

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

129 188

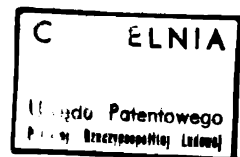
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 05 22 /P. 224 439/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 11 27

Opis patentowy opublikowano: 1985 08 30



Int. Cl.³ G01N 27/26

Twórcy wynalazku: Wojciech Chrzanowski, Rafał Staszewski, Wacław Janicki

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk /Polska/

CELKA ELEKTROCHEMICZNA DO OZNACZANIA ŚLADOWYCH ZAWARTOŚCI GAZÓW, ZWŁASZCZA DWUTLENKU SIARKI, W MIESZANINACH GAZÓW I PAR

Przedmiotem wynalazku jest celka elektrochemiczna do oznaczania śladowych zawartości gazów, zwłaszcza dwutlenku siarki, w mieszaninach gazów i par np. w spalinach, powietrzu, względnie gazie z kolumny chromatograficznej.

Znany jest z literatury - S.J.Kriczmar, W.E.Stiepanienko, Żur.Anal.Chim., 23, 1874 /1969/; W.E.Stiepanienko, S.J.Kriczmar, Żur.Anal.Chim. 26, 147 /1971/ - analizator bez regeneracji elektrolitu. Objętość analizatora jest objętością roboczą i równa się około $0,8 \text{ cm}^3$. Elektrolitem jest roztwór $0,01 \text{ M}$ jodku potasowego. Elektrolit jest przetłaczany za pomocą pompy przez analizator. Analizator działa na zasadzie absorpcji i reakcji oznaczonego składnika mieszaniny gazów lub par z aktywną substancją wchodzącą w skład roztworu elektrolitu napełniającego analizator. Detekcja ubytku substancji aktywnej w elektrolicie odbywa się za pomocą odpowiedniego układu amperometrycznego. Granica oznaczalności wynosi 10^{-12} g S/s ; czas odpowiedzi nie podany, szacunkowo około 1 sekundy. Zużycie elektrolitu wynosi $4 + 400 \text{ cm}^3/\text{godz.}$ co jest zasadniczą niedogodnością rozwiązania.

Inny znany z amerykańskiego opisu patentowego Nr 3 032 493 analizator z regeneracją elektrolitu, to znaczy pracujący ze stałą objętością, która jest objętością roboczą i wynosi około $5 + 20 \text{ cm}^3$. Sygnałem wyjściowym z analizatora jest tu wielkość prądu potrzebna do regeneracji substancji aktywnej, która jest proporcjonalna do chwilowego stężenia oznaczonego składnika w mieszaninie. Elektrolit zawiera $0,05 \%$ jodku potasowego jako substancję aktywną i $0,04 \%$ kwasu octowego albo $0,55 \%$ azydru sodu jako substancję powierzchniowo czynną. Czas odpowiedzi wynosi $2 + 5$ sekund a granica oznaczalności wynosi około 10^{-11} g S/s .

Dla uzyskania maksymalnej czułości objętość analizatora jest redukowana do niezbędnego minimum, dla zachowania całkowitej absorpcji oznaczanego składnika. Minimalizacja tej objętości ma też dodatni wpływ na zmniejszenie stałej czasowej analizatora, co ma znaczenie przy jego stosowaniu jako detektora w chromatografii gazowej. Niedogodnością rozwiązania jest to, że im mniejsza jest objętość elektrolitu w analizatorze, tym szybciej zachodzi w nim kumulowanie się zanieczyszczeń oraz wymywanie substancji aktywnej, o ile jest ona lotna, przez strumień przepływających często gorących gazów. Duża czułość i niska stała czasowa implikuje więc konieczność częstej wymiany elektrolitu i oczyszczania analizatora od zanieczyszczeń.

Celka elektrochemiczna do oznaczania śladowych zawartości gazów, zwłaszcza dwutlenku siarki, w mieszaninach gazów i par, składająca się z naczynia z pokrywą wyposażonego w układ regenerujący aktywny składnik elektrolitu oraz w potencjometryczny układ detekcji, pracująca ze stałą objętością elektrolitu, według wynalazku charakteryzuje się tym, że wewnątrz naczynia znajduje się rurka detekcyjna, w ściance której umieszczone są elektrody górna i dolna potencjometrycznego układu detekcyjnego a od dołu do rurki detekcyjnej wprowadzona jest, poprzez ściankę naczynia, kapilara stanowiąca zakończenie przewodu doprowadzającego gaz do analizy ponadto w pokrywie celki umieszczone są elektrody układu regenerującego składnik aktywny elektrolitu i elektroda odniesienia dla dolnej elektrody potencjometrycznego układu detekcyjnego, zanurzone w głównej objętości elektrolitu.

Elektrody górna i dolna układu detekcyjnego są identyczne i usytuowane są w ten sposób, iż górna elektroda znajduje się u wylotu rurki detekcyjnej, a dolna elektroda - nieco poniżej wylotu kapilary. Objętość roboczą celki stanowi przestrzeń rurki detekcyjnej pomiędzy wylotem kapilary i górną elektrodą potencjometrycznego układu detekcyjnego. Granica oznaczalności według projektu jest poniżej 10^{-11} g S/s a stała czasowa jest poniżej 1 sekundy.

Celka elektrochemiczna do oznaczania śladowych zawartości gazów, zwłaszcza dwutlenku siarki, w mieszaninach gazów i par według wynalazku jest przedstawiona bliżej w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia przekrój wzdłużny celki, a fig. 2 przedstawia pokrywę celki w widoku od góry.

Celka składa się z naczynia szklanego 1, w którym na wspornikach 2 umieszczona jest rurka detekcyjna 3. Poprzez wsporniki 2 do wnętrza rurki detekcyjnej 3 wprowadzone są dwie identyczne elektrody, górna 4 i dolna 5, potencjometrycznego układu detekcyjnego. Od dołu do rurki detekcyjnej 3 wprowadzona jest koncentrycznie kapilara 6 stanowiąca zakończenie przewodu doprowadzającego gaz do analizy i przechodząca przez ściankę naczynia 1, a wylot kapilary znajduje się nieco powyżej elektrody 5. Naczynie 1 wyposażone jest w mieszadło magnetyczne 7 i zamknięte jest pokrywą 8 zaopatrzoną w gniazda: na elektrodę odniesienia 9 oraz na elektrody układu regenerującego 10. W pokrywie znajduje się również otwór odlotowy gazów 11. Kształt naczynia 1 jest dowolny a zależy od niego jedynie sposób przeprowadzania przewodu 6 przez ściankę naczynia 1. Jedną z elektrod regeneracyjnych 10 zanurzona jest bezpośrednio w głównej objętości elektrolitu w naczyniu 1, a druga styka się z główną objętością elektrolitu za pośrednictwem spieku szklanego.

W przypadku oznaczania dwutlenku siarki elektrody 4 i 5 potencjometrycznego układu detekcyjnego są elektrodami platynowymi. Celka wypełniona jest roztworem elektrolitu 12 mieszanym za pomocą mieszadła magnetycznego 7. W skład elektrolitu wchodzi jodek potasowy o stężeniu 0,01 do 0,1 mol/dm³ i jod o stężeniu 10^{-7} + 10^{-5} mol/dm³ oraz substancja powierzchniowo czynna w postaci kwasu octowego o stężeniu 0,005 + 0,01 mol/dm³. Elektroda odniesienia 9 jest nasyconą elektrodą kalomelową, a elektrody układu regenerującego 10 - elektrodami platynowymi.

Analizowana mieszanina gazów lub par doprowadzona do celki przez przewód 6 przepływa przez objętość elektrolitu zawartą w rurce detekcyjnej 3. Objętość rurki detekcyjnej 3 zawarta między wylotem kapilary 6 i górną elektrodą 4 układu potencjometrycznego jest objętością roboczą celki, w której podczas pracy celki znajduje się około 1 cm³ elektrolitu.

Gazy przechodząc przez objętość roboczą celki mieszają się z roztworem elektrolitu, równomiernie, wywołując ruch wytworzonej mieszaniny ku górze rurki detekcyjnej 3. Następuje zaabsorbowanie i reakcja dwutlenku siarki z jodem co powoduje zmianę stężenia substancji aktywnej w postaci jodu wokół górnej elektrody 4 układu detekcyjnego, a co za tym idzie zmienia się jej potencjał w zależności od zawartości dwutlenku siarki w badanej mieszaninie gazów. Dolna elektroda 5 układu detekcyjnego znajduje się zawsze w kontakcie z roztworem o stałym początkowym stężeniu jodu a więc jej potencjał jest również stały.

Mierząc różnicę potencjałów elektrod 4 i 5 układu detekcyjnego otrzymuje się sygnał wyjściowy - użyteczny celki. Odpowiedni układ elektroniczny przelicza ten sygnał na stężenie oznaczanego składnika w mieszaninie w postaci dwutlenku siarki. U wylotu rurki detekcyjnej 3 zachodzi rozdzielenie fazy gazowej i roztworu, który łączy się z główną objętością elektrolitu w ilości około 350 cm^3 . Ubytek substancji aktywnej w postaci jodu jest regenerowany elektrolitycznie przy pomocy elektrod 10 układu regenerującego. Układ regenerujący może również, w przypadku zaburzeń w pracy celki, odgenerować nadmiar substancji aktywnej. Układ regenerujący sterowany jest w zależności od potencjału elektrody dolnej 5 układu detekcyjnego mierzonego względem elektrody odniesienia 9, co pozwala na utrzymanie stałego stężenia substancji aktywnej w całej objętości elektrolitu, a tym samym w elektrolicie wchodzącym do objętości roboczej celki.

Zaletą rozwiązania według projektu jest przewyższenie sprzeczności istniejącej dotychczas w przypadku pracy ze stałą objętością elektrolitu. Objętość ta, przykładowo równa 350 cm^3 , może być dowolnie zwiększona, co zapewnia długi okres używalności stosowanego roztworu elektrolitu. Równocześnie zaś niewielka objętość robocza rzędu 1 cm^3 zapewnia bardzo dobrą granicę oznaczalności i niską wartość stałej czasowej. Ponadto przepływ elektrolitu przez rurkę detekcyjną odbywa się bez stosowania pompy.

Celka według projektu może być stosowana do oznaczania śladowych zawartości gazów reagujących z substancją aktywną, np. dwutlenkiem siarki lub merkaptanów z jodem. Może ona współpracować z piecem - mineralizatorem, w którym oznaczane składniki przechodzą z formy obojętnej względem substancji aktywnej w formę reagującą z substancją aktywną zawartą w elektrolicie.

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

Celka elektrochemiczna do oznaczania śladowych zawartości gazów, zwłaszcza dwutlenku siarki, w mieszaninach gazów i par, składająca się z naczynia z pokrywą wyposażonego w układ regenerujący aktywny składnik elektrolitu oraz w potencjometryczny układ detekcji, pracująca ze stałą objętością elektrolitu, z n a m i e n n a t y m, że wewnątrz naczynia /1/ znajduje się rurka detekcyjna /3/, w ściance której umieszczone są elektrody górna /4/ i dolna /5/ potencjometrycznego układu detekcyjnego, a od dołu do rurki detekcyjnej /3/ wprowadzona jest, poprzez ściankę naczynia /1/, kapilara /6/ stanowiąca zakończenie przewodu doprowadzającego gaz do analizy, ponadto w pokrywie /8/ celki umieszczone są elektrody /10/ układu regenerującego składnik aktywny elektrolitu i elektroda odniesienia /9/ dla dolnej elektrody /5/ potencjometrycznego układu detekcyjnego, zanurzone w głównej objętości elektrolitu, przy czym elektrody /4/ i /5/ układu detekcyjnego są identyczne i usytuowane są w ten sposób, iż górna elektroda /4/ znajduje się u wylotu rurki detekcyjnej /3/ a dolna elektroda /5/ - nieco poniżej wylotu kapilary /6/ natomiast objętość roboczą celki stanowi przestrzeń rurki detekcyjnej /3/ pomiędzy wylotem kapilary /6/ i górną elektrodą /4/ potencjometrycznego układu detekcyjnego.

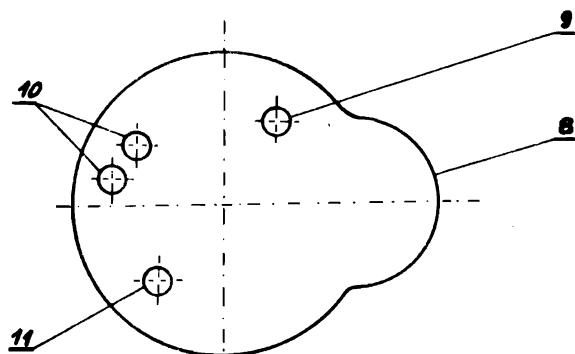


Fig. 2

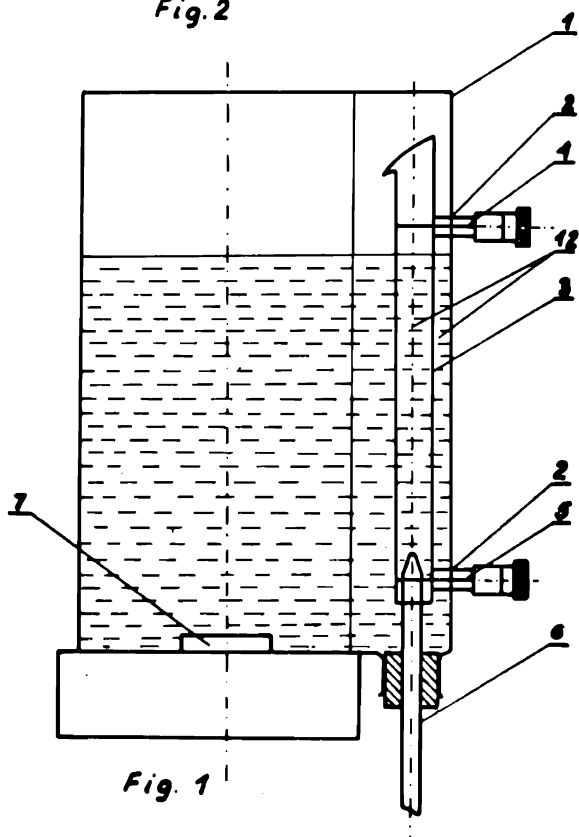


Fig. 1