



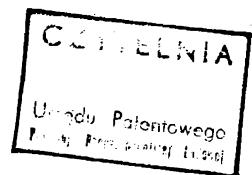
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.12.76 (P. 194 710)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.78

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1979



Int. Cl.² G01N 27/30

Twórca wynalazku: Andrzej Żychiewicz

Uprawniony z patentu: Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego,
Wrocław (Polska)

Elektroda jonoselektywna do oznaczania jonów siarczkowych i srebrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest elektroda jonoselektywna do oznaczania jonów siarczkowych i srebrowych z membraną typu Ag_2S .

Znane elektrody jonoselektywne służące do oznaczeń jonów siarczkowych i srebrowych posiadają membrany stale złożone z Ag_2S w postaci szlifowanych monokryształów, wyprasek polikrystalicznych oraz mieszanin z kauczukiem silikonowym i grafitem. Membranę elektrody jonoselektywnej stanowi odrębna faza w stosunku do środowiska pomiaru, poprzez którą następuje transport ładunku powstałego w wyniku jej elektrochemicznego oddziaływania z jonami roztworu.

Charakterystyka fizykochemiczna membrany określa przebieg procesów w warstewce granicznej z roztworem oznaczanego jonu, decyduje o wartości ładunku powstałego w tych procesach selektywności elektrody, jej oporności wewnętrznej i współczynnika temperaturowym potencjału.

Szczególnie mała rozpuszczalność, ($L = 1,48 \cdot 10^{-51}$, $25^\circ C$), odporność na oddziaływanie utleniaczy i reduktorów, podatność na formowanie wyprasek i membran heterogennych, niska oporność elektryczna membran, są przyczyną powszechnego zastosowania Ag_2S w elektrodach jonoselektywnych.

Niskie prawdopodobieństwo (około 0,2), wykazania prawidłowej charakterystyki wyprodukowanej membrany monokrystalicznej Ag_2S , powoduje jej praktyczne wyeliminowanie przez producentów, pomimo szczególnej selektywności cechującej ten rodzaj membrany. Procesy dyfuzji składników roztworów stanowiących środowisko pomiaru głąb membran polikrystalicznych i heterogennych Ag_2S

2

są przyczyną zmian ich charakterystyki w okresie użytkowania powodując częste ich wymiany w elektrodach jonoselektywnych, wykorzystywanych do pomiarów ciągłych.

Celem wynalazku było skonstruowanie elektrody jonoselektywnej z membraną nie wymagającą przy regeneracji użycia części zamiennych, przydatną w zastosowaniach do pomiarów ciągłych, szczególnie w warunkach przemysłowych.

Elektroda jonoselektywna według wynalazku posiada membranę złożoną z mieszaniny pyłu srebra i składnika obojętnego elektrochemicznie, wnoszącego odpowiednie własności mechaniczne i konstrukcyjne. Składniki inertne stanowią zwykle odporne na działanie czynników chemicznych tworzywa sztuczne, materiały ceramiczne, grafit i inne substancje o własnościach wiążących. Pył srebra o średnicy ziarna około 0,1 do 10 μm miesza się ze składnikami obojętnymi, na ogół w maksymalnych zawartościach od 10—95% wagowych umożliwiając wykorzystanie własności nośnika inertnego.

Elektrody jonoselektywne z membraną Ag/Ag_2S według wynalazku posiadają szeroki zakres pomiarowy w stosunku do jonów siarczkowych i srebrowych, wykazując niewielkie odchylenia od równania Nernsta w interwale stężeń 10^0 — 10^{-17} mola S^{2-}/dm^3 , oraz 10^{-1} do 10^{-25} mola Ag^+/dm^3 .

Elektrodę cechuje wysoka czułość i stabilność potencjału. Niska oporność wewnętrzna sprzyja niewielkim opóźnieniom oraz dużej dokładności pomiaru sygnału potencjałowego.

Przy wystąpieniu wyraźnych odchyleń charakterystyki związanej z procesem starzenia, odświeżanie membrany

może być wykonane prostymi technikami, przez usunięcie jej zewnętrznej warstwy i ponowną aktywację. Przedstawiona membrana, ze względu na łatwość formowania dowolnego kształtu oraz pozostałe zalety, jest szczególnie przydatna w konstrukcjach czujników do oznaczania siarkowodoru (typu gas sensing electrodes). W czujnikach tych membrana jonoselektywna znajduje się za błoną tworzywa sztucznego i warstwą elektrolitu skontaktowaną z elektrodą odniesienia we wspólnym korpusie.

Elektroda jonoselektywna do oznaczania jonów siarczkowych i srebrowych jest przedstawiona schematycznie w przykładach wykonania na rysunku w postaci fig. 1, fig. 2, fig. 3. Fig. 1 przedstawia elektrodę złożoną z drutu z dowolnego przewodnika 1 pokrytego warstwą mieszaniny 2 inertnego nośnika zawierającego pył srebra.

Fig. 2 przedstawia elektrodę złożoną z elementu membrany 3 zamocowanego w obudowie 4 i przewodnika 1 odprowadzającego sygnał potencjałowy. Elektroda na fig. 3 posiada membranę 3, oraz wewnętrzną elektrodę odniesienia 5 np. typu Ag/AgCl zanurzoną w wewnętrznym elektrolicie 6.

Elektroda jonoselektywna według wynalazku funkcjonuje w oparciu o zjawisko wymiany jonowej przebiegającej na granicy faz lokalnych centrów mikrokryształicznych warstewki Ag_2S i roztworu z zawartością jonów siarczkowych lub srebrowych. Defekty sieci mikrokryształicznej wytworzonego siarczku srebrowego są transportowane w głąb membrany w wyniku przeskoaku ruchliwego jonu Ag^+ pomiędzy węzłami sieci. Niewielka grubość warstewki Ag_2S wynosząca kilka mikrometrów, oraz znaczne rozwinięcie powierzchni odbioru jej potencjału przez pył srebra w inertnym środowisku nawet o znacznej stałej dielektrycznej są przyczyną niewielkich oporności wewnętrznych elektrody, rzędu kilkuset Ohmów.

W nośnikach o wysokim oporze dyfuzyjnym, zewnętrzna powierzchnia powstałej membrany podlega usunięciu w celu odsłonięcia metalicznego srebra na przykład przez oszlifowanie. Zewnętrzną powierzchnię poddaje się aktywacji przez utworzenie lokalnie cienkiej warstewki siarczku srebra w kontakcie z roztworem siarczków. Operacja ta może być pominięta ze względu na możliwość aktywacji w kontakcie z badanym roztworem, jeśli niewielki ubytek jonów siarczkowych na wytworzenie Ag_2S nie spowoduje istotnych zmian stężenia roztworu. Odbiór zmian potencjału membrany przeprowadzany jest za pomocą przewodników metalicznych i elektrolitycznych jak również z wykorzystaniem wewnętrznej elektrody odniesienia.

Formowanie membrany przeprowadza się sposobami właściwymi dla składników inertnych stanowiących nośniki konstrukcyjne np. przez wtrysk, prasowanie, polimeryzację, polikondensację blokową, odlew itp. dogodnymi dla wieloseryjnej produkcji.

Elektrode według wynalazku charakteryzują następujące przykłady:

Przykład I. Elektrodę jonoselektywną z membraną Ag-/ Ag_2S , otrzymaną przez utwardzenie mieszaniny żywicy

epoksydowej z utwardzaczem i pyłem srebra o średnicy ziaren około 1 μm w stosunku wagowym 1:2. Przygotowana membrana posiada po aktywacji oporność wewnętrzną około 2—6 k Ω . Elektroda z bezpośrednim odbiorem potencjału wykazuje zależność potencjału od aktywności jonów według równania Nernsta w stosunku do jonów siarczkowych w zakresie 10^0 — 10^{-6} mola/ dm^3 i jonów srebrowych 10^{-1} — 10^{-7} mola/ dm^3 przy szerokim interwale potencjału —576 mV dla 0,1 M AgNO_3 , do około 918 mV dla 2 M Na_2S wobec kalomelowej elektrody odniesienia. Wyróżnia się również wysoką selektywnością, trwałością i odpornością na działanie czynników chemicznych oraz możliwością wielokrotnego, mechanicznego odtwarzania.

Przykład II. Elektrodę jonoselektywną z membraną Ag-/ Ag_2S otrzymano w wyniku utwardzenia mieszaniny kauczuku silikonowego z utwardzaczem i pyłem srebra o średnicy ziaren około 1 μm , w stosunku wagowym 1:1. Membrana łatwo aktywuje się bez dodatkowej obróbki po formowaniu przez kontakt z 1 M roztworami siarczków. Wykonana elektroda jonoselektywna z wewnętrzną elektrodą odniesienia i membraną według opisu wykazuje zależności potencjału od stężenia zgodnie z równaniem Nernsta w zakresie stężeń 10^0 do 10^{-6} mola $\text{S}^{2-}/\text{dm}^3$ i 10^{-1} do 10^{-7} mola Ag^+/dm^3 .

Przykład III. Elektroda jonoselektywna z membraną Ag-/ Ag_2S jest otrzymana w procesie prasowania pod ciśnieniem około 10^5 N/ m^2 z mieszaniny grafitu i pyłu srebra w stosunku wagowym 1:4. Po aktywacji elektroda jonoselektywna wykazuje szczególnie niską oporność wewnętrzną oraz szeroki zakres pomiarowy w stosunku do jonów siarczkowych i srebrowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektroda jonoselektywna do oznaczania jonów siarczkowych i srebrowych z membraną typu Ag-/ Ag_2S , **znamienna tym**, że membranę (3) stanowi mieszanina pyłu srebra i składników inertnych, korzystnie tworzyw sztucznych, ceramicznych, grafitu, substancji o właściwościach wiążących, aktywowana przez chemiczne wytworzenie zewnętrznej warstewki siarczku srebra.

2. Elektroda według zastrz. 1, **znamienna tym**, że pył srebra zawarty w membranie jest rozdrobniony do średnicy ziaren od 0,1 do 10 μm .

3. Elektroda według zastrz. 1 albo 2, **znamienna tym**, że membrana (3) składa się z mieszaniny pyłu srebra w ilości 10—75% wagowych i żywicy epoksydowej odpowiednio w ilości 90 do 25% wagowych.

4. Elektroda według zastrz. 1 albo 2, **znamienna tym**, że membrana (3) składa się z mieszaniny pyłu srebra w ilości 15 do 80% wagowych i kauczuku silikonowego odpowiednio w ilości 85—20% wagowych.

5. Elektroda według zastrz. 1 albo 2, **znamienna tym**, że membrana (3) w formie wypraski składa się z mieszaniny pyłu srebra od 10 do 95% wagowych i grafitu odpowiednio od 5—90% wagowych.

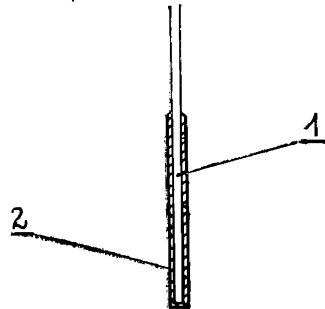


Fig. 1.

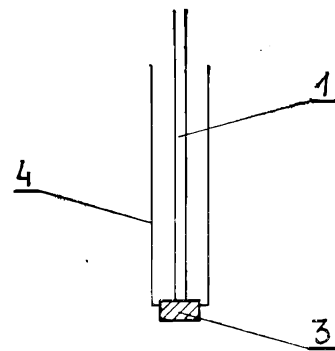


Fig. 2.

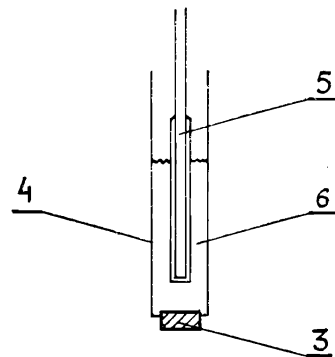


Fig. 3.