



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 227202

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 12 01 81
(21) PV 234-81

(51) Int. Cl.³ G 01 N 31/16

(40) Zveřejněno 26 06 83
(45) Vydáno 15 11 85

(75)

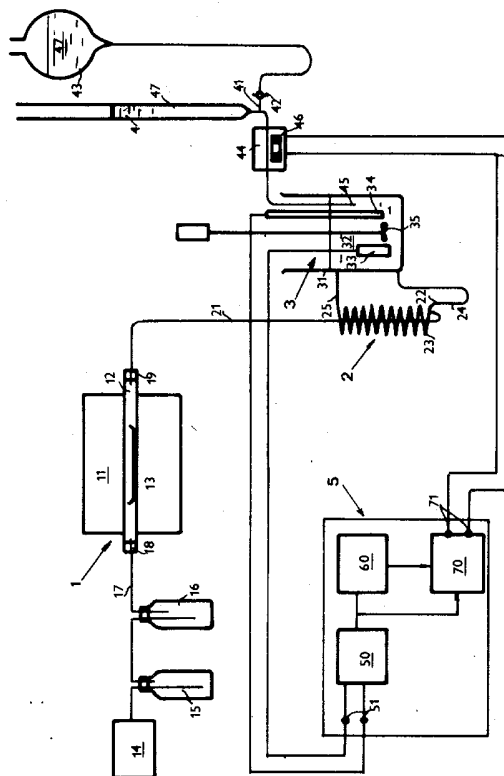
Autor vynálezu

KŠÍR OTAKAR ing., PRAHA

(54)

Zařízení k automatickému odměrnému stanovení spalitelné síry

Zařízení k automatickému odměrnému stanovení spalitelné síry, sestávající z části pro spalování vzorků, z absorčního ústrojí s titrační nádobkou, v níž je uspořádáno míchadlo a z byrety. Absorční ústrojí tvoří absorční spirála, napojená svým nejspodnějším závitem a svým výstupním závitem na titrační nádobku, v níž je rovněž uspořádána platinová indikační elektroda a referenční elektroda indikačního ústrojí. Současně je byreta opatřena uzávěrem, který je ovládán kotvou elektromagnetu přitom jsou platinová indikační elektroda a referenční elektroda napojeny na vstup měřicího a dávkovacího ústrojí, kterým je stejnosměrný milivoltmetr. Výstup milivoltmetru je spojen jednak s indikátorem úrovně napětí a jednak s dávkovačem, jehož výstup je spojen s kotvou elektromagnetu uzávěru byrety. Výstup indikátoru úrovně napětí je přitom spojen se zmíněným dávkovačem. Řeší technický problém přesnější indikace, a tím i stanovení spalitelné síry, automaticky, bez stále pozornosti pracovníka.



Vynález se týká zařízení k automatickému odměrnému stanovení spalitelné síry.

Až dosud se odměrné stanovení spalitelné síry provádí spalováním vzorků v Marsově peci v proudu kyslíku. Oxidační vzniklý kysličník siřičitý se pohlcuje ve vodě a průběžně titruje odměrným roztokem jódu za užití škrobového mazu jako indikátoru.

Při tomto způsobu je nutné, aby v každém okamžiku titrace byl ve zkoumaném roztoku stále malý nadbytek jódu. Toto stanovení tudíž vyžaduje neustálou přítomnost pracovníka, který musí být zcela soustředěn na titraci a nemůže se věnovat jiné činnosti, např. navažování dalších vzorků.

Právě popsáný způsob stanovení spalitelné síry je tedy časově náročný a málo produktivní. Byla již vyvinuta automatická zařízení pro současné stanovení síry i uhlíku v oceli a surovém železe. Tato zařízení spalují vzorky v proudu kyslíku s využitím indukčního ohřevu. Spalné plyny se převedou do měřicího zařízení, kde se v jednotlivých infraanalýzátorech vyhodnotí obsah síry a uhlíku podle obsahu kysličníku siřičitého a uhličitého. Tyto přístroje jsou však velmi nákladné a jsou určeny většinou pro nízké obsahy těchto prvků.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje zařízení k automatickému odměrnému stanovení spalitelné síry, sestávající z části pro spalování vzorků, z absorpčního ústrojí s titrační nádobkou s míchadlem a z byrety. Jeho podstata spočívá podle vynálezu v tom, že absorpční ústrojí tvoří absorpční spirála, napojená svým nejspodnějším závitem a svým výstupním závitkem na titrační nádobku, v níž je rovněž umístěna platinová indikační elektroda a referenční elektroda indikačního ústrojí. Současně je byreta opatřena uzávěrem s kotvou elektromagnetu a přitom jsou platinové indikační elektroda a referenční elektroda napojeny na vstup měřicího a dávkovacího ústrojí. Toto tvoří stejnosměrný milivoltmetr, jehož výstup je spojen jednak s indikátorem úrovně napětí a jednak s dávkovačem.

Výstup dávkovače je spojen s kotvou elektromagnetu uzávěru byrety a výstup indikátoru napětí je spojen s dávkovačem.

Zařízení podle vynálezu umožňuje přesnější indikaci, a tím i přesnější stanovení síry spalitelné, které je asi o řád vyšší, než u dosud používané vizuální metody. Provádění vlastní titrace je automatické a nevyžaduje již stálou pozornost pracovníka.

Celá souprava je složena z jednoduchých a snadno dostupných prvků a nevyžaduje drahých a složitých automatů. Dosahuje se značného zvýšení produktivity práce, neboť pracovník může současně navažovat vzorky a titrovat.

Na připojeném výkresu je v celkovém pohledu schematicky znázorněno zařízení podle vynálezu se zapojením jednotlivých součástí.

Zařízení k automatickému odměrnému stanovení spalitelné síry na obr. 1 sestává z části 1 pro spalování vzorků, z absorpčního ústrojí 2, z indikačního ústrojí 3 s míchadlem, z byrety 4 s elektromagnetickým uzávěrem a z elektronického měřicího a dávkovacího ústrojí 5. Spalovací část 1 zařízení používá známé Marsovy pece 11 běžného typu, nebo jiné vhodné pece se spalovací trubicí 12. Vzorky se spalují na lodičkách 13 v proudu suchého vzduchu, nebo kyslíku při teplotách 1 300 až 1 350 °C, za přítomnosti kysličníku měďnatého jako spalovací přísady. Plyny pro spalování se odebírají ze zdroje 14, např. z tlakových lahví, nebo při spalování ve vzduchu je výhodné použít neznázorněného vzduchovacího motorku. Plyny pro spalování se nejprve čistí v promývačce 15 s 30% roztokem hydroxidu draselného a suší v promývačce 16 s koncentrovanou kyselinou sírovou.

Na vstupu do spalovací trubice 12 je vsazena zátká 18, k níž je připojena trubice 17 z promývačky 16. Spalovací trubice 12 je uzavřena z opačné strany zátkou 19, s pravouhle zahnutou uváděcí trubicí 21, napojenou na přívodní konec absorpčního ústrojí 2.

Přívodní, tj. nejspodnější, závit 22 absorpční spirály 23, potom přechází v U-trubicí 24, která je připojena na titrační nádobku 31 indikačního ústrojí 3 s titrovaným roztokem 32. Současně je na titrační nádobku 31 napojen výstupní závit 25 téže absorpční spirály 23. Absorpční ústrojí 2 je vhodné nejen pro právě popisovaný přístroj a je proto předmětem jiné, současně podávané přihlášky PV 6607-80 z 30. 9. 1980 o názvu "Zařízení k pohlcování plynů do kapalin".

Do titrovaného roztoku 32 v nádobce 31 je ponořena jednak platinová indikační elektroda 33, která funguje jako elektroda kyslíková a jejíž potenciál závisí na pH roztoku, jednak referenční elektroda 34, kterou je nasycená kalomelová elektroda. Titrovaný roztok 32 musí být vždy po každém přidavku činidla co nejrychleji zcele homogenní a proto je do roztoku ponořeno míchadlo 35. Odměrný roztok se do titrační nádobky 31 automaticky připouští z byrety 4, otevíráním elektromagnetického ventilu 44. Byreta 4 je opatřena odbočkou 41 s kohoutem 42, na který je napojena hadice se zásobníkem 43 odměrného roztoku 47. Ústí byrety 45 je ponořeno do absorpčního roztoku 32. Vlastní automaticky řízená titrace se provádí elektronickým měřicím a dávkovacím ústrojím 2, jehož blokové schéma je rovněž na obrázku.

Napětí mezi indikační elektrodou 33 a referenční elektrodou 34 se přivádí na vstupní svorky stejnosměrného milivoltmetru 50 a z výstupu se odebírá řídicí napětí, které ovládá činnost indikátoru 60 úrovně napětí a dávkovače 70, jehož výstup je spojen s kotvou 46 elektromagnetu uzavěru byrety 4. Zmíněnou automatickou titrací je ovšem možno provést rovněž složitějšími titračními automaty.

Milivoltmetr 50, který je v podstatě jednoduchý, stabilní operační zesilovač s vysokým vstupním odporem, snímá a zesiluje, během titrace napětí mezi platinovou indikační elektrodou 33 a referenční kalomelovou elektrodou 34. Zesílené napětí se objevuje na výstupu zesilovače a při dosažení předem nastavené velikosti počne řídit činnost dávkovače 70 a indikátoru 60 úrovně napětí.

Pro kontrolu průběhu titrace a nastavení činnosti obvodů je na výstup připojeno neznázorněné měřidlo se základním rozsahem 150 mV. Aby výchyly měřidla byly před bodem ekvivalence 300 mV na stupnici měřidla, je ke kalomelové elektrodě připojeno pomocné stabilizované napětí +400 mV. Platinová indikační elektroda 33 je potom -pólem a měřidlo ukazuje v bodě ekvivalence 100 mV.

Dávkovač 70 zajišťuje střídavé otevírání a uzavírání elektromagnetického uzavěru byrety 4 a plynulé zkracování doby dávkování řídicím napětím. Jeho hlavní součástí je neznázorněný a stabilní klopný obvod (multivibrátor), který je zdrojem potřebných obdélníkových napětí. Tato napětí po zesílení střídavě otevírají a uzavírají výkonový tranzistor, jehož proud ve stejném rytmu ovládá ventil byrety 4. Počáteční délky doby otevření i uzavření ventilu byrety 4 lze v potřebných mezích měnit proměnnými odpory v příslušných RC členech multivibrátoru.

Zkracování doby otevření zajišťuje pomocný obvod s regulačním tranzistorem, který je paralelně připojen k odporu RC členu, jehož časová konstanta určuje délku doby otevření. Regulační tranzistor má v tomto případě funkci odporu řízeného napětím.

Používaný indikátor 60 úrovně napětí je realizován neznázorněným Schmittovým klopným obvodem, zakončeným zesilovačem s relém. Úkolem obvodu je zastavení dávkovače 70, je-li dosaženo na elektrodách 33, 34 napětí bodu ekvivalence. Při dosažení bodu ekvivalence obvod překlopí, sepne relé a toto zastaví dávkovač 70 uzemněním báze příslušného tranzistoru multivibrátoru. Řídicí napětí se odebírá z výstupu milivoltmetru 50.

Se zařízením podle vynálezu se pracuje takto. Nejprve se před vlastním automatickým odměrným měřením naplní titrační nádobka 31 včetně připojené absorpční spirály 23 absorpčním roztokem 32, tj. 10% roztokem peroxidu vodíku H_2O_2 . Hladina absorpčního roztoku 32 musí přitom

dosahovat nad vyústění výstupního závitu 25 absorpční spirály 23. Platinová indikační elektroda 33, referenční elektroda 34 a ústí byrety 45 je ponořena do absorpčního roztoku 32. Spustí se míchadlo 35 s nastaveným optimálním počtem otáček. Pak se byreta 4 naplní pootevřením kohoutu 42 k nulovému dílku roztokem 0,1 N hydroxidu sodného ze zásobníku 43. Platinová indikační elektroda 33 představující +pól a referenční elektroda 34 se připojí na vstup 51 milivoltmetru 50.

Dále se nastaví vypínací napětí indikátoru 60 úrovně napětí na 300 mV a současně se nastaví optimální doby otevření, např. 1 s a uzavření, např. 1,5 s elektrického ventilu 44.

Nyní se nastaví optimální napětí, např. 80 mV počátku a konce zkracování doby dávkování dávkovače 70. Výstup 71 tohoto dávkovače 70 se připojí k elektromagnetu 46 elektromagnetického ventilu 44. Současně se žárový prostor spalovací trubice 12 vyhřeje na provozní teplotu 1 300 až 1 350 °C. Závěrem se nastaví optimální proud vzduchu, nebo kyslíku ze zdroje 14, až v absorpční spirále 23 absorpčního ústrojí 2 vznikají pravidelné bublinky.

Nyní se provede vlastní automatické odměrné stanovení: uzavírací zátko 18, kterou se do spalovací trubice 12 přivádí vzduch nebo kyslík, se vyjme a do žárového prostoru spalovací trubice 12 se vsune lodička 13 se vzorkem a spalovací přísadou a tato spalovací trubice 12 se ihned znovu uzavře zátkou 18. Síra, obsažená ve vzorku, se spalováním převádí na kysličník siřičitý SO_2 , který se proudem vzduchu, nebo kyslíku, postupně dostává do absorpčního zařízení 2, kde se tyto plyny v absorpčním roztoku 32 rozdělují na bubliny, které postupují vzhůru absorpční spirálou 23 a dostávají se spolu s absorpčním roztokem 32 do titrační nádoby 31. Při tomto relativně dlouhém styku obou fází nastává kvantitativní absorpce a oxidace kysličníku siřičitého na kyselinu sírovou H_2SO_4 . Jakmile se v titrační nádobce 31 objeví kyselina sírová, dochází ke změně napětí mezi platinovou indikační elektrodou 33 a referenční elektrodou 34, čímž se uvede do činnosti dávkovač 70, který začne pravidelně otevírat a uzavírat elektromagnetický ventil 44 a přítomná kyselina sírová se postupně neutralizuje.

Napětí mezi oběma elektrodami 33, 34 se a postupující neutralizací blíží k bodu ekvivalence. Při napětí asi 380 mV se uvede do činnosti regulační obvod dávkovače 70 a začne postupně zkracovat dobu otevření ventilu 44. Těsně před bodem ekvivalence je dávkování nejkratší a při dosažení napětí 300 mV (měřidlo ukazuje 100 mV) mezi elektrodami 33 a 34 překloupí indikátor 60 úrovně napětí a zastaví dávkovač 70. Není-li spalování síry ještě ukončeno, vznikne v absorpčním roztoku 32 další kyselina sírová, napětí mezi elektrodami se opět zvýší a indikátor 60 opět překloupí a uvede do činnosti dávkovač 70 a titrace pokračuje až do bodu ekvivalence. To se opakuje tak dlouho, až je veškerá vzniklá kyselina sírová zneutralizována. Z odečtené spotřeby 0,1 N hydroxidu sodného na byretě 4 se vypočítá množství síry přítomné ve vzorku.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Zařízení k automatickému odměrnému stanovení spalitelné síry, sestávající z části pro spalování vzorků, z absorpčního ústrojí s titrační nádobkou, v níž je uspořádáno míchadlo a z byrety, vyznačující se tím, že absorpční ústrojí (2) tvoří absorpční spirála (23), napojená svým nejspodnějším závitem (22) a svým výstupním závitem (25) na titrační nádobku (31), v níž je uspořádána platinová indikační elektroda (33) a referenční elektroda (34) indikačního ústrojí (3), byreta (4) je opatřena uzávěrem s kotvou (46) elektromagnetu a přítom jsou platinová indikační elektroda (33) a referenční elektroda (34) napojeny na vstup měřicího a dávkovacího ústrojí (5), které tvoří stejnosměrný milivoltmetr (50), jehož výstup je spojen jednak s indikátorem (60) úrovně napětí a jednak s dávkovačem (70), jehož výstup je spojen s kotvou (46) elektromagnetu uzávěru byrety (4) a výstup indikátoru (60) úrovně napětí je spojen s dávkovačem (70).

