

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234798**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423032**

(22) Data zgłoszenia: **02.10.2017**

(51) Int.Cl.

G01N 27/30 (2006.01)

G01N 27/401 (2006.01)

(54)

**Układ z elektrodą odniesienia z połączeniem ciekłym
do pomiarów elektroanalitycznych podpowierzchniowych i głębinowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

08.04.2019 BUP 08/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.04.2020 WUP 04/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JÓZEF WIORA, Staniszcze Małe, PL

ALICJA WIORA, Staniszcze Małe, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 234798 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest układ z elektrodą odniesienia z połączeniem ciekłym do pomiarów elektroanalitycznych podpowierzchniowych i głębinowych, zwłaszcza potencjometrycznych, do pracy w warunkach głębokiego zanurzenia w badanej próbce ciekłej, której właściwości są badane.

Jako połączenie ciekłe rozumie się taki rodzaj połączenia hydraulicznego, przez które możliwy jest laminarny przepływ cieczy.

Elektroda odniesienia stanowi półogniwo o potencjale dokładnie znanym i niezależnym od stężenia analitu, powinna zachowywać stały potencjał podczas przepływu prądu, mieć niski potencjał dyfuzyjny oraz szybko dochodzić do stanu równowagi. W połączeniu z elektrodą pomiarową umożliwia wykonywanie pomiarów właściwości badanej próbki ciekłej. Ponadto może być wykorzystywana w pomiarach potencjometrycznych, w których mierzy się aktywność jonów w roztworach, a najpopularniejszymi są pomiary pH. Elektrody odniesienia używa się również w pomiarach ORP – potencjału utleniająco-redukującego REDOX, w pomiarach amperometrycznych i innych. W literaturze opisane są różne elektrody odniesienia, w tym klasyczne dziś elektrody jak standardowa elektroda wodorowa, kalomelowa i chlorosrebrowa. Obecnie najczęściej wykorzystuje się elektrody odniesienia chlorosrebrowe. Zbudowane są z obudowy, w której umieszczona jest diafragma pełniąca rolę połączenia ciekłego. Wewnątrz tej obudowy znajduje się roztwór wewnętrzny, który jest roztworem soli, najczęściej chlorku potasu, oraz drut srebrny pokryty chlorkiem srebra, pełniący rolę elektrody wewnętrznej połączony z miedzianym przewodem umożliwiającym odprowadzenie potencjału. Nad roztworem wewnętrznym znajduje się powietrze, jednak może się tam znajdować także inny niemieszający się i o mniejszej gęstości płyn, np. olej transformatorowy. Aby elektroda odniesienia pracowała właściwie koniecznym jest, żeby roztwór wewnętrzny powoli wypływał z elektrody do próbki. Istotne jest, aby próbka nie wpływała do wnętrza elektrody odniesienia, gdyż mogłoby to spowodować zmianę składu roztworu wewnętrznego, nazywane zatruciem, a w konsekwencji niechcianą i nieznaną zmianę potencjału elektrody odniesienia. Najczęściej poziom roztworu wewnętrznego jest wyższy od poziomu badanej próbki, co zapewnia poprawne działanie dzięki istnieniu niewielkiego nadciśnienia wewnątrz elektrody względem próbki przy połączeniu ciekłym.

Znane są typowe elektrody odniesienia z połączeniem ciekłym, zazwyczaj chlorosrebrowe, opisywane w podręczniku Midgley, D., Torrance, K. *Potentiometric Water Analysis*. Wyd. 2. John Wiley & Sons, 1991. str. 46–48. W tych rozwiązaniach roztwór wewnętrzny elektrody powinien wypływać z tej elektrody do próbki. Następuje to wtedy, gdy poziom roztworu wewnętrznego jest wyższy od poziomu badanej próbki. Takie rozwiązanie uniemożliwia jej zastosowanie w warunkach całkowitego zanurzenia elektrody w próbce.

Z europejskiego opisu patentowego EP 1241471 B1 znane jest rozwiązanie, w którym roztwór wewnętrzny wypływa z elektrody dzięki środkowi wywołującemu nadciśnienie. Niedogodnością powyższego rozwiązania jest odniesienie nadciśnienia do ciśnienia atmosferycznego nad lustrem próbki, co uniemożliwia głębokie zanurzenie elektrody.

Znane jest rozwiązanie, w którym roztwór wewnętrzny ma podwyższone ciśnienie dzięki systemowi składającemu się z tłoka i sprężyny. Siła rozprężająca sprężynę wywołuje powstanie nadciśnienia i wypływ roztworu wewnętrznego [Gerrit Peters „A Reference Electrode with Free-Diffusion Liquid Junction for Electrochemical Measurements under Changing Pressure Conditions” *Anal. Chem.*, 1997, 69 (13), 2362–2366, DOI: 10.1021/ac961275t]. Rozwiązanie to wymaga umiejętnego wtłoczenia roztworu wewnętrznego, tak by ścisnąć sprężynę. Podczas wtłaczania nie mogą także pojawić się pęcherzyki powietrza, które mogłyby spowodować elektryczne rozwarcie elektrody.

Jeszcze innym rozwiązaniem przedstawionym w niemieckim opisie DE 4035447 C2 znane jest rozwiązanie, które zapewnia wypływ roztworu wewnętrznego dzięki układowi tłokowemu i sprężynie: ciśnienie próbki powoduje nacisk na tłok; siła tłoka jest dodawana do siły sprężyny, dzięki czemu powstaje wzrost ciśnienia płynu działającego na roztwór wewnętrzny i w konsekwencji roztwór wewnętrzny wypływa do próbki. Rozwiązanie to jest dość złożone, wymaga precyzyjnego wykonania, a poruszający się system musi pokonać siły tarcia.

Znane jest z amerykańskiego opisu US 7459066 B2 rozwiązanie, w którym roztwór wewnętrzny wypływa z elektrody dzięki nadciśnieniu wytworzonemu przez skompresowany gaz działający na elastyczne naczynie zawierające roztwór wewnętrzny. Gdy taka elektroda zostanie umieszczona na głębokości, na której panuje ciśnienie większe od ciśnienia gazu panującego w elektrodzie, wtedy przestanie poprawnie działać, co jest jej wadą.

Z innego amerykańskiego opisu patentowego US 7704359 B2 znane jest rozwiązanie które zawiera elektrodę jonoselektywną zespoloną, w skład której wchodzi elektroda odniesienia, w której panuje podwyższone ciśnienie uzyskane dzięki sprężeniu cieczy lub gazu wewnątrz elektrody, co zapewnia wypływ roztworu wewnętrznego. Niedogodnością rozwiązania jest działanie elektrody do momentu, aż wypłynie taka objętość roztworu, że ciśnienia wewnątrz elektrody i w próbce się wyrównają. Ponadto rozwiązanie nie pozwala na pracę przy takim zanurzeniu elektrody, przy którym ciśnienie próbki wzrośnie ponad ciśnienie panujące w elektrodzie.

Znane z opisu CN 102967639 A rozwiązanie umożliwia długotrwałe wykorzystanie elektrody odniesienia dzięki użyciu żelu jako roztworu wewnętrznego oraz mikroporowatej ceramiki jako połączenia ciekłego, przez co próbka przedostaje się do wnętrza elektrody, jednak zatrucie następuje wolno. Niedogodnością przedstawionego rozwiązania jest zatrucie roztworu wewnętrznego, który jest tym bardziej znaczący, im głębiej jest zanurzona elektroda.

Z europejskiego opisu patentowego EP 1338892 B1 znane jest rozwiązanie, które pozwala na pracę elektrody odniesienia w podwyższonym ciśnieniu dzięki zastosowaniu elastycznych ścianek elektrody. Takie rozwiązanie umożliwia zmniejszenie przepływu próbki do wnętrza elektrody, jednak nie zapewnia jego ciągłego wypływu. W celu uniknięcia tych trudności skonstruowano układ według wynalazku, podczas prowadzonych prac badawczych i stwierdzono, że jest możliwe wykonywanie pomiarów z użyciem elektrody odniesienia z połączeniem ciekłym, przy jej pełnym zanurzeniu w badanej próbce bez zatrucia roztworu wewnętrznego.

Układ z elektrodą odniesienia według wynalazku charakteryzuje się tym, że elektroda odniesienia połączona jest z naczyniem wyrównawczym, zawierającym połączenie ciekłe naczynia wyrównawczego, za pomocą łącznika w sposób rozłączny lub nierozłączny, przy czym w naczyniu wyrównawczym znajduje się płyn, o gęstości mniejszej, niż gęstość roztworu wewnętrznego i cieczy, korzystnie powietrze lub olej transformatorowy, a elektroda odniesienia i naczynie wyrównawcze zanurzone są w próbce, natomiast połączenie ciekłe elektrody odniesienia znajduje się powyżej połączenia ciekłego naczynia wyrównawczego.

Zaletą układu według wynalazku jest możliwość wykonywania pomiarów z użyciem elektrody odniesienia z połączeniem ciekłym w warunkach głębokiego zanurzenia. Powyższy układ pozbawiony jest wad w stosunku do znanych dotychczas rozwiązań, próbka nie wpływa do wnętrza elektrody odniesienia; nie ma tłoków, membran ani mieszków, na które mogłyby działać siły tarcia; nie ma elementów, w którym zgromadzone jest medium o podwyższonym ciśnieniu, które zapewniają poprawne działanie jedynie do głębokości, na której panuje takie samo ciśnienie jak wewnątrz elektrody. Ponadto rozwiązanie według wynalazku pozwala na zastosowanie elektrody odniesienia w pomiarach, w których elektroda jest całkowicie zanurzona, w tym w pomiarach głębinowych.

Przedmiot wynalazku uwiarygodniony jest w przykładach wykonania na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia poglądowy układ z elektrodą odniesienia z połączeniem ciekłym, Fig. 2 przedstawia przykład realizacji z typową chlorosrebrową elektrodą odniesienia odłączalną od pozostałych elementów układu, Fig. 3 przedstawia przykład realizacji z elektrodą odniesienia zintegrowaną z pozostałymi elementami układu, Fig. 4 przedstawia przykład realizacji z elektrodą odniesienia zintegrowaną z pozostałymi elementami układu oraz z elektrodą jonoselektywną.

Przykład 1

Układ według wynalazku składa się z elektrody odniesienia (1) z połączeniem ciekłym, łącznika (5) oraz naczynia wyrównawczego (6). Łącznik (5) umożliwia przepływ płynów (7), korzystnie powietrza lub oleju transformatorowego, z przestrzeni naczynia wyrównawczego (6) nad lustrem cieczy (8) do przestrzeni elektrody odniesienia (1) nad lustrem roztworu wewnętrznego (3). W obudowie elektrody odniesienia (1) znajduje się połączenie ciekłe elektrody odniesienia (4) umieszczone powyżej połączenia ciekłego naczynia wyrównawczego (9) znajdującego się w obudowie naczynia wyrównawczego (6). Elektroda wewnętrzna (2) jest zanurzona w roztworze wewnętrznym (3). Oba połączenia ciekłe (4) i (9) zanurzone są w badanej ciekłej próbce (10). Płyn (7) jest substancją o gęstości mniejszej niż gęstość roztworu wewnętrznego (3), cieczy (8) oraz próbki (10) i jest substancją nie mieszącą się z nimi. Ciecz (8) jest nieobligatoryjnym elementem wynalazku i jest substancją, która wypełnia częściowo naczynie wyrównawcze (6) przed użyciem elektrody odniesienia, a w trakcie jej pracy miesza się z próbką (10), która przedostaje się do wnętrza poprzez połączenie ciekłe naczynia wyrównawczego (9). Układ według wynalazku należy rozpatrywać jako układ naczyń połączonych składający się z: roztworu wewnętrznego (3) znajdującego się w elektrodzie odniesienia (1), połączenia ciekłego elektrody odniesienia (4), badanej próbki (10), połączenia ciekłego naczynia wyrównawczego (9), cieczy znajdującej się w naczyniu

wyrównawczym (6), płynu znajdującego się nad lustrami cieczy (8) w naczyniu wyrównawczym (6), płynu w łączniku (5) oraz płynu nad lustrem roztworu wewnętrznego (3) w elektrodzie odniesienia (1). W związku z tym poziom roztworu wewnętrznego (3) będzie w przybliżeniu dążył do poziomu cieczy (8). Przybliżenie wynika z różnych gęstości: roztworu wewnętrznego (3) i cieczy (8), które są porównywalne. Korzystne jest, aby konstrukcja układu zapewniała, by objętość części naczynia wyrównawczego (6) znajdującej się poniżej połączenia ciekłego elektrody odniesienia (1) była co najmniej równa dopuszczalnej zmianie objętości roztworu wewnętrznego (3) elektrody odniesienia (1). Ta dopuszczalna zmiana jest wyznaczana jako różnica pomiędzy poziomem maksymalnym, który jest poziomem przed użyciem elektrody, a poziomem minimalnym, przy którym kończy się poprawne działanie elektrody w wyniku utraty kontaktu roztworu wewnętrznego (3) z elektrodą wewnętrzną (2) lub połączeniem ciekłym elektrody odniesienia (4), które może być umieszczony z boku tej elektrody. Konstruując układ według wynalazku należy dodatkowo uwzględnić występowanie ciśnienia hydrostatycznego, które powoduje, że podczas zanurzania układu w próbce (10) następuje wzrost ciśnienia próbki w pobliżu obu połączeń ciekłych (4) i (9), co skutkuje zmniejszaniem się objętości wszystkich mediów wewnątrz układu w zależności od ściśliwości tych mediów i częściowym wypełnieniem naczynia wyrównawczego (6) próbką (10).

Przykład 2

Przykład realizacji z typową chlorosrebrową elektrodą odniesienia odłączalną od pozostałych elementów układu jest schematycznie przedstawiony na rysunku Fig. 2. W tej realizacji wykorzystuje się znaną szklaną chlorosrebrową elektrodę odniesienia (1) z połączeniem ciekłym posiadającą elektrodę wewnętrzną (2). Posiada ona obudowę elektrody odniesienia (1a), w której jest króciec (1b) służący do napełniania roztworu wewnętrznego (3). Szklana obudowa naczynia wyrównawczego (6a) jest trwale połączona z łącznikiem (5) zakończonym również króćcem, całość wykonana ze szkła. Oba króćce są z sobą połączone nałożonym na nie gumowym wężem (11). Obie części są usztywnione za pomocą obejm (12) skręcanej śrubą (13). Pozostałe elementy układu są zrealizowane podobnie do rozwiązania przedstawionego w przykładzie 1: połączenie ciekłe elektrody odniesienia (1) znajduje się powyżej połączenia ciekłego naczynia wyrównawczego (9), ciecz (8) jest nieobligatoryjnym elementem układu, płyn (7) ma możliwość swobodnego przepływu z przestrzeni wewnątrz obudowy naczynia wyrównawczego (6a) poprzez łącznik (5) do elektrody odniesienia (1).

Przykład 3

Inny przykład realizacji jest przedstawiony na Fig. 3. Jest to realizacja, w której elektroda odniesienia jest zintegrowana z pozostałymi elementami układu. Szklana obudowa elektrody odniesienia (1a) wypełniona jest roztworem wewnętrznym (3) będącym roztworem nasyconym chlorku potasu oraz posiada połączenie ciekłe elektrody odniesienia (4) wykonane z porowatej ceramiki. W roztworze wewnętrznym (3) znajduje się chlorosrebrowa elektroda wewnętrzna (2). Od spodu łączy się ze szklaną obudową naczynia wyrównawczego (6a), która przed użyciem jest pusta, a w trakcie pracy, poprzez połączenie ciekłe naczynia wyrównawczego (9) wykonane ze porowatej ceramiki, napełniana jest badaną próbką. W ten sposób wewnątrz obudowy naczynia wyrównawczego (6a) znajdzie się ciecz (8). Łącznik (5) wykonany ze szklanej rurki jest trwale połączony z obudową naczynia wyrównawczego (6a) i umożliwia swobodny przepływ płynu (7), korzystnie powietrza, znajdującego się nad cieczą (8) w górnej części tego naczynia do górnej części przestrzeni wewnątrz obudowy elektrody odniesienia (1a) będącej nad roztworem wewnętrznym (3).

Przykład 4

Kolejny przykład realizacji, przedstawiony na rysunku Fig. 4, jest elektrodą odniesienia (1) zintegrowaną z pozostałymi elementami układu oraz z elektrodą jonoselektywną i tworzy tzw. elektrodą jonoselektywną zespoloną. Jest to rozszerzenie realizacji przedstawionej w przykładzie 3. To rozwiązanie dodatkowo zawiera szklaną membranę jonoselektywną (14), od góry połączoną ze szklaną rurką (17) oddzielającą jej przestrzeń wewnętrzną od przestrzeniami wewnętrznymi obudowy elektrody odniesienia (1a) oraz przestrzeni wewnętrznymi obudowy naczynia wyrównawczego (6a) przez które przechodzi. Membrana jonoselektywna (14) umiejscowiona jest poniżej obudowy naczynia wyrównawczego (6a). Membrana jonoselektywna (14) oraz rurka (17) wypełnione są roztworem wewnętrznym elektrody pomiarowej (16), np. roztworem KCl, w której zanurzona jest chlorosrebrowa elektroda wewnętrzna elektrody pomiarowej (15). Pozostałe elementy układu są podobne do tych przedstawionych w przykładzie 3: Szklana obudowa elektrody odniesienia (1a) wypełniona jest roztworem wewnętrznym (3) będącym roztworem nasyconym chlorku potasu oraz posiada połączenie ciekłe elektrody odniesienia (4) wykonane z porowatej ceramiki. W roztworze wewnętrznym (3) znajduje się chlorosrebrowa elektroda wewnętrzna

(2). Od spodu łączy się ze szklaną obudową naczynia wyrównawczego (6a), która przed użyciem jest pusta, a w trakcie pracy, poprzez połączenie ciekłe naczynia wyrównawczego (9) wykonane ze porowatej ceramiki, napełniana jest badaną próbką. W ten sposób wewnątrz obudowy naczynia wyrównawczego (6a) znajdzie się ciecz (8). Łącznik (5) wykonany ze szklanej rurki jest trwale połączony z obudową naczynia wyrównawczego (6a) i umożliwia swobodny przepływ płynu (7), korzystnie powietrza, znajdującego się nad cieczą (8) w górnej części tego naczynia do górnej części przestrzeni wewnątrz obudowy elektrody odniesienia (1a) będącej nad roztworem wewnętrznym (3).

Zastrzeżenie patentowe

1. Układ z elektrodą odniesienia z połączeniem ciekłym do pomiarów elektroanalitycznych, zwłaszcza potencjometrycznych, mający zastosowanie w warunkach głębokiego zanurzenia w badanej próbce, zwłaszcza w warunkach podwodnych, wyposażony w elektrodę odniesienia (1) z połączeniem ciekłym, która składa się z elektrody wewnętrznej (2), korzystnie chlorosrebrowej, zanurzonej w roztworze wewnętrznym (3), korzystnie nasyconym chlorku sodu, i posiada połączenie ciekłe elektrody odniesienia (4), łącznik (5) i naczynie wyrównawcze (6), w którym korzystnie znajduje się ciecz (8) o właściwościach pozwalających na mieszanie się z próbką (10), **znamienny tym**, że elektroda odniesienia (1) połączona jest z naczyniem wyrównawczym (6), zawierającym połączenie ciekłe naczynia wyrównawczego (9) za pomocą łącznika (5) w sposób rozłączny lub nierozłączny, przy czym w naczyniu wyrównawczym (6) znajduje się płyn (7), o gęstości mniejszej, niż gęstość roztworu wewnętrznego (3) i cieczy (8), korzystnie powietrze lub olej transformatorowy, a elektroda odniesienia (1) i naczynie wyrównawcze (6) zanurzone są w próbce (10), natomiast połączenie ciekłe elektrody odniesienia (4) znajduje się powyżej połączenia ciekłego naczynia wyrównawczego (9).

Rysunki

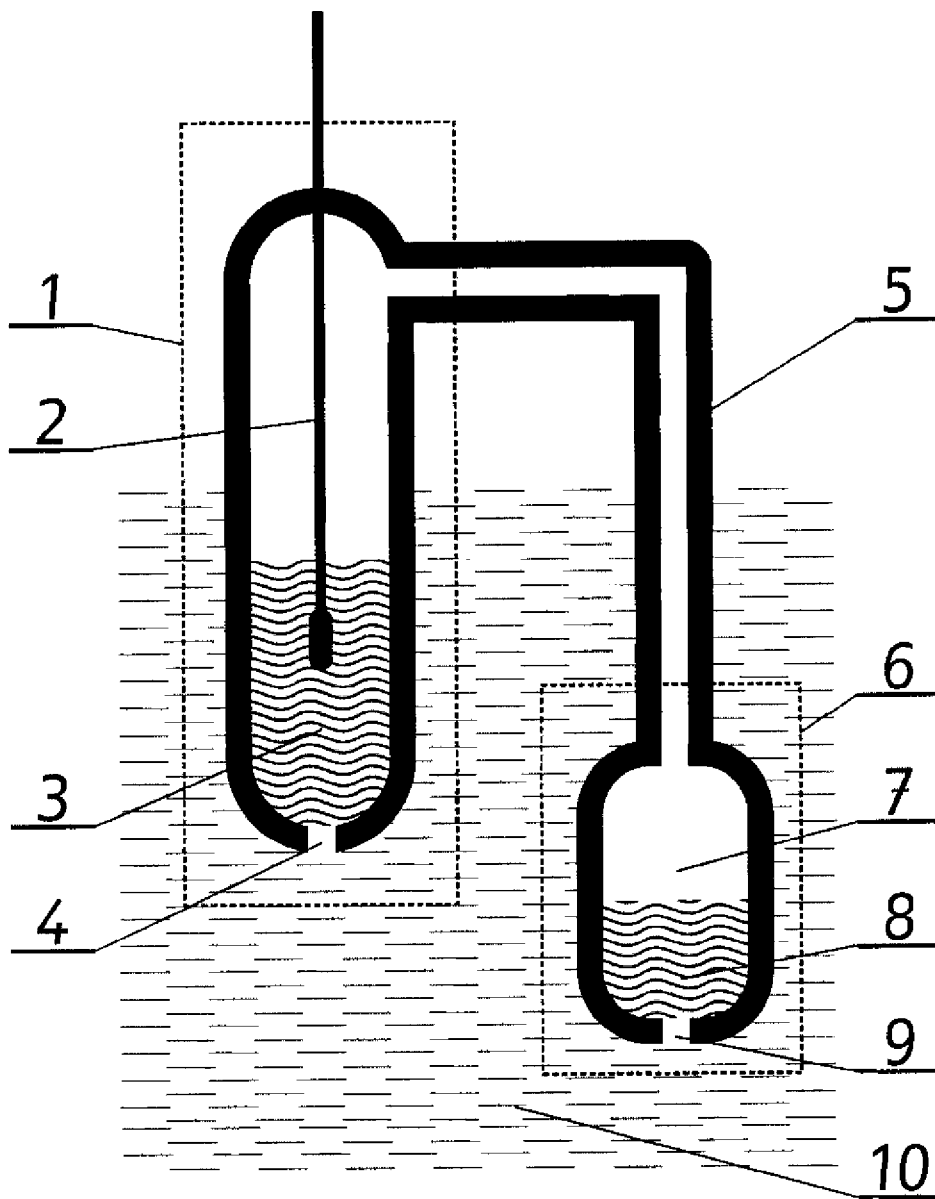


Fig. 1

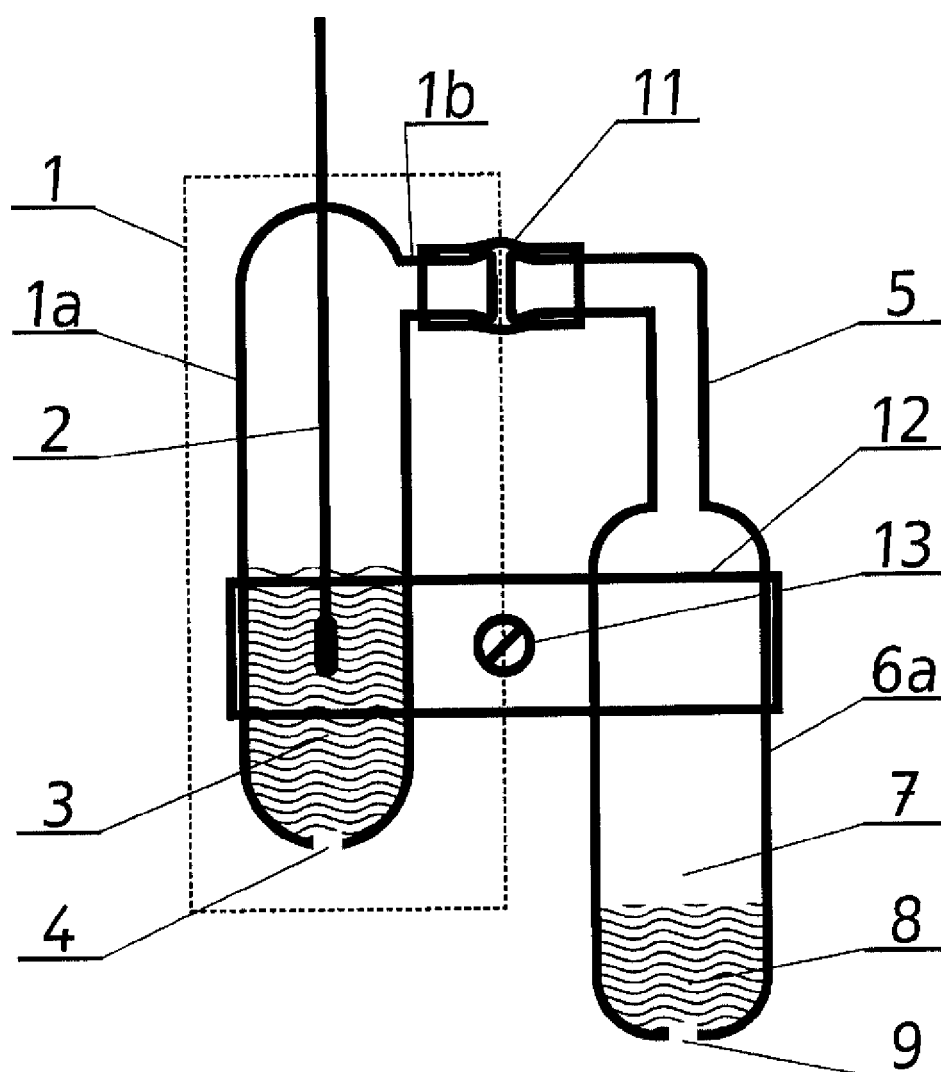
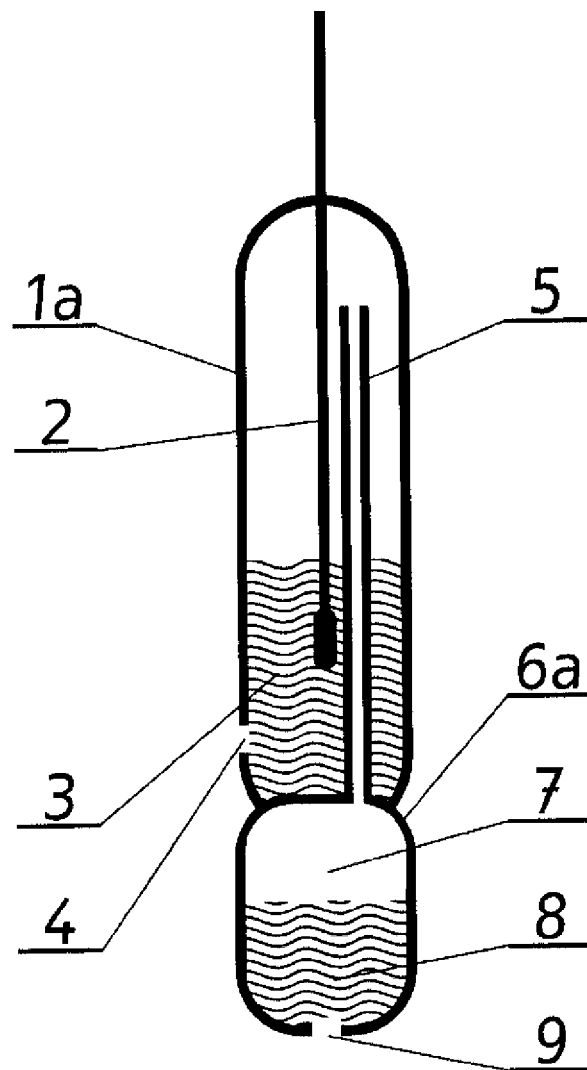


Fig. 2

**Fig. 3**

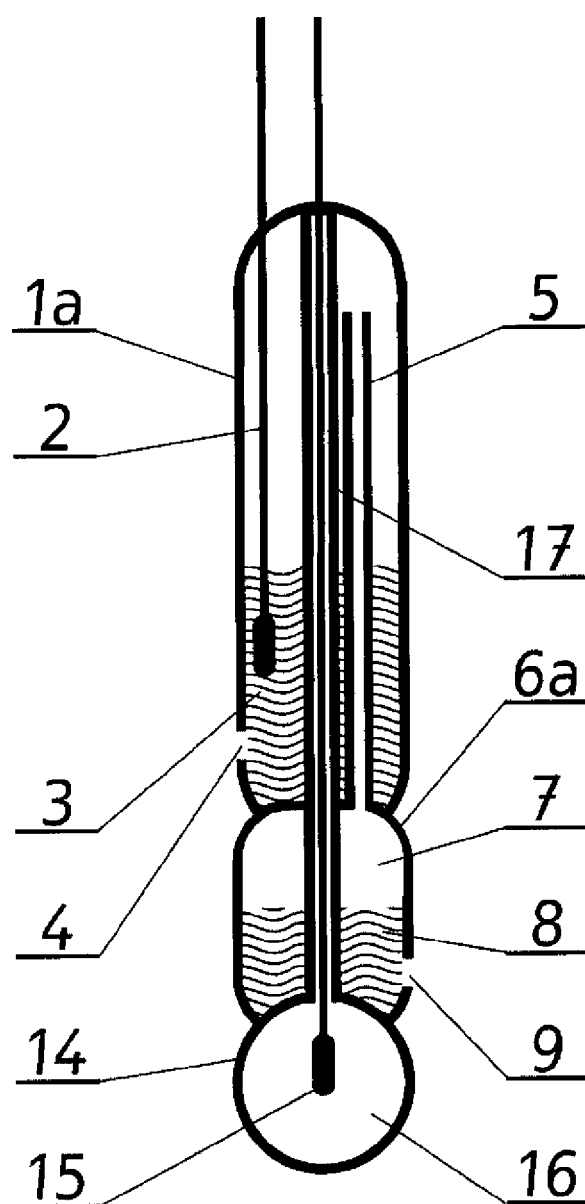


Fig. 4