

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

76 761

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.07.1972 (P. 156841)

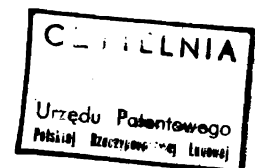
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1976

MKP G01n 27/26

Int. Cl.² G01N 27/26



Twórcy wynalazku: Jerzy Strojek, Zbigniew Uziel, Jerzy Żak, Romuald Chruściel
Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego,
Gliwice (Polska)

Elektrochemiczny sposób określania zawartości niektórych składników mieszanin gazowych i urządzenie do stosowania tego sposobu

Przedmiotem wynalazku jest elektrochemiczny sposób określania zawartości niektórych składników mieszanin gazowych, a także urządzenie do stosowania tego sposobu.

Wynalazek umożliwia określenie zawartości takich składników mieszanin gazowych, które wykazują własności redukujące lub utleniające i mogą reagować z wytworzonym w roztworze na drodze elektrolizy lub reakcji chemicznej odczynnikami.

Jeden ze znanych sposobów określania takich składników polega na tym, że analizowaną mieszaninę gazową wprowadza się do kolumny absorpcyjnej, w której określany składnik reaguje z wytworzonym uprzednio na drodze elektrolizy odczynnikiem, przy czym pęcherzyki gazu w kolumnie absorpcyjnej wywołują pewien niewielki ruch roztworu w urządzeniu.

Roztwór po reakcji oznaczanego składnika z odczynnikiem, przepływa wolno do wielkopowierzchniowej elektrody, która polaryzuje się odpowiednio do stężenia pozostałego odczynnika. Prąd płynący między tą elektrodą, a drugą elektrodą może być miarą stężenia odczynnika reagującego z określonym gazem, a w konsekwencji umożliwia określanie stężenia oznaczanego składnika.

Proces elektrochemicznej redukcji lub utleniania zachodzący na wielkopowierzchniowej elektrodzie jest w takich warunkach procesem powolnym i czułym na szereg zakłóceń takich jak: zatrucie elektrody pewnymi zanieczyszczeniami, zmiany temperatury, a także zakłócony jest przepływ prądu w obwodzie wytwarzania odczynnika.

Celem wynalazku jest eliminacja wpływu wyżej wymienionych zakłóceń, pozwalająca na rozszerzenie zakresu oznaczanych stężeń, a ponadto wielokrotne skrócenie czasu odpowiedzi urządzenia na zmianę stężenia określanego składnika, co pozwoli na szerokie jego stosowanie.

Sposób według wynalazku polega na wytwarzaniu odczynnika w roztworze na drodze reakcji chemicznej lub elektrolizy stałym i o określonej wartości prądem, zwanym prądem generacji, w obwodzie elektrody zwanej generującą i drugiej elektrody zwanej pomocniczą, następnie wymuszonym za pomocą specjalnej pompki, stałym przepływie roztworu z wytworzonym odczynnikiem do kolumny absorpcyjnej, skąd roztwór po reakcji przepły-

wa do elektrody zwanej pracującą, przy której jest intensywnie mieszany, a której potencjał utrzymywany jest na stałym, określonym poziomie za pomocą układu elektronicznego wraz z dodatkowymi elektrodami zwanymi porównawczą i zasilającą.

Proces prowadzony na elektrodzie pracującej w warunkach utrzymywania jej określonego i stałego potencjału, stałym przepływie roztworu, przy równoczesnym intensywnym mieszaniu roztworu i zachowaniu możliwie dużego stosunku powierzchni elektrody pracującej do objętości zajmowanej przez przepływający w jej otoczeniu roztwór, zapewnia niemal całkowite i szybkie przereagowanie pozostałego w roztworze odczynnika, przy czym prąd płynący w obwodzie elektrody pracującej i zasilającej jest w tych warunkach miarą stężenia doprowadzanego do elektrody pracującej odczynnika. Prąd ten zwany prądem wskaźnikowym, może być sumowany w obwodzie zewnętrznym z prądem generacji, w wyniku czego otrzymuje się różnicę między wartościami obu prądów, proporcjonalną do masy wprowadzonego do urządzenia określanego składnika gazowego.

Urządzenie według wynalazku składa się ze specjalnego naczynia 1, w którym umieszcza się elektrody generującą 2 i pomocniczą 3 podłączone do generatora prądowego 4, którym może być stabilizowane źródło napięcia z odpowiednio wysokim oporem włączonym w szereg. Następnym elementem naczynia jest kolumna absorpcyjna 5, w której wprowadzony gaz reaguje z przepływającym roztworem zawierającym wytworzony przez elektrolizę odczynnik, po czym gaz oddzielany jest od cieczy. Roztwór z kolumny absorpcyjnej 5 przepływa do przestrzeni 6 elektrody pracującej 7. Cylindryczna elektroda pracująca 7 znajduje się tu w szczelinie utworzonej przez ścianki przestrzeni 6 elektrody pracującej 7 i wirnik 8. Wirnik ten jest ułożyskowany i magnetycznie sprzężony z silnikiem napędzającym 9.

Stycznie do ściany przestrzeni 6 wyprowadzony jest kanał 10, którym roztwór wypływa do kolumny absorpcyjnej 5. W kanale 10 umieszczona jest elektroda generująca 2. Wirnik 8 spełnia tu równocześnie rolę mieszadła w przestrzeni 6 elektrody pracującej 7 i pompki odśrodkowej wywołującej cyrkulację roztworu w urządzeniu. Z przestrzenią 6 elektrody pracującej 7 połączona jest przez przepony 16 z elektrodą porównawczą 11 którą stanowić może dowolna elektroda o stałym potencjale oraz elektroda zasilająca 3. Elektroda zasilająca 3 może być równocześnie elektrodą pomocniczą w obwodzie wytwarzania odczynnika. Elektrody pracująca 7, porównawcza 11 i zasilająca 3 podłączone są do urządzenia elektronicznego 12, utrzymującego automatycznie stały potencjał elektrody pracującej 7. Opornik pomiarowy 13 w obwodzie elektrody 3 zasilającej lub pomocniczej, umożliwia pomiar spadku napięcia proporcjonalnego do różnicy prądów generacji i wskaźnikowego. Napięcie to może być wykorzystane do sterowania rejestratora 14.

P r z y k ł a d: Powietrze zawierające dwutlenek siarki w ilości $c = 2,50 \text{ g/Nm}^3$ wprowadzono do urządzenia utrzymując natężenie przepływu $V^x = 20 \text{ ml/min}$. Urządzenie napełniono buforowym roztworem jodku potasu o stężeniu 100 g/l , którego pH równe było 7,1. Elektroda pracująca wykonana z siatki platynowej umieszczona była w szczelinie, którą tworzyły wirnik o średnicy 30 mm i wewnętrzna ścianka przestrzeni elektrody pracującej o średnicy 35 mm. Jako elektrodę porównawczą zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową, a elektrodą zasilającą była elektroda jodosrebrowa.

Jod w roztworze wytwarzany był prądem I_g o stałym natężeniu równym 5 mA na elektrodzie generującej wykonanej z odcinka drutu platynowego długości 30 mm. Potencjał elektrody pracującej mierzony względem użytej elektrody porównawczej utrzymywany był przy pomocy potencjostatu na wartości -100 mV . W tych warunkach różnica prądu generacji I_g i wskaźnikowego I_w wynosiła 2,49 mA, co przy natężeniu przepływu gazu V^x pozwala wyznaczyć stężenie $c \text{ SO}_2$ ze wzoru:

$$c = k \cdot \frac{I_g - I_w}{V^x}$$

gdzie k — stała

Oznaczone w ten sposób SO_2 wynosiło $2,48 \text{ g/Nm}^3$.

Zmiana stężenia dwutlenku siarki w doprowadzonym gazie do wartości $3,50 \text{ g/Nm}^3$ spowodowała zmianę natężenia prądu wskaźnikowego do wartości 1,48 mA w ciągu 15 sek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektrochemiczny sposób określania zawartości niektórych składników mieszanin gazowych za pomocą reakcji określanego składnika gazowego z wytworzonym w roztworze na drodze elektrolizy lub reakcji chemicznej odczynnikiem, znamienny tym, że proces elektroredukcji lub elektroustlenienia odczynnika pozostałego w roztworze po reakcji tego odczynnika z gazem w kolumnie absorpcyjnej prowadzi się na elektrodzie, której

potencjał jest utrzymywany na stałej i określonej wartości za pomocą znanych urządzeń elektronicznych, w warunkach intensywnego mieszania i wymuszonego, stałego przepływu roztworu w przestrzeni przyelektrodowej.

2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że naczynko pomiarowe (1) zawiera elektrodę pracującą 7 o kształcie cylindrycznym umieszczoną w szczelinie utworzonej przez wirnik (8) sprzężony z silnikiem napędzającym i ściankę przestrzeni (6) elektrody pracującej 7 również kształtu cylindrycznego, z której wyprowadzony jest stycznie do obwodu kanał (10) połączony z kolumną absorpcyjną (5), której kanał wylotowy (15) połączony jest z przestrzenią (6) elektrody pracującej (7).

