



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

198 625
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 30 01 78
(21) PV 610-78

(51) Int. Cl. ³ G 01 N 27/00

(40) Zverejnené 17 09 79
(45) Vydané 15 04 82

(75)

Autor vynálezu HAVLICA JAROMÍR ing. CSc. a PÁNEK ZDENĚK ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob merania rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka a zariadenie na jeho prevádzanie

1

Vynález sa týka spôsobu merania rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka a zariadenia na jeho prevádzanie. Táto tzv. dynamická kyslíková analýza dáva podklady pre výpočet štandardnej Gibbsovej energie reakcii v tuhej fáze v jednoduchých i zložitejších kysličníkových sústavách.

Doteraz používané metódy stanovenia rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka je možno rozdeliť do troch skupín:

- statické temperovanie vzoriek pri konštantnej teplote a pri konštantnom parciálnom tlaku kyslíka, ktorý sa získa miešaním inertného plynu s kyslíkom v známom pomere,
- statické temperovanie vzoriek pri konštantnej teplote a pri konštantnom parciálnom tlaku kyslíka, ktorý sa vypočítal na základe známeho zmiešavacieho pomeru a rovnovážnych tabulárnych údajov. Jedná sa spravidla o zmesi plynov: CO - CO₂, H₂ - H₂O alebo CO₂ - H₂.
- meranie rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka pomocou pevných elektrolytov s O²⁻ vodivosťou formou galvanických článkov. Medzi dve tabletky kov - kysličník so známym rovnovážnym tlakom kyslíka a kov kysličník s neznámym rovnovážnym parciálnym tlakom kyslíka sa vkladá tabuľka pevného elektrolytu. Na základe potenciálového rozdielu, ktorý vzniká na platinových elektródach pri vysokých teplotách, sa podľa Petersovej rovnice vypočíta neznámy rovnovážny parciálny tlak kyslíka pri danej teplote.

Nevýhodou prvých dvoch metód je časová náročnosť pri hľadaní rovnovážnych podmienok

a pri rešpektovaní kinetiky väčšinou pomalých reakcií v tuhej fáze, nákladnosť spojená s požiadavkou čistoty plynov, ktorá determinuje presnosť meraní. U druhej skupiny pristupujú ďalej nežiadúce reakcie kyslíčnika uhoľnatého s platinou a na nie poslednom mieste to je nebezpečnosť práce s jedovatými a výbušnými plynmi. Tretia metóda nie je tak časovo náročná ako prvé dve, ale obor použiteľnosti je limitovaný pomerne úzkym teplotným intervalom, kde je zaručená takmer čisto iónová vodivosť použitej keramiky.

Uvedené nevýhody odstraňuje a širšie možnosti poskytuje predložený vynález, ktorého podstata spočíva v tom, že sa vzorka v hermeticky uzatvorenom priestore pece redukuje alebo oxiduje atmosférou, v ktorej sa menia koncentrácie definovaným čerpaním kyslíka a zmeny koncentrácie sa sledujú pomocou kyslíkovej sondy. Zariadenie pre meranie rovnovážnych parciálnych tlakov pozostáva z hermeticky uzavretej pece, v ktorej priestore je umiestnená čerpacia kveta zhotovená z materiálu s iónovou vodivosťou, pripojená k zdroju napätia, meracej kvety zhotovenej z materiálu s iónovou vodivosťou, pripojenej na registračné zariadenie a nosiča vzorky.

Záznamy môžu pri vhodnom usporiadaní poskytnúť informácie o množstve vymeneného kyslíka. Čerpanie i meranie sa môže realizovať jedinou kvetou tak, že sa napríklad priamo úmerne času zvyšuje napätie na čerpadle kyslíka a informácie o množstve prevedeného kyslíka poskytujú hodnoty sledovaného prúdu. Pri čerpaní napríklad konštantným prúdom časový úsek oneskorenia oproti kalibrácii je priamo úmerný množstvu prevedeného kyslíka. Čerpanie je možno nahradiť definovaným prívodom argónu, dusíka, hélia prislúchajúcej čistoty pri znižovaní parciálneho tlaku kyslíka a vzduchu alebo kyslíka pri zvyšovaní parciálneho tlaku kyslíka. U zložitejších kysličníkových sústav, kde sa vyskytuje viacej prvkov, u ktorých môže v súvislosti s meniacim sa parciálnym tlakom kyslíka dôjsť k zmene oxidačného stupňa alebo u kysličníkov, kde sa vyskytuje prvok s viac než dvoma možnými oxidačnými stupňami, umožňuje dynamická kyslíková analýza stanoviť prislúchajúce rovnovážne parciálne tlaky kyslíka pri jedinom meraní.

Meracie činidlo nie je v priamom kontakte so skúmanou vzorkou, čo umožňuje štúdium rovnovážnych parciálnych tlakov vo veľmi širokom intervale teplôt. Výstupné informácie majú charakter elektrického signálu a umožňujú automatizáciu experimentov a využitie počítača jednak pre reguláciu a kontrolu meracieho procesu a jednak pre vyhodnotenie nameraných dát.

Príkladné prevedenie zariadenia podľa vynálezu je schematicky znázornené na priloženom výkrese. Zariadenie pozostáva z vertikálnej pece 1 s uzavretým priestorom, tvorenou korundovou trubicou, kde je na platinovom drôte zavesený pohárik so skúmanou vzorkou 2. V oblasti teplôt 800 až 2000 °C v tej istej peci sú konce dvoch kviet 3 a 5 zhotovených z kysličníka zirkoničitého stabilizovaného kysličníkom vápenatým. Obidve kvety 3, 5 sú pokryté poréznu vrstvou platiny na vonkajšej i vnútornej strane. Vývody z čerpacej kvety 3 sú pripojené na zdroj 4 konštantného prúdu. Platinové elektródy na meracej kvete 5 sú pripojené na registračné zariadenie 6. V blízkosti vzorky 2 a vo vnútri meracej kvety 5 sú termočlánky. Referenčná elektróda je vzduch.

Vzorky, kysličníky železa, u ktorých sú známe rovnovážne parciálne tlaky kyslíka sa v práškovej forme vložia do platinových pohárov. Merania sa konajú v oblasti teplôt 800

až 2000 °C pri parciálnych tlakoch kyslíka 10^{-1} až 10^{-15} atm. Zo zmesi argónu a vzduchu pripravenej napustením argónu do priestoru pece 1 sa konštantným prúdom 10 až 30 mA privádzaným zo zdroja 4 na elektródy čerpacej kyvety 3 čerpá kyslík z pracovného priestoru pece 1. Pre zamedzenie vzniku významného koncentračného gradientu kyslíka v pracovnom priestore pece 1 sa použije nútený obeh plynu. Vzrast napätia na elektróde meracej kyvety 2, ktorý je úmerný rozdielu parciálnych tlakov kyslíka vo vertikálnej peci 1 a na referenčnej vzduchovej elektróde, sa zníži alebo zastaví pri prekročení rovnovážneho parciálneho tlaku kyslíka študovanej vzorky 2 v dôsledku uvoľňovania chemicky viazaného kyslíka. Výsledky meraní vykonaných so sústavou Fe - O sú v dobrej zhode s hodnotami vypočítanými na základe tabulárnych údajov.

Využitie vynálezu prichádza do úvahy pri meraní termodynamických veličín, pri chemickej analýze, pri sledovaní kineticky oxidoredukčných procesov a pri konštrukcii fázových diagramov kysličníkov a kysličníkových sústav v tuhom, prípadne kvapalnom stave. Spojením spôsobu podľa vynálezu s inými dynamickými metódami napríklad diferenciálnou termickou analýzou sa otvárajú ďalšie možnosti pre zhodnotenie tepelného obsahu študovaných objektov v izotermálnych i neizotermálnych podmienkach.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob merania rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka, vyznačujúci sa tým, že sa vzorka v hermeticky uzavretom priestore pece redukuje alebo oxiduje atmosférou, v ktorej sa menia koncentrácie definovaným čerpaním kyslíka a zmeny koncentrácie sa sledujú pomocou kyslíkovej sondy.

2. Zariadenie na prevádzkanie spôsobu podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že pozostáva z hermeticky uzavretej pece (1), v ktorej priestore je umiestnená čerpacia kyveta (3), zhotovená z materiálu s iónovou vodivosťou, pripojená k zdroju (4) napätia, meracia kyveta (5) zhotovená z materiálu s iónovou vodivosťou, pripojená na registračné zariadenie (6) a nosič vzorky (2).

