



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 79.07.24 (P. 217352)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81.03.13

Opis patentowy opublikowano: 1985.12.30

Int. Cl.³
G01N 27/30

Twórcy wynalazku: Zbigniew Gregorowicz, Jerzy Czerniec, Jerzy Ciba,
Henryk Stec, Andrzej Bąkowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego
Pstrowskiego, Gliwice (Polska)

Czujnik do potencjometrycznego oznaczania substancji lotnych a zwłaszcza cyjanowodoru, dwucyjanu i siarkowodoru

1

Przedmiotem wynalazku jest czujnik do ilościowego oznaczania substancji lotnych a zwłaszcza cyjanowodoru, dwucyjanu i siarkowodoru, metodą potencjometryczną.

Znane są czujniki do ilościowego oznaczania niektórych gazów w roztworach wodnych. Czujniki te zbudowane są z elektrod z membraną polimerową. (Orion Research, Analytical Methods Guide, 6 th Ed. Cambridge, Massachusetts 1973., Elektronik Instruments Limited, Laboratory Electrode, Chattersey, Suvrey 1974).

Znane są też czujniki, których membranę zastąpiono szczeliną powietrzną, oddzielającą elektrolit od czujnika. (Ruzicka J., Hansen E. H. Anal. Chim. Acta, 69, 126 (1973), Hansen E. H. Filho. H. B., Ruzicka J., ibid., 71, (1974). Za pomocą takich czujników można oznaczać dwutlenek siarki, dwutlenek węgla, amoniak.

Membrana elektrody kombinowanej z elektrody szklanej i kalomelowej powleczona jest substancją zawierającą wodorosól kwasu, którego bezwodnikiem jest oznaczony gaz, lub enzym, przy czym wodorosól zmieszana jest z metylocelulozą (J. Fligier, P. Czichon, Z. Gregorowicz., Chemia Analityczna, 23, 119 (1978), J. Fligier, Z. Gregorowicz, Anal. Chim. Acta, 90, (1977) s. 263—266). Tak skonstruowany czujnik jest nieprzydatny do oznaczania cyjanowodoru, ponieważ związek ten jako słaby kwas rugowany jest przez kwasy mocniejsze, takie jak H_2CO_3 , H_2SO_3 .

2

Celem wynalazku jest opracowanie takiej konstrukcji czujnika, za pomocą którego można w krótkim czasie dokonywać ilościowych, seryjnych oznaczeń substancji lotnych a zwłaszcza gazów stanowiących bezwodniki kwasów słabszych od węglowego.

Istotą wynalazku jest pomiar stężenia cyjanowodoru, dwucyjanu i siarkowodoru przeprowadzony bezpośrednio przez oznaczenie stężenia kationu wodorowego w filmie otaczającym elektrodę, który to kation powstaje w wyniku reakcji oznaczonego gazu z substancją tworzącą film. W wyniku tej reakcji powstają połączenia, które nie mogą być wyparte przez gazy mocniejsze niż oznaczane bezwodniki kwasowe np. dwutlenek węgla.

Czujnik według wynalazku składa się z elektrody kombinowanej z elektrody szklanej i elektrody kalomelowej lub chlorosrebrowej powleczonej filmem, który stanowią słabo zdysocjowane sole rtęci lub kadmu zwłaszcza chlorki w roztworze wodnym korzystnie z dodatkiem polimerów rozpuszczalnych w wodzie utrzymujących odpowiednią przyczepność do membrany elektrody.

Zaletą czujnika według wynalazku jest krótki czas oznaczania od 3—15 minut w zależności od stężenia oznaczanego składnika, a stosowanie czujnika nie wymaga wstępnego wydzielenia składników z próbki. Ponadto czujnik nadaje się do oznaczania składników w ilości 10^{-7} — 10^{-1} mola w 1 dm³ próbki, można nim oznaczać sub-

stancje lotne zarówno w próbce gazowej jak i ciekłej, zwłaszcza cyjanowodor, dwucyjan i siarkowodor w obecności dowolnych składników. Czujnik charakteryzuje duża selektywność oznaczania.

Przykład I. Czujnik, w którym membranę szklaną elektrody kombinowanej powleczono filmem zawierającym 0,05 mola HgCl_2 w 2%-owym roztworze metylocelulozy i wprowadzono do naczynia o stałej geometrii zawierającego 200 cm^3 próbki wody I klasy i 10 cm^3 2N H_2SO_4 . Następnie dodano wody destylowanej do objętości 300 cm^3 . W próbce oznaczono 5 μg CN^- .

Przykład II. Czujnik, którego membranę powleczono filmem zawierającym 0,05 mola HgCl_2 i 0,1 mola NaCl rozpuszczone w 1% alkoholu poliwinylowym wprowadzono do zamkniętego naczynia zawierającego oznaczane cyjanki. W próbce 300 cm^3 ścieków przemysłowych oznaczono 20 μg CN^- .

Przykład III. Czujnik, którego membranę powleczono filmem 0,1 mola HgCl_2 w 1% winylopirolidynie. Wprowadzono do naczynia o objętości 500 cm^3 , zawierającego cyjanowodor. Oznaczono 15 μg CN^- .

Przykład IV. Membranę czujnika powleczono filmem roztworu 0,05 mola HgCl_2 w 0,1% acetonowym roztworze octanu poliwinylowego i odparowano z filmu aceton. Czujnik zanurzono do wodnego roztworu próbki wody rzecznej i oznaczono 12 μg CN^- .

Przykład V. Membranę czujnika pokryto roztworem zawierającym 0,05 mola CdCl_2 w 1% octanie celulozy (rozpuszczonym w mieszaninie acetonu i octanu etylu). Rozpuszczalnik odparowano. Następnie czujnik zanurzono na 4 godziny do roztworu 0,05 M CdCl_2 w celu nasycenia filmu tą solą i wprowadzono do wody I klasy. Oznaczono 12 μg CN^-/dm^3 .

Przykład VI. Czujnik identyczny jak w przykładzie V z tą różnicą, że zamiast CdCl_2 użyto HgCO_3 .

Przykład VII. Czujnik identyczny jak w przykładzie V z tą różnicą, że zamiast CdCl_2 użyto HgSO_4 .

Przykład VIII. Membranę czujnika pokryto roztworem zawierającym 0,05 mola CdCl_2 w 1% octanie celulozy (rozpuszczonym w mieszaninie acetonu octanu etylu). Rozpuszczalnik odparowano w temp. 50°C. Następnie czujnik zanurzono na 4 godziny do roztworu 0,05 M CdCl_2 w celu nasycenia filmu tą solą. Po kondycjonowaniu przez 1 godzinę w roztworze 0,05 M CdCl_2 elektrodę czujnika wprowadzono nad oznaczany roztwór. Objętość próbki 300 cm^3 . Do próbki nie wprowadzono substancji rugujących gaz. Oznaczono 15 μg CN^- .

Przykład IX. Czujnik, którego membranę pokryto roztworem zawierającym rozdrobniony kationit guanidynowo-mocznikowy zawieszony w 1% roztworze octanu celulozy. Rozpuszczalnik odparowano. Membranę kondycjonowano przez 4 godziny w 0,1 molowym roztworze CdCl_2 . W próbce 300 cm^3 oznaczono 15 μg CN^- .

Zastrzeżenie patentowe

Czujnik do potencjometrycznego oznaczania substancji lotnych, zwłaszcza cyjanowodoru, dwucyjanu i siarkowodoru zawierający elektrodę kombinowaną z elektrody szklanej i kalomelowej lub chlorosrebrowej powleczoną filmem, **znamienny tym**, że membrana elektrody powleczona jest filmem zawierającym słabo zdysocjowane sole rtęci lub kadmu zwłaszcza chlorki w roztworze wodnym, korzystnie z dodatkiem polimerów rozpuszczalnych w wodzie.