



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) 264046

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 27/30

(21) PV 2369-86
(22) Přihlášeno 03 04 86
(30) Právo přednosti od 01 04 85 DD
WP G 01 N/274 658

(40) Zveřejněno 16 05 88
(45) Vydáno 17.10.90
(89) 235 919, 01 04 85, DD

(75)
Autor vynálezu

POLLAKOWSKI GOETZ, BERLIN,
GRÜSSNER THEODOR, POTSDAM,
DITTRICH KLAUS, BERLIN, (DD)

Srovnávací elektroda

(54)

(57) Řešení se týká srovnávací elektrody, skládající se z kovového stříbra nebo ze stříbra, pokrytého sulfidem stříbrným, ponořeného do vodního roztoku, nasyceného těžko rozpustným sulfidem stříbrným a určeného pro měření v prostředích, obsahujících odděleně nebo ve směsi redukční činidla, komplexotvorné látky, ionty sulfidu a ionty halogenidů. Účelem řešení je zvýšení stability srovnávací elektrody tak, že při nepřetržitém provozu v prostředí tohoto druhu zůstává její potenciál konstantní. Úlohou řešení je nezávislost na látkách aktivity iontů stříbra, difundujících do elektrody, přítomných v elektrodě a určujících stálost potenciálu. Za tím účelem je vodní roztok nasycen sulfidem stříbrným a další látkou, uvolňující ionty stříbra, přičemž obě látky vytvářejí sedlinu. Jako látky, uvolňující ionty sulfidu se používají těžko rozpustný sulfid kovu nebo organické sloučeniny síry.

Электрод сравнения

Область применения изобретения

Предлагаемое изобретение относится к электроду сравнения, состоящему из металлического серебра либо из серебра, покрытого сульфидом серебра, которое погружают в водный раствор, насыщенный трудно растворимой солью серебра и предназначенному для измерений в средах, содержащих восстановительные вещества, комплексообразователи, ионы сульфида и ионы галогенидов порознь или в смеси.

Характеристика известных технических решений

С целью наблюдения, контроля и регулирования многих химических процессов употребляют потенциометрические методы, при которых измеряют разность между потенциалами одного для соответственного процесса пригодного индикаторного электрода и электрода сравнения.

И при процессах электролиза часто измеряют потенциал электролитического осаждения между катодом, соответственно анодом и электродом сравнения, также и для регулирования электролизного тока в зависимости от концентрации определенного компонента раствора.

В соответствии с целью измерения, в качестве индикаторного электрода применяют металлические электроды, стеклянные электроды и ионосенситивные электроды, так называемые сенситроды.

Для измерения концентрации ионов серебра известна электродная компонента, состоящая из смеси металла и соли этого металла и порождающая при погружении в солевой раствор электродвижущую силу. Эта смесь спрессована в основном непористую интегральную массу, причем металлом и солью металла могут быть серебро и сульфид серебра (DE-AS 1 423 371). Однако такой индикаторный электрод предназначен именно для измерения изменяющейся концентрации ионов серебра в серебросодержащих растворах, а не для применения в качестве электрода сравнения.

На практике употребляют в качестве электродов сравнения обычные, удобные в применении каломельные либо серебро/сульфид серебряные электроды ("Ис-

следования технических устройств для извлечения серебра из фотографических фиксажных растворов" / К. Диттрих; Т.Грюснер - журнал "Бильд унд тон" - Лейпциг 34 (1981) 3 - стр. 75).

Электроды сравнения отличаются константным потенциалом. Они отделены от измеряемого раствора диафрагмой, которая в идеальном случае пропускает только заряды, а не частицы. Однако на практике диафрагмы пропускают также частицы.

В качестве электродов сравнения применяемые каломельные или серебро/сульфид серебрянные электроды состоят из металлического электрода (ртуть либо серебро) и насыщенного раствора с осадком из трудно растворимой соли соответственно металла (каломель либо хлорид серебра). Так как активность ионов металла в насыщенном растворе соли этого металла от активности аниона зависит, то скачок электродного потенциала определяется вторично от активности аниона. Если в электрод диффундируют вещества, влияющие на равновесие между металлом и его ионом, то изменяется потенциал электрода сравнения и измеренная между индикаторным и сравнительным электродами разность потенциалов зависит уже не только от изменений процесса, за которыми должен был следить первоначально индикаторный электрод. Применением подходящих диафрагм, фритт и электролитических сифонов пытаются уменьшить диффузию мешающих веществ в электроде, хотя и ее полное предотвращение не достигается. Диффузия мешающих веществ, прежде всего при непрерывных измерениях, приводит к ползучему изменению потенциала электрода сравнения и этим к его непригодности.

Обычные электроды сравнения становятся непригодными прежде всего из-за восстановительных веществ, комплексообразователи, ионов сульфида и ионов галогенидов.

Так например, электроды сравнения применяются в автоматизированных электролизных устройствах, служащих для регенерации серебра из отработанных фотографических фиксажных растворов и для освежения этих растворов с целью их нового применения. Эти электроды сравнения, при помощи которых регулируют электролизный ток в зависимости от актуальной концентрации серебра, разрушаются при непрерывной производственной эксплуатации в течение от одного до четырех месяцев. Причиной разрушения являются содержащиеся в фиксажном растворе (например, тиосульфатные, серебрянные и серебротиосульфатные комплексные ионы), обогащающиеся (например, ионы бромиды и иодида и фотографические стабилизаторы) и при разрушении образующиеся (например, сероводород и ионы сульфида) вещества. Первоначальный потенциал электродов сравнения изменяется вследствие большого количества возможных реакций и реакционных продуктов в течение короткого времени таким образом, что точное измерение, соответственно регулировка, невозможно.

Цель изобретения

Целью изобретения является разработка электродов сравнения, предназначенных для измерений в средах, содержащих восстановительные вещества, комплексообразовательные соединения, ионы сульфида и ионы галогенидов, которые остаются резистивными в течение продолжительного времени и при непрерывной эксплуатации в такого рода химических процессных растворах поддерживают константный потенциал.

Сущность изобретения

Задачей изобретения является разработка электрода сравнения для измерений в средах, содержащих порознь или в смеси восстановительные вещества,

комплексобразовательные соединения, ионы сульфида и ионы галогенидов, при котором диффундирующие из измеряемого раствора в электрод вещества не мешают активности ионов серебра, наличной в электроде сравнения и определяющей стабильность потенциала.

В соответствии с изобретением, решение задачи состоит в том, что в электродах сравнения, состоящих из металлического серебра либо из сульфидом серебра покрытого серебра, погруженного в насыщенный трудно растворимой солью серебра водный раствор, солью серебра является сульфид серебра, а водный раствор дополнительно насыщен веществом, отдающим ионы сульфида таким образом, что оба вещества образуют осадок. Веществом, отдающим ионы сульфида является преимущественно трудно растворимый сульфид металла, имеющий больший продукт растворимости по сравнению с сульфидом серебра, как-то сульфид цинка либо сульфид марганца (II). Применяются могут также органические соединения серы, в частности тиомочевина.

Измерения потенциальных разностей и потенциалов выделения в содержащих восстановительные вещества, комплексобразователи, ионы галогенидов и ионы сульфида растворах для определения концентрации, контроля и регулирования становятся возможными при применении этих соответствующих изобретению электродов сравнения, которые также при непрерывной эксплуатации поддерживают постоянный потенциал и которые не разрушаются диффундированием веществ, содержащихся в растворе.

Было установлено, что названные компоненты процессных растворов, так например, компоненты отработанных фиксажных растворов, не оказывают мешающего влияния на электроды, активность иона металла которых определяется активностью сульфида.

Активность ионов серебра в электроде сравнения определяется вторично концентрацией сульфидных ионов труднорастворимого сульфида серебра. Отдающее ионы сульфида вещество обеспечивает осаждение в виде сульфида серебра диффундирующих в электроде из измеряемого, например, из фиксажного раствора ионов серебра, которые не влияют таким образом на потенциал. Другие содержащиеся в измеряемом растворе и реагирующие с ионами серебра вещества не оказывают мешающего влияния на такого рода электрод, так как сульфид серебра является самым трудно растворимым соединением серебра и так определяемая ионами сульфида активность ионов серебра в электроде сравнения не поддается их влиянию.

Примеры выполнения

Изобретение более подробно объяснено следующими примерами выполнения. Приведенные примеры относятся к электродам сравнения, которые можно применить при регулируемом в зависимости от концентрации ионов серебра электролите отработанных фиксажных растворов, хотя этим и не ограничиваются возможности их приложения.

Пример 1.

Серебрянная проволока или серебрянная проволока, покрытая сульфидом серебра погружена в водный раствор, насыщенный сульфидом серебра, сульфидом цинка и тиосульфатом натрия и содержащий эти вещества в виде осадка. Электродлитическая связь с измеряемым раствором осуществлена посредством электродлитического сифона, заполненного насыщенным раствором тиосульфата натрия и содержащим осадок тиосульфата натрия. Такой электрод сравнения можно применять для измерений в отработанных фиксажных растворах и он имеет гораздо продолжительный срок службы по сравнению с обычными электродами сравнения.

Трудно растворимый сульфид цинка в электроде служит для отдачи ионов сульфида, которые связывают диффундирующие в электрод ионы серебра. Применение тиосульфата в сифоне не является определяющим для функции электрода. Применение тиосульфата обусловлено его содержанием в фотографических фиксажных растворах; для других целей можно использовать также другие электролиты, например, хлорид калия либо нитрат калия.

Пример 2.

Серебрянная проволока либо серебрянная проволока, покрытая сульфидом серебра погружена в водный раствор, насыщенный сульфидом серебра, сульфидом цинка и хлоридом калия и содержащий эти вещества в виде осадка. Электролитическая связь с измеряемым раствором осуществлена посредством электролитического сифона, заполненного насыщенным раствором хлорида калия и содержащим осадок хлорида калия.

Пример 3.

Серебрянная проволока либо серебрянная проволока, покрытая сульфидом серебра погружена в щелочный водный раствор, насыщенный сульфидом серебра, тиомочевинной и сульфатом натрия и содержащий эти вещества в виде осадка. В этом электроде для отдачи ионов сульфида в щелочной среде служит тиомочевина.

Пример 4.

В качестве соединения, отдающего ионы сульфида, вместо сульфида цинка, названного в примере 1, применен сульфид марганца.

Формула изобретения

1. Электрод сравнения, предназначен для измерений в средах, содержащих порознь или в смеси восстановительные вещества, комплексообразователи, ионы сульфида и ионы галогенидов и состоящий из металлического серебра, либо, из сульфидом серебра покрытого серебра, погруженного в водный раствор, насыщенный трудно растворимым сульфидом серебра отличающийся тем, что водный раствор дополнительно насыщен веществом, отдающим ионы сульфида.
2. Электрод сравнения по пункту 1., отличающийся тем, что веществом отдающим ионы сульфида является трудно растворимый сульфид металла, дающий больший продукт растворимости по сравнению с сульфидом серебра.
3. Электрод сравнения по пункту 2., отличающийся тем, что трудно растворимым сульфидом металла, отдающим ионы сульфида, является сульфид цинка, либо, сульфид марганца (II).
4. Электрод сравнения по пункту 1., отличающийся тем, что веществом, отдающим ионы сульфида является органическое соединение серы.
5. Электрод сравнения по пункту 4., отличающийся тем, что органическим соединением серы для отдачи ионов сульфида является тиомочевина.

Резюме

Изобретение относится к электроду сравнения, состоящему из металлического серебра либо из сульфидом серебра покрытого серебра, погруженного в вод-

ный раствор, насыщенный трудно растворимой солью серебра и предназначенному для измерений в средах, содержащих порознь или в смеси восстановительные вещества, комплексообразователи, ионы сульфида и ионы галогенидов. Цель изобретения - повышение устойчивости электрода сравнения таким образом, что при непрерывной эксплуатации в средах такого рода его потенциал остается константным. Задача изобретения - независимость от диффундирующих в электрод веществ активности ионов серебра, наличной в электроде и определяющей постоянство потенциала. С этой целью водный раствор так насыщен сульфидом серебра и дополнительно веществом, отдающим ионы сульфида, что оба вещества образуют осадок. В качестве вещества, отдающего ионы сульфида применяют трудно растворимый сульфид металла либо органические соединения серы.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Ведомством по делам изобретений и патентов ГДР.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Srovnávací elektroda pro měření v prostředích, obsahujících odděleně nebo ve směsi redukční činidla, komplexotvorné látky, ionty sulfidu a ionty halogenidů a skládající se z kovového stříbra nebo ze stříbra, pokrytého sulfidem stříbrným, ponořeného do vodního roztoku, nasyceného těžko rozpustným sulfidem stříbrným, vyznačující se tím, že vodní roztok je nasycen látkou, uvolňující ionty sulfidu.
2. Srovnávací elektroda podle bodu 1, vyznačující se tím, že látkou uvolňující ionty sulfidu je těžko rozpustný sulfid kovu, s velkým produktem rozpustnosti ve srovnání se sulfidem stříbrným.
3. Srovnávací elektroda podle bodu 2, vyznačující se tím, že těžko rozpustným sulfidem kovu, uvolňujícím ionty sulfidu je sulfid zinečnatý nebo sulfid manganatý.
4. Srovnávací elektroda podle bodu 1, vyznačující se tím, že látkou uvolňující ionty sulfidu je organická sloučenina síry.
5. Srovnávací elektroda podle bodu 4, vyznačující se tím, že organickou sloučeninu síry uvolňující ionty sulfidu je thiomocovina.