

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

74103

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.08.1970 (P. 142459)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1972

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1974

Kl. 421,4/16

MKI G01n 25/22

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

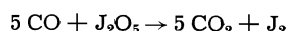
Twórcy wynalazku: Stefan Waszak, Jerzy Waclawik

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Ciągły sposób oznaczania tlenku węgla w powietrzu lub innych gazach oraz automatyczny analizator do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób oznaczania małych ilości tlenku węgla, rzędu kilku do kilkudziesięciu ppm, w powietrzu lub innych gazach, oraz automatyczny analizator galwaniczny do stosowania tego sposobu. Oznaczanie opiera się na zasadzie spalania zawartego w badanym gazie tlenku węgla ze związkami zawierającymi jod według reakcji



a następnie redukcji wydzielonych par w ogniwie galwanicznym. Z powstałego prądu, którego natężenie jest proporcjonalne do stężenia par jodu określa się stężenie zawartego tlenku węgla w badanym gazie.

W znanym sposobie oznaczania, produkty spalania tlenku węgla kontaktuje się z elektrolitem omywającym elektrodę platynową ogniwa galwanicznego. Jako elektrolit stosuje się roztwór wodny bromku potasowego, zbuforowany mieszaniną jednopotasowego i dwusodowego fosforanu, przy czym elektrolit krąży w obiegu zamkniętym.

Urządzenie stosowane w tym sposobie zawiera część elektrolityczną, składającą się z wygiętej rurki szklanej wypełnionej elektrolitem oraz ogniwa z elektrodą platynową w kształcie siatki i elektrodą grafitową z prasowanym szlamem aktywnego węgla i małym kawałkiem platyny dla uzyskania lepszego kontaktu. Wygięta rurka w części

2

poziomej łączy się bezpośrednio z piecem do spalania tlenku węgla i wydzielania równoważnej ilości par jodu, zaś w górnej części pionowej jest połączona z obudową ogniwa zakończoną w górze rozszerzeniem do oddzielania gazu od elektrolitu.

Według tego sposobu badany gaz wraz z produktami spalania przepływa przez elektrolit, w którym absorbowane są pary jodu, po czym poprzez rurkę z elektrodą platynową jest usuwany na zewnątrz. Bezpośrednie zetknięcie się elektrody platynowej z gazem badanym i zawartymi w nim produktami spalania nierozpuszczonymi w elektrolicie, daje możliwość powstawania ubocznych reakcji na tej elektrodzie. Poza tym zastosowanie elektrody platynowej kryje w sobie niebezpieczeństwo katalizowania reakcji par jodu ze składnikami gazu, na przykład z obecnym w gazie wodorem. Dużą niedogodnością jest również tworzenie się skorupy, przez wykrystalizowanie stałych produktów w miejscu zetknięcia się badanego gazu z elektrolitem. Powstawanie skorupy utrudnia przepływ gazu i na skutek absorpcji par jodu przez wytracone produkty, a następnie desorpcji powstają duże opóźnienia w sygnalizacji zmian stężenia oznaczanego składnika; a więc znaczne sfałszowanie wyników wzorów (spóźnione zasygnalizowanie przekroczenia NDS).

W celu usunięcia poważnej wady, jaką jest powstawanie skorupy, wyeliminowano bezpośrednie zetknięcie się z elektrolitem par jodu powstałych

z konwersji tlenku węgla, dzięki zastosowaniu siatki platynowej w kształcie gilzy otoczonej porowatym materiałem będącym w kontakcie z elektrolitem ogniwa. Elektrolit nie krąży w obiegu zamkniętym, co z kolei stwarza możliwość szybkiego odparowania elektrolitu i przzerwania kontaktu między nim a materiałem porowatym oraz wykrystalizowanie skorupy na tym materiale. Dlatego rozwiązanie takie wymaga stałego dozoru i częstego oczyszczania elektrod oraz materiału porowatego.

Wymienione niedogodności wyeliminowano w sposobie i układzie części elektrolitycznej analizatora według wynalazku.

Sposób według wynalazku polega na zastosowaniu jako elektrolitu wodnego roztworu mieszaniny bromianu sodowego i bromku sodowego wziętej w stosunku około 1:5.

W układzie części elektrolitycznej analizatora, zamiast elektrod platynowej i grafitowej zastosowano elektrodę srebrową w kształcie podwójnej spirali oraz elektrodę złotą w kształcie zwiniętej folii o dużej powierzchni. Ogniwo połączone jest z doprowadzeniem gazu badanego rurką wypełnioną krążącym w obiegu zamkniętym elektrolitem. Przed wejściem elektrolitu do obudowy ogniwa usytuowany jest separator służący do usuwania gazu wraz z nierozpuszczonymi produktami spalania. Dzięki takiemu układowi i zastosowaniu innego elektrolitu, nie tworzy się skorupa w miejscu zetknięcia się elektrolitu z badanym gazem. Analizator charakteryzuje się ponadto stałością i niską wartością punktu zerowego, ponieważ zachodzące w ogniwie reakcje elektrochemiczne nie wpływają na utlenianie jonów jodkowych, co powodowałoby fałszowanie wyników.

Analizator według wynalazku zawiera dodatkowy układ do skalowania i sprawdzania prawidłowości wskazań ilości oznaczanego tlenku węgla. Układ ten składa się z ogrzanego elektrycznie pieca do spalania tlenku węgla zawartego w badanym gazie, kolumny do pochłaniania produktów spalania i elektrolizera do wytwarzania w określonych ilościach chloru. Określone ilości chloru w elektrolizerze otrzymuje się przez ustalenie natężenia prądu elektrolizy za pomocą potencjometru i wyskalowanego mikroamperomierza włączonych do sieci poprzez prostownik i transformator. Ponadto analizator zawiera urządzenie do sygnalizacji optycznej i/lub akustycznej.

Na przykładzie oznaczania tlenku węgla w powietrzu, którego dopuszczalne stężenie ze względów bezpieczeństwa i higieny pracy wynosi 25 ppm wyjaśniono działanie analizatora według wynalazku, przedstawionego schematycznie na rysunku.

Analizator składa się z części chemicznej służącej do przeprowadzenia badanego składnika gazowego w postać dającą się oznaczyć elektrochemicznie, z właściwej części elektrochemicznej oraz części elektrycznej służącej do zasilania poszczególnych elementów w energię elektryczną lub ciepłą. Badane powietrze zawierające tlenek węgla wprowadza się najpierw do części chemicznej, która składa się z wyrównywacza ciśnienia 1, płuczki z wodą destylowaną 2 do nawilżania po-

wietrza i pieca 7 oddzielnego kranem dwudrożnym 3. Piec 7 ogrzewany jest elektrycznie energią zasilaną z sieci poprzez transformator 27 z urządzeniem sygnalizującym włączenie pieca 28. Piec wypełniony jest pięciotlenkiem jodu, który w temperaturze 155°C utlenia zawarty w powietrzu tlenek do dwutlenku węgla redukując się do wolnego jodu. Powietrze wraz z produktami spalania wprowadza się następnie do części elektrolitycznej. Przechodzi ono przez spiralę 8 wypełnioną elektrolitem, przez separator 9, skąd powietrze wraz z nierozpuszczonymi w elektrolicie innymi składnikami gazowymi usuwane jest na zewnątrz przechodząc dodatkowo przez naczynko 10, łapacz kropli 11 i przepływomierz 12 z wyskalowaną na żądany przepływ kapilarą 13. Z separatora 9 elektrolit wraz z rozpuszczonymi parami jodu wprowadza się rurką 14 do ogniwa 15. Ogniwo 15 składa się z elektrody złotej 19 w postaci zwiniętej folii oraz elektrody srebrowej 18 w kształcie podwójnej spirali umocowanej w szlifie, co pozwala na szybką wymianę zużytej elektrody. Elektrolitem jest roztwór wodny mieszaniny bromianu sodowego i bromku sodowego wziętej w stosunku 1:5. Przez reakcję elektrolitu z parami jodu wydziela się równoważna ilość bromu, który redukuje się na elektrodzie złotej 19 do jonów Br^- kosztem utleniania elektrody srebrowej 18 do AgBr . Powstający w ogniwie prąd o natężeniu proporcjonalnym do stężenia bromu, a pośrednio do stężenia zawartego w powietrzu tlenku węgla, rejestrowany jest na samopisie 21 poprzez potencjometr czułości 29. Samopis 21 połączony jest z urządzeniem sygnalizacyjnym 29, znajdującym się w części elektrycznej, która sygnalizuje w sposób świetlny i akustyczny przekroczenie zawartości tlenku węgla w powietrzu.

Analizator posiada wmontowany dodatkowy układ pozwalający na wyskalowanie aparatu i sprawdzanie prawidłowości wskazań w czasie pracy aparatu. Składa się on z pieca 4 do spalania tlenku węgla z powietrzem, kolumny 5 do pochłaniania produktów spalania oraz elektrolizera 6 do wytwarzania określonych ilości chloru. Piec 4 jest ogrzewany elektrycznie przez podłączenie go do sieci poprzez transformator 27, zarówno sygnalizacyjną 30 i wyłącznik 31. Sprawdzanie prawidłowości wskazań analizatora odbywa się w ten sposób, że powietrze zawierające tlenek węgla kieruje się do pieca 4 wypełnionego tlenkiem miedzi i spala w temperaturze 600°C, a produkty spalania pochłania się w kolumnie 5 wypełnionej aktywnym węglem. Można zastosować także jako wypełnienie pieca 4 pięciotlenek jodu (temperatura spalania 155°C) i otrzymane pary jodu pochłaniać w kolumnie 5 wypełnionej miedzią elektrolityczną. Do otrzymanego w ten sposób tak zwanego gazu zerowego, dozjuje się chlor wytworzony w elektrolizerze 6 w określonej ilości, którą ustala się regulując natężenie prądu elektrolizy za pomocą potencjometru 22 i wyskalowanego bezpośrednio w ppm CO mikroamperomierza 23, włączanych do sieci poprzez prostownik 24, wyłącznik 25 z żarówką sygnalizacyjną 26 i transformator 27. Powietrze z określoną ilością dozowanego chloru wprowadza się następnie do ogniwa galwanicz-

nego 15, gdzie zachodzi podobna reakcja elektrochemiczna jak w przypadku właściwego oznaczania. Z natężenia powstałego prądu obserwuje się prawidłowość wskazań na rejestratorze 21. Dozując różne określone ilości chloru można dowolnie wyskalować przyrząd rejestrujący 21.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągłego oznaczania tlenku węgla w powietrzu lub innych gazach, polegający na spalaniu tlenku węgla związkami zawierającymi jod, przepuszczeniu powietrza lub badanego gazu wraz z produktami spalania przez elektrolit i wprowadzeniu elektrolitu wraz z zaabsorbowanym jodem do ogniwa galwanicznego oraz zmierzeniu natężenia prądu, powstającego na skutek reakcji zachodzących na elektrodach, **znamienny tym**, że jako elektrolit stosuje się roztwór wodny mieszaniny bromianu sodowego i bromku sodowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek wagowy bromianu sodowego do bromku sodowego wynosi 1:5.

3. Automatyczny gazoanalyzer do stosowania sposobu według zastrz. 1 i 2, składający się z części chemicznej, elektrochemicznej i elektrycznej, **znamienny tym**, że w części elektrochemicznej zawiera ogniwo posiadające elektrodę srebrową w kształcie spirali oraz elektrodę złotą w kształcie zwiniętej folii o dużej powierzchni, połączone z doprowadzeniem badanego składnika gazowego poprzez separator gazu za pomocą rurki z krążącym w obiegu zamkniętym elektrolitem.

4. Analizator według zastrz. 3, **znamienny tym**, że zawiera dodatkowy układ do skalowania i sprawdzania prawidłowości wskazań ilości oznaczanego składnika, który składa się z ogrzewanego elektrycznie pieca do spalania tlenku węgla zawartego w badanym gazie, kolumny do pochłaniania produktów spalania i elektrolizera do wytwarzania chloru w ilości określonej za pomocą wyskalowanego potencjometru i mikroamperomierza.

5. Analizator według zastrz. 3, **znamienny tym**, że zawiera urządzenie do sygnalizacji optycznej lub/i akustycznej przekroczenia określonego stężenia tlenku węgla w badanym gazie.

