(\text{total}) \times 0,00032 + 0,8175,$$

in welcher die Angabe für CO₂(total) in mmol/l vorzugeben ist.

Der CO₂-Partialdruck der erfindungsgemäßen Flüssigkeit entspricht dem der atmosphärischen Luft.

Die nachfolgende Tabelle enthält einige Ausführungsbeispiele von Flüssigkeiten nach der Erfindung bei 20°C.

Tabelle

CO ₂ (total) (mmol/l)	cCO ₃ ²⁻ (mmol/l)	cHCO ₃ ⁻ (mmol/l)	c(HCO ₃ ⁻) ² (mmol/l) ²	F-Wert	pH
25	3,73	21,26	451,99	0,00826	9,530
50	12,01	37,97	1441,72	0,00833	9,740
75	22,85	52,13	2717,54	0,00841	9,845
100	35,44	64,57	4169,28	0,00850	9,910

Alle in der Tabelle aufgeführten Lösungen weisen einen CO₂-Partialdruck von 0,24 mm Hg auf. Der F-Wert gibt die Einwaage-Konzentration von Carbonat dividiert durch das Quadrat der Einwaage-Konzentration an Bicarbonat an.

Im allgemeinen reicht dem Anwender ein F-Wert irgendwo im Bereich von 0,008 bis 0,009. Wenn hohe Genauigkeit des F-Wertes erwünscht ist, kann er exakt nach der obigen empirischen Formel errechnet werden.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Flüssigkeiten sind folgende: Einmal hergestellt gewährleisten sie eine unbegrenzt haltbare, konstante Gesamt-CO₂-Konzentration im Kontakt mit der Luft. Eine spezielle Aufbewahrung zur Verhinderung eines Luftkontaktes entfällt. Der pH-Wert bleibt auch stabil.

Patentanspruch

Flüssigkeit, insbesondere zum Kalibrieren von CO₂-Analysengeräten, die im Kontakt mit der atmosphärischen Luft einen konstanten Gesamt-CO₂-Gehalt aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie durch Einwiegen bestimmter Konzentrationen an Carbonat und Bicarbonat in eine wäßrige Lösung hergestellt ist und daß die Einwaage-Konzentration an Carbonat dividiert durch das Quadrat der Einwaage-Konzentration an Bicarbonat (F-Wert) in Abhängigkeit von dem gewünschten Gesamt-CO₂-Gehalt der Lösung zwischen 0,008 und 0,009 beträgt, wobei der exakte F-Wert nach der folgenden empirischen Gleichung errechenbar ist:

$$F \times 100 = \text{CO}_2(\text{total}) \times 0,00032 + 0,8175,$$

in welcher die Angabe für CO₂(total) in mmol/l vorzugeben ist.