

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 128 267

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 04 01 /P. 223159/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 10 02

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ G01N 27/26

Twórcy wynalazku: Stefan Waszak, Olgierd Łopot

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa /Polska/

SPOSÓB CIĄGŁEGO AUTOMATYCZNEGO OZNACZANIA CHLORU W GAZOWYM FOSGENIE ORAZ ANALIZATOR DO CIĄGŁEGO AUTOMATYCZNEGO OZNACZANIA CHLORU W GAZOWYM FOSGENIE

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągłego automatycznego oznaczania chloru w gazowym fosgenie, opierający się na zasadzie redukcji chloru w ogniwie galwanicznym i z uzyskanego natężenia prądu ogniwa określania stężenia chloru w badanym gazie. Przedmiotem wynalazku jest również automatyczny analizator do stosowania tego sposobu.

W polskim opisie patentowym nr 50 961 opisany jest sposób oznaczania chloru zawartego w gazach przy pomocy ogniwa galwanicznego. Ogniwo składa się z cylindrycznego naczynka szklanego, w którym umieszczone są dwie elektrody. W dolnej części cylindra znajduje się elektroda z metalu szlachetniejszego od srebra, zwykle złota a nad nią umieszczona jest elektroda srebrowa. Obie elektrody zanurzone są w elektrolicie stanowiącym roztwór chlorku potasowego w rozcieńczonym kwasie solnym. Elektrolit krąży w obiegu zamkniętym, do którego w sposób ciągły wprowadzany jest z gazem nośnym chlor. Na elektrodzie złotej chlor redukuje się do jonów chlorkowych Cl^- elektronami dostarczonymi przez obwód zewnętrzny z elektrody srebrowej, która utlenia się do jonów Ag^+ . W ogniwie galwanicznym powstaje prąd, którego natężenie jest proporcjonalne do stężeń chloru w gazie badanym i jest rejestrowane w sposób ciągły na samopisie. Tego typu ogniwo przeznaczone jest do oznaczania małych ilości chloru, rzędu kilku do kilkudziesięciu ppm. Ogniwo przy dużych ilościach chloru po dłuższym okresie pracy stopniowo traci wydajność mimo ciągłej regeneracji elektrody srebrowej.

Znany jest również z polskiego opisu patentowego nr 109 457 sposób oznaczania wolnego i/lub związanego chloru w wodnych roztworach oraz automatyczny analizator do stosowania tego sposobu. Sposób ten polega na tym, że zawarty w badanym medium chlor wydyma się gazem nośnym, gaz wraz z rozpuszczonym chlorem dzieli się na dwa strumienie i z jednego

z nich usuwa się chlor. Następnie oba strumienie łączy się i wprowadza do obiegu elektrolitu ogniwa galwanicznego. W przypadku dużej zawartości chloru w gazie, strumień gazu nośnego przed wprowadzeniem do ogniwa galwanicznego, dzieli się wielokrotnie, usuwając z jednego strumienia chlor. Głównym elementem części elektrochemicznej jest ogniwo, zawierające elektrodę srebrną i elektrodę z metalu szlachetniejszego od srebra. Elektrody te umieszczone są w oddzielnych naczyniach cylindrycznych, wypełnionych nasyconym roztworem chlorku sodowego w 0,01 n kwasie solnym z dodatkiem bromku sodowego. Wadą tej metody jest skomplikowanie aparatury i czynności poprzez wielokrotne dzielenie strumienia gazu nośnego wraz z rozpuszczonym w nim chlorem, w przypadku dużej zawartości chloru w badanym roztworze.

Dotychczasowe znane rozwiązania nie pozwalają na oznaczanie chloru w fosgenie, nie będącym gazem obojętnym. Również badanie gazów o wysokiej zawartości chloru, rzędu 1000 ppm powodowało do tej pory poważne utrudnienia w budowie analizatorów oraz konieczność skomplikowanych operacji dzielenia gazu na strumienie i usuwania z nich chloru.

Konstrukcja dotychczas stosowanych elektrod srebrnych wykonanych najczęściej w postaci spirali z drutu zwiniętej pojedynczo lub podwójnie albo spirali z paska cienkiej blachy srebrnej, ze względu na małą powierzchnię nie pozwala na uzyskiwanie wyraźnej, łatwej do obserwacji granicy między jasną nieutlenioną a ciemną, utlenioną powierzchnią elektrody. Również dotychczas stosowane jako elektrolit bardzo rozcieńczone wodne roztwory kwasów nie mogą być stosowane, ponieważ w tym środowisku fosgen ulega hydrolizie i produkty jego hydrolizy uniemożliwiają prawidłową kontrolę prowadzenia oznaczeń.

Usuwanie chloru z gazu nośnego w celu wzorcowania aparatu prowadzono dotychczas pochłaniając chlor w kolumnie wypełnionej węglem aktywnym. Takie wypełnienie nie może być użyte w przypadku oznaczania chloru w fosgenie, gdyż fosgen jest pochłaniany na węglu aktywnym razem z chlorem.

Sposób i urządzenie według wynalazku pozwalają w sposób prosty na oznaczanie znacznych ilości chloru w nieobojętnym gazie, jakim jest fosgen. Sposób według wynalazku, w którym fosgen z rozpuszczonym w nim chlorem kieruje się do zamkniętego obiegu elektrolitu ogniwa galwanicznego, a wzorcowanie analizatora i okresowe kontrolowanie prawidłowości jego pracy uzyskuje się przepuszczając przez ogniwo gaz wzorcowy otrzymany przez przepuszczenie badanego gazu przez kolumnę z wypełnieniem, charakteryzuje się tym, że jako elektrolit zastosuje się stężony wodny roztwór kwasu solnego z dodatkiem bromku sodowego i ewentualnie chlorku sodowego przy okresowym uzupełnianiu wody z dodatkiem bromku sodowego a jako wypełnienie kolumny pochłaniające chlor, a nie pochłaniające fosgen, zastosuje się rozdrobniony metaliczny antymon.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że przez zastosowanie wypełnienia kolumny składającego się z metalicznego antymonu badany gaz po przejściu przez kolumnę całkowicie pozbawia się chloru, a zastosowanie wybranego elektrolitu pozwala uzyskać rozpuszczenie w nim tylko chloru, natomiast fosgen nie ulega hydrolizie.

Analizator do stosowania sposobu według wynalazku, składający się z części wstępnej przygotowującej próbkę do analizy, części elektrochemicznej zawierającej ogniwo z elektrodą srebrną i elektrodę z metalu szlachetniejszego od srebra, najkorzystniej złotą oraz części elektrycznej charakteryzuje się tym, że w części elektrochemicznej zawiera elektrodę srebrną w postaci gęstej siatki srebrnej ściśle zwiniętej w rolkę, w części elektrycznej zawiera umieszczony w osłonie układ do śledzenia poziomu zaciemnienia powierzchni elektrody srebrnej, zawierający fototranzystor oraz żarówkę oświetlającą a w części wstępnej zawiera układ składający się z kolumny do pochłaniania chloru z fosgenem, łapacza kropeł oraz elektrolizera do wytwarzania określonych ilości chloru. Elektrolizer jest zasilany stabilizowanym prądem stałym i włączany jest okresowo w celu sprawdzenia prawidłowości wskazań aparatu oraz służy do jego wzorcowania.

Zastosowanie zwiniętej siatki srebrnej jako elektrody pozwala na znaczne zwiększenie powierzchni elektrody, dzięki czemu można oznaczać zawartość chloru w fosgenie rzędu

nawet 1000 ppm. Takie ukształtowanie elektrody powoduje powstawanie wyraźnej, łatwej do obserwacji granicy między jasną a ciemną, utlenioną do AgCl powierzchnią elektrody srebrowej. Dzięki zastosowaniu układu śledzącego przesuwanie się zaciemnienia powierzchni elektrody możliwa jest automatyczna kontrola redukcji elektrody srebrowej poprzez włączenie i w sposób automatyczny regulowanie prądu regeneracji od momentu osiągnięcia odpowiedniego poziomu zaciemnienia. Prąd regeneracji uzyskuje się przez wbudowanie w części elektrochemicznej w ogniwo pomocniczej elektrody platynowej, która wraz z elektrodą srebrową i dodatkowym źródłem prądu stałego pozwala na regenerację utleniającą się elektrody srebrowej bez przerywania pracy ogniwa i bez wpływu na wynik oznaczania.

W porównaniu do dotychczasowych rozwiązań analizator według wynalazku pozwala na oznaczanie chloru w gazie nieobojętym jakim jest fosgen, w ilościach rzędu nawet 1000 ppm bez konieczności przeprowadzania skomplikowanych operacji dzielenia strumieni i usuwania z nich chloru. Zastosowanie elektrody w kształcie gęstej siatki srebrnej, zwiniętej ściśle w rolkę znacznie zwiększa powierzchnię elektrody i powoduje powstawanie bardzo ostrej granicy między jasną a ciemną, utlenioną powierzchnią elektrody. Powstawanie ostrej, łatwej do obserwacji granicy jest bardzo istotne przy dużych zawartościach chloru w fosgenie i szybko postępującym procesie utleniania elektrody.

Analizator według wynalazku przedstawiony jest w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia układ części wstępnej i elektrochemicznej analizatora.

Fosgen wraz z chlorem przez tuleję "wlot gazu" i przez wyrównywacze ciśnienia 1 i 2, napełnione wodnym roztworem 6 n kwasu solnego z dodatkiem $ZnCl_2$, zaopatrzone w kurek 25, doprowadzany jest do zaworu 3 ustawionego w pozycji "pomiar" a następnie do rurki absorpcyjnej 4, w której styka się z elektrolitem dopływającym z ogniwa galwanicznego 5. Jako elektrolit zastosowano 6 n kwas solny z dodatkiem bromku i chlorku sodowego. W elektrolicie rozpuszcza się zawarty w fosgenie chlor. Po absorpcji elektrolit wraz z rozpuszczonym w nim chlorem kierowany jest do separatora 6, w którym następuje rozdzielenie gazu od cieczy i następnie z separatora 6 spływa do ogniwa. Przy spływie roztworu do ogniwa znajduje się rurka odpowietrzająca 11 zaopatrzona w kurek 12, przy pomocy którego należy co pewien czas usunąć zbierające się pęcherze gazu. Ogniwo galwaniczne 5 składa się z elektrody złotej 13, na której chlor redukuje się do jonów chlorkowych i elektrody srebrowej 14 wykonanej z gęstej siatki srebrnej ściśle zwiniętej w rolkę, która utlenia się do chlorku srebrowego. Z natężenia powstałego w ogniwie prądu odczytuje się na skali rejestratora stężenie chloru w fosgenie.

Badany gaz opuszcza ogniwo przez naczynko 8, łapacz kropeł 9, przepływomierz 10 i następnie przez tulejkę "wylot gazu" kierowany jest do zniszczenia lub zwracany do instalacji. Przepływomierz 10 zaopatrzony jest w wyskalowaną na żądany przepływ gazu kapilarę 16 oraz tłumiącą kapilarę 17 i służy do kontroli przepływu gazu przez analizator.

W przypadku wzorcowania aparatu pozbawia się fosgen całkowicie chloru, przez ustawienie zaworu 3 w położenie "wzorcowanie". Wówczas gaz dopływa do rurki absorpcyjnej 4 przez kolumnę 18 wypełnioną rozdrobnionym metalicznym antymonem, służącą do usuwania z fosgenu chloru. Otrzymany w ten sposób tzw. gaz zerowy przez łapacz kropeł 19 dopływa do elektrolizera 20, zaopatrzonego w dwie małe elektrody platynowe i napełnionego 6 n wodnym roztworem kwasu solnego. Elektrolizer służy do dozowania do gazu zerowego różnych, ale ściśle określonych ilości chloru. Mieszaniny te służą do wzorcowania analizatora i do sprawdzania prawidłowości jego pracy w dowolnym czasie.

Analizator zawiera w części elektrochemicznej również układ, który pozwala na regenerację elektrody srebrowej 14 w sposób ciągły bez przerywania pracy analizatora. W tym celu łączy się dodatkową elektrodę platynową 15 umieszczoną w naczynku 8 z dodatnim biegunem a elektrodę srebrową 14 z ujemnym biegunem źródła prądu stałego. Automatycznie kontrolowaną redukcję elektrody prowadzi się dzięki zastosowaniu układu śledzącego przesuwanie się zaciemnienia za pomocą żarówki oświetlającej 21 i fototranzystora 22 włączającego i w sposób automatyczny regulującego prąd regeneracji od momentu osiągnięcia

przez zaciemnienie odpowiedniego poziomu. Żarówka 21 i fototranzystor 22 umieszczone są w osłonie 23 nasuniętej na ogniwo 5.

Powodowane parowaniem straty wody w roztworze elektrolitu oraz straty zużywanego przy regeneracji bromku sodowego uzupełniane są ze zbiornika 7, przy pomocy kurka 24. Wszystkie zawory oraz kurki zostały wykonane z teflonu, będącego materiałem odpornym na działanie fosgeny.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób ciągłego automatycznego oznaczania chloru w gazowym fosgenie przez kontakt fosgeny zawierającego chlor z krążącym w obiegu zamkniętym elektrolitem ogniwa galwanicznego, w którym chlor redukuje się na elektrodzie złotej elektronami dostarczonymi z elektrody srebrowej poprzez zewnętrzny obwód ogniwa a z uzyskanego natężenia prądu określa się stężenie oznaczanego składnika w fosgenie z równoczesną automatyczną regeneracją elektrody srebrowej oraz wzorcowaniem analizatora, z n a m i e n n y t y m, że jako elektrolit ogniwa stosuje się stężony wodny roztwór kwasu solnego z dodatkiem bromku sodowego i ewentualnie chlorku sodowego przy okresowym uzupełnianiu wody z dodatkiem bromku sodowego, a jako wypełnienie pochłaniające chlor z fosgeny stosuje się rozdrobniony metaliczny antymon.

2. Analizator do ciągłego automatycznego oznaczania chloru w gazowym fosgenie, składający się z części wstępnej, elektrochemicznej i elektrycznej, przy czym w części elektrochemicznej ogniwo do oznaczania chloru w fosgenie zawiera elektrodę srebrową oraz elektrodę z metalu szlachetniejszego od srebra, najkorzystniej złotą, z n a m i e n n y t y m, że w części elektrochemicznej zawiera elektrodę srebrową /14/ w postaci gęstej siatki srebrowej zwiniętej w rolkę, w części elektrycznej zawiera układ do śledzenia poziomu zaciemnienia elektrody /14/, który składa się z fototranzystora /22/ i żarówki oświetlającej /21/ umieszczonych w osłonie /23/ a w części wstępnej zawiera układ do wzorcowania i kontroli pomiaru składający się z kolumny /18/, łapacza kropel /19/ i elektrolizera /20/.

