

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 98361

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.02.76 (P. 187310)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.12.76

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

MKP
G01n 27/26

Int. Cl.².
G01N 27/26

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Andrzej Kowal, Wanda Barzyk, Andrzej Pomianowski, Barbara Siwek

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Zakład Katalizy
i Fizykochemii Powierzchni,
Kraków (Polska)

Sposób pomiaru stężenia jonów ksantogenianowych i elektroda do realizacji tego sposobu

Przedmiotem wynalazku jest sposób pomiaru stężenia jonów ksantogenianowych w roztworach, na drodze elektrochemicznej, oraz elektroda przeznaczona do wykonywania tego sposobu.

Znany jest sposób pomiaru stężenia jonów ksantogenianowych, oparty na miareczkowaniu potencjometrycznym. Sposób ten polega na tym, że do badanego roztworu zawierającego jony ksantogenianowe, wprowadza się roztwór azotanu srebra. Reakcję azotanu srebra z ksantogenianem śledzi się potencjometrycznie. W trakcie powolnego strącania ksantogenianu srebra, stężenie jonów srebrowych jest w badanym roztworze bardzo niskie i zmienia się w sposób regularny, zaś w momencie, gdy cały ksantogenian ulegnie strąceniu, stężenie Ag^+ gwałtownie wzrasta. Te zmiany stężenia jonów srebrowych mierzone elektrodą srebrową względem kalomelowej umożliwiają potencjometryczne oznaczenie stężenia ksantogenianu. Sposób ten jest kłopotliwy z uwagi na trudności w pobieraniu próbek i przeprowadzaniu miareczkowań w warunkach przemysłowych, gdzie możliwość automatyzacji oznaczeń ma decydujące znaczenie.

Klasyczna metoda polarograficzna umożliwia oznaczanie stężeń ksantogenianu w zakresie od $5 \cdot 10^{-5}$ M do $2,5 \cdot 10^{-3}$ M. Sposób ten jest kłopotliwy ze względu na konieczność operowania rtęcią, a w warunkach przemysłowych dodatkowo ze względu na konieczność stosowania skomplikowanej aparatury, wymagającej fachowej obsługi.

Metoda amperometryczna z zastosowaniem wirującej elektrody grafitowej pozwala na określenie stężeń ksantogenianu w zakresie od $3 \cdot 10^{-6}$ M do $1 \cdot 10^{-4}$ M. Obecność w roztworach ksantogenianu składników zazwyczaj spotykanych w pulpach flotacyjnych oraz zmiany pH roztworu w zakresie od 7 do 9, nie wpływają na precyzję pomiaru. Sposób pomiaru tą metodą wymaga periodycznego czyszczenia powierzchni elektrody grafitowej. Czyszczenie elektrody można przeprowadzić mechanicznie lub elektrycznie. Wymaga to szczególnie przy pomiarach ciągłych stosowania dodatkowych urządzeń mechanicznych i elektrycznych, periodicznie i automatycznie oczyszczających elektrodę.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu oznaczania stężenia jonów ksantogenianowych na drodze elektrochemicznej za pomocą ogniwa składającego się z elektrody pomiarowej i elektrody odniesienia, który umożliwia bezpośredni pomiar tego stężenia w sposób ciągły, jak też opracowanie konstrukcji elektrody, która umożliwia realizację tego sposobu. Stwierdzono, że cel ten osiąga się, jeżeli roztwór badany wokół elektrody pomiarowej wysyca się dwuksantogenem.

Sposób według wynalazku realizuje się za pomocą elektrody pomiarowej zwanej dalej elektrodą ksantogenianową, której konstrukcja też stanowi rozwiązanie wynalazcze.

Elektroda ksantogenianowa, przedstawiona na fig. 1, składa się z przewodnika 1, którego jeden koniec przeprowadzony jest przez otwór 2 w pojemniku 3 zawierającym dwuksantogen, a drugi koniec przewodnika 1 podłączony jest do miernika potencjału elektrycznego.

Potencjał elektrody według wynalazku zależy liniowo od logarytmu ze stężenia jonów ksantogenianowych. Ogólnie zależność tę można opisać wzorem:

$$E = E' + N \lg C_x$$

gdzie

E — potencjał elektrody mierzony względem tzw. elektrody odniesienia
np. nasyconej elektrody kalomelowej

E', N — stałe zależne od materiału elektrody i temperatury

C_x — stężenie ksantogenianu.

Z elektrochemicznego punktu widzenia elektroda ksantogenianowa jest półogniwem, zawierającym metal w kontakcie z roztworem wodnym ksantogenianu, wysyconym dwuksantogenem.

Elektrodowo czynna jest część przewodnika wystająca z zbiornika i zanurzona w badanym roztworze ksantogenianu. Na jego powierzchni zachodzą procesy elektrodowe z udziałem ksantogenianu obecnego w roztworze wodnym i dwuksantogenu, wysycającego roztwór w pobliżu elektrody dzięki jej konstrukcji.

Pomiar stężenia sposobem według wynalazku obejmuje: wyznaczenie linii kalibracji elektrody, wyznaczenie potencjału elektrody ksantogenianowej, zanurzonej w roztworze o badanym stężeniu, odczytanie z prostej kalibracji, stężenia odpowiadającego zmierzonej wartości potencjału elektrody.

Kalibrację elektrody przeprowadza się mierząc, w roztworze o znanych stężeniach ksantogenianu, różnice potencjałów między elektrodą ksantogenianową i elektrodą odniesienia (np. nasyconą elektrodą kalomelową). Układ pomiarowy według wynalazku przedstawiony na fig. 2 składa się z: elektrody ksantogenianowej 1, elektrody odniesienia 2, naczynia z roztworem ksantogenianu 3, woltomierza 4 o oporności wejściowej $R \geq 10^9 \Omega$. Zmierzone wartości różnicy potencjałów przedstawia się na wykresie w funkcji logarytmu ze stężenia ksantogenianu, co zostało uwidocznione na fig. 3.

Przy pomocy tego samego układu pomiarowego wyznacza się różnicę potencjału elektrody ksantogenianowej względem elektrody odniesienia, w roztworze o nieznanym stężeniu ksantogenianu. Następnie przy pomocy linii kalibracji odczytuje się wartość stężenia odpowiadającą wyznaczonej różnicy potencjałów.

Ponieważ linia kalibracji elektrody ksantogenianowej jest prosta w odpowiednim zakresie stężeń ksantogenianu, istnieje możliwość łatwej automatyzacji pomiaru.

Posługując się typowym pH-metrem rejestrującym z możliwością korekcji zera i nachylenia charakterystyki, można po wyskalowaniu wskazań przyrządu na dwóch wzorcowych roztworach ksantogenianu, rejestrować zmiany stężenia badanego roztworu w sposób ciągły.

P r z y k ł a d. W celu wyznaczenia linii kalibracji elektrody ksantogenianowej, sporządzono sześć roztworów o różnych stężeniach ksantogenianu: roztwór 10^{-1} M przez rozpuszczenie 1,600 g etyloksantogenianu w 100 ml wody oraz roztwór 10^{-2} M przez rozpuszczenie 0,160 g etyloksantogenianu w 100 ml wody. Przez kolejne rozcieńczenia roztworu 10^{-2} M sporządzono roztwory: 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-6}$ M. Stężenie roztworów otrzymanych przez rozcieńczenie skontrolowano spektrofotometrycznie, mierząc absorpcję UV przy długości fali $\lambda = 301 \mu\text{m}$.

Stosując układ pomiarowy przedstawiony na fig. 2 wyznaczono, w przygotowanych roztworach, potencjał elektrody ksantogenianowej (E_i) względem nasyconej elektrody kalomelowej (SCE). Wyniki przedstawiono w tabeli:

Stężenie ksantogenianu $C_x/\text{M}/$	$\lg C_x$	Potencjał elektrody ksantogenianowej E_i (mV) wzgl. SCE w temp. $20 \pm 1^\circ\text{C}$ *
10^{-1}	-1	-251 ± 3
10^{-2}	-2	-192 ± 3
10^{-3}	-3	-136 ± 3
10^{-4}	-4	-75 ± 3
10^{-5}	-5	-14 ± 3
$5 \cdot 10^{-6}$	-5,30	$+5 \pm 5$

* w tabeli zebrano wartości średnie, każda otrzymana z 10-krotnie powtórzonych pomiarów

W oparciu o powyższe dane sporządzono linię kalibracji (zależność E [mV] od $\lg C_x$), przedstawioną na fig. 3. Następnie przy pomocy tego samego zestawu pomiarowego wyznaczono potencjał elektrody ksantogenianowej w roztworze o nieznanym stężeniu ksantogenianu. Potencjał ten wynosił -91 mV względem SCE.

Z krzywej kalibracji przedstawionej na fig. 3 odczytano stężenie ksantogenianu: $C_x = 2,0 \times 10^{-4}$ M. Według pomiaru spektrofotometrycznego stężenie to wynosiło $2,10 \times 10^{-4}$ M. Pomiary przeprowadzono w stałej temperaturze $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób pomiaru stężenia jonów ksantogenianowych na drodze elektrochemicznej za pomocą ogniwa, składającego się z elektrody pomiarowej oraz elektrody odniesienia, z n a m i e n n y t y m, że do przestrzeni wokół elektrodowo czynnej części elektrody pomiarowej wprowadza się dwuksantogen.

2. Elektroda pomiarowa do wykonywania pomiaru stężenia jonów ksantogenianowych, z n a m i e n n a t y m, że składa się z przewodnika (1), którego jeden koniec wypuszczony jest przez otwór (2) w pojemniku (3) zawierającym dwuksantogen, a drugi koniec przewodnika (1) podłączony jest do miernika potencjału elektrycznego.

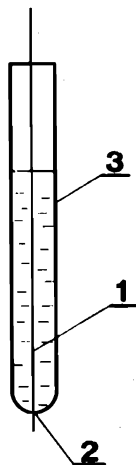


FIG.1

98 361

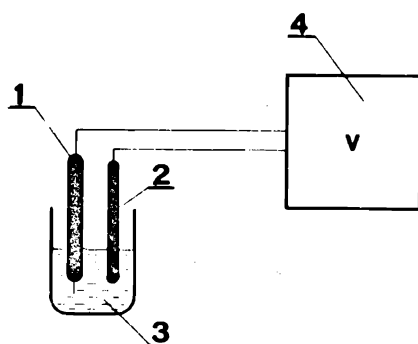


FIG.2

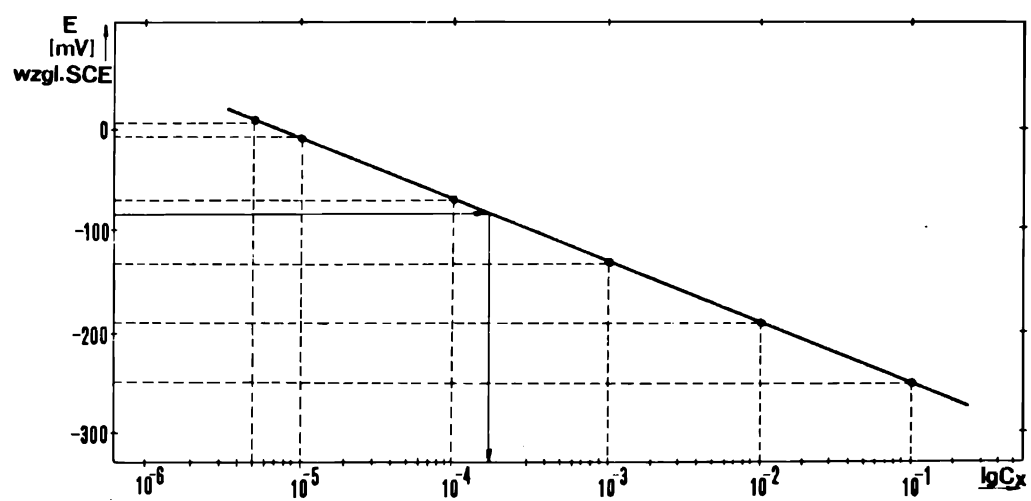


FIG.3