

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

100686

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.02.76 (P. 187211)

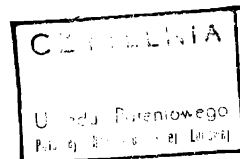
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.09.77

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1979

Int. Cl³.

G01N 27/30



Twórcy wynalazku: Ireneusz Janczarski, Eugeniusz Lubaszka, Andrzej Mazur

Uprawniony z patentu: Akademia Medyczna,
Warszawa (Polska)

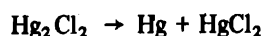
Elektroda odniesienia do oznaczania wartości potencjałów elektrochemicznych w warunkach zmiennych ciśnień i temperatur

Przedmiotem wynalazku jest elektroda odniesienia służąca do oznaczania wartości potencjałów elektrochemicznych w warunkach zmiennych ciśnień i temperatur.

Elektrody odniesienia, charakteryzujące się stałym potencjałem w zmiennych warunkach temperatur, ciśnień i składu chemicznego badanego medium, umożliwiają właściwe charakteryzowanie, kontrolowanie i sterowanie przebiegiem procesów chemicznych w skali laboratoryjnej i przemysłowej. Elektrody te są także wykorzystywane w elektrochemicznych układach analitycznych do śledzenia jakościowych i ilościowych zmian składu chemicznego środowiska ciekłego i gazowego oraz kontroli składu tych środowisk.

Znane są już elektrody odniesienia w postaci elektrod drugiego rodzaju: metal – trudno rozpuszczalna sól metalu – wodny roztwór o wspólnym anionie. Te znane elektrody odniesienia wypełnione są wodnym roztworem soli. Nie wytrzymują one ostrych zmian warunków pomiarów np. przy kontroli procesów chemicznych w reaktorach, głównie dlatego, że rozpuszczalność soli w dużym stopniu zależy od temperatury i ciśnienia; np. rozpuszczalność stosowanego w znanych elektrodach chlorku potasowego w 0°C wynosi 27,6 g w 100 g wody i odpowiednio w 50°C – 42,6 g, zaś w 100°C – 56,6 g. Dodatkowe przyczyny wpływające na błędy pomiaru polegają na tym, że np. w znanej elektrodzie odniesienia chlorko-srebrowej w zależności od warunków pomiarowych na granicy srebro-chlorek srebrowy mogą powstawać rozpuszczalne kompleksy AgCl_2 powodujące niepożądane trwałe zmiany na elektrochemicznie czynnej powierzchni srebra. Ze zmianami temperatury może również następować częściowe usuwanie chlorku srebra z powierzchni srebra.

W znanej kalomelowej elektrodzie odniesienia: rtęć–chlorek rtęciawy–wodny roztwór chlorku potasu, w temperaturze powyżej 80°C zachodzi zjawisko dysproporcjonowania kalomelu według równania:



co znacznie zwiększa możliwości błędów. W zmiennych warunkach ciśnienia i temperatury może także ulec uszkodzeniu kapilara zapewniająca przewodnictwo jonowe i równocześnie oddzielająca wnętrze elektrody od

badanego medium. Stwarza to niebezpieczeństwo wycieku i zmiany stężenia wodnego roztworu elektrolitu w elektrodzie odniesienia.

Wynalazek ma na celu wyeliminowanie tych niedogodności i skonstruowanie elektrody odniesienia, która byłaby odporna na zmiany temperatury i ciśnienia oraz dawała powtarzalne wyniki w badanych mediach o różnym składzie chemicznym.

Zgodnie z wytyczonym celem w elektrodzie odniesienia według wynalazku zamiast wodnego roztworu elektrolitu zastosowano stały dokładnie rozdrobniony amfoteryczny jonowymieniacz zawieszony w nasyconym roztworze chlorku potasu. Wspomniany jonowymieniacz stanowi stechiometryczna mieszanina kationitu i anionitu. Ponadto czynną elektrochemicznie część elektrody odniesienia oddziela od środowiska pomiarowego warstwa azbestu.

Opisany amfolit, stanowiący rozdrobnioną fazę elektrody proszkowej, posiada silnie rozwiniętą powierzchnię międzyfazową. Ilość wodnego roztworu elektrolitu wokół metalu elektrody odniesienia jest bardzo mała, co zapewnia jednakowe stężenie aktywnych jonów. W elektrodzie według wynalazku praktycznie niemożliwa jest zmiana stężenia elektrolitu. Stwierdzono, że charakteryzuje się ona stałymi wartościami potencjału niezależnie od zmian temperatury i ciśnienia.

Wynalazek jest dokładniej opisany na przykładach w związku z rysunkiem, na którym fig. 1 przedstawia przekrój podłużny kalomelowej elektrody odniesienia, a fig. 2 — taki sam przekrój chlorko-srebrowej elektrody odniesienia.

Elektroda kalomelowa ma w szklanej obudowie 1 warstwę 2 metalicznej rtęci osłoniętą od góry uszczelnieniem 3 wykonanym z żywicy epidianowej. Pod warstwą 2 rtęci znajduje się warstwa 4 kalomelu Hg_2Cl_2 , do którego sięga od góry wyprowadzająca platynowa elektroda 5. Pod warstwą 4 kalomelu, oddzielony przekładką 6 z celulozy, znajduje się amfolit 7 stanowiący stechiometryczną mieszaninę rozdrobnionych kationitu i anionitu zawieszoną w nasyconym roztworze chlorku potasu. W dolnej zaokrąglonej części obudowy 1 znajduje się kapilara 8 z wtopionym włóknem azbestowym.

Pokazana na fig. 2 rysunku elektroda chlorko-srebrowa ma podobną szklaną obudowę 9 wypełnioną amfolitem 10 stanowiącym stechiometryczną mieszaninę rozdrobnionych kationitu i anionitu zawieszoną w nasyconym roztworze chlorku potasu. Amfolit 10, w którym jest umieszczona wyprowadzająca srebrna elektroda 11, jest od góry osłonięty uszczelnieniem 12 wykonanym z żywicy epidianowej. W dolnej zaokrąglonej części obudowy 9 znajduje się kapilara 13 z wtopionym włóknem szklanym.

Zastrzeżenie patentowe

Elektroda odniesienia do oznaczania wartości potencjałów elektrochemicznych w warunkach zmiennych ciśnień i temperatur, zaopatrzona w szklaną obudowę z kapilarą na dolnym końcu, z n a m i e n n a t y m, że jest wypełniona amfolitem stanowiącym stechiometryczną mieszaninę dokładnie rozdrobnionych kationitu i anionitu zawieszonych w nasyconym roztworze chlorku potasu, który to amfolit jest fazą rozdrobnioną elektrody proszkowej.

