

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 87944

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.03.74 (P. 169624)

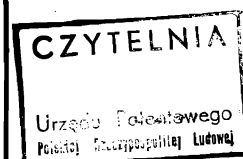
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

**MKP G01r 11/44
G01d 1/00**

**Int. Cl². G01R 11/44
G01D 1/00**



Twórca wynalazku: Zbigniew Koczorowski

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Warszawski, Warszawa (Polska)

Elektrochemiczny integrator srebrowy

Przedmiotem wynalazku jest elektrochemiczny integrator srebrowy, służący do całkowania natężenia prądu w funkcji czasu, jako przekaźnik czasowy, generator niskich częstotliwości, kulometr itp.

Elektrochemiczne integratory zwane również mikrokulometrami znajdują dzięki swej dokładności i małym wymiarom szerokie zastosowanie w miernictwie, na przykład w pomiarach ładunku elektrycznego, czasu pracy urządzeń elektrycznych oraz w automatyce, jako przekaźniki czasowe, przetworniki napięcie-częstotliwość, generatory, kulometry itp. W elementach tego typu wykorzystuje się różne układy elektrochemiczne metal – roztwór jonów tego metalu, np. rtęć – jony rtęci, miedź – jony miedzi, srebro – jony srebra, srebro + chlorek srebra – jony chlorkowe itp.

Wymienione powyżej układy elektrochemiczne posiadają różnego rodzaju zalety i wady, stąd w zależności od zakresu zastosowań i typu metody pomiarowej układy te są stosowane równolegle w różnego typu integratorach, zwanych w zależności od wykorzystywanego układu elektrochemicznego odpowiednio rtęciowymi, miedziowymi, srebrowymi, chlorosrebrowymi itp.

Bardzo dobre parametry techniczne posiadają znane integratory srebrowe z dyskretnym chronopotncjometrycznym odczytem, rzadziej stosowane z odczytem wizualnym. Do tego drugiego typu odczytu wykorzystuje się przede wszystkim integratory rtęciowe i częściowo miedziowe (np. Czajewski, J., Chemotronika, WNT, Warszawa 1973).

W znanych integratorach srebrowych z chronopotncjometrycznym odczytem dyskretnym stosuje się elektrody srebrne i złote zanurzone w roztworze jonów srebra. Przepływ prądu elektrycznego powoduje wydzielenie się srebra na złotej katodzie. Kiedy z kolei elektroda złota pracuje jako anoda, srebro powraca do roztworu, a skok napięcia występujący w momencie całkowitego oczyszczenia elektrody złotej stanowi dyskretny, użytkowy wyjście integratora. Integratory te zawierają wodne roztwory fosforanu srebra + kwasu fosforowego, nadchloranu srebra + kwasu nadchlorowego, nadchloranu srebra + kwasu siarkowego lub nadchloranu srebra w roztworze wodno-organicznym (np. opisy patentowe USA nr nr 3.119.754, 3.210.662, 3.302.091, 3.423.642, 3.423.643, 3.423.644, 3.242.648 i 3.428.894). Jednakże mała stosunkowo rozpuszczalność fosforanu srebra,

praktycznie poniżej 1 mola/litr, duża lepkość kwasu fosforowego i agresywność kwasu nadchlorowego bądź siarkowego ograniczają zakres użytkowych parametrów technicznych, między innymi zakresy prądu i ładunku w funkcji temperatury, integratorów elektrochemicznych wykorzystujących te roztwory.

Celem wynalazku jest usunięcie powyższych niedogodności i rozszerzenie zakresu użytkowych parametrów technicznych, w tym zwłaszcza zakresu prądowego urządzeń elektrochemicznych wykorzystujących elektroosadzanie i elektrozpuszczanie srebra, w tym zwłaszcza integratorów srebrowych z chronopotencjometrycznym i wizualnym odczytem. Zadaniem technicznym postawionym do realizacji jest dobranie odpowiedniej kompozycji roztworu wypełniającego integrator srebrowy.

Stwierdzono, że integrator srebrowy, według wynalazku, zawierający wodny roztwór sporządzony z tlenku srebra lub czterofluoroboranu srebra o stężeniu zawartym w graniicach od 0,10 do 10 gramorównoważników na litr, kwasu czterofluoroborowego od 1 do 5 gramorównoważników na litr i substancji powierzchniowo aktywnej np. metylocelulozy od 0,01 do 0,15% wagowych spełnia wymagane warunki techniczne.

Zastosowanie opisanych powyżej roztworów zapewnia dzięki bardzo dobrej rozpuszczalności czterofluoroboranu srebra, znaczne zwiększenie zakresu prądowego (do ok. 100 mA/cm²) integratora i obniżenie jego oporności wewnętrznej, przy jednoczesnym zapewnieniu wysokiej impedancji integratora w momencie gdy srebro jest całkowicie usunięte z obojętnej elektrochemicznie elektrody odczytowej np. złotej. Zastosowane roztwory posiadają niską lepkość co ułatwia zarówno preparatykę integratorów jak i poprawia ich charakterystyki w zakresie temperatur poniżej 0°C.

Integratory mogą pracować w szerokim zakresie temperatur od -80 do +80°C, dzięki temu, że wodny roztwór zawierający około 5 gramorównoważników kwasu czterofluoroborowego w litrze roztworu ma temperaturę krzepnięcia -80°C. Odwracalne, to jest przebiegające ze stuprocentową wydajnością prądową reakcje elektrodowego wydzielania bądź rozpuszczania srebra, dobra pamięć ładunku przepuszczonego oraz stabilne zachowanie się w warunkach ciągłej pracy cyklicznej np. w układzie generatora, zwłaszcza przy niskim stężeniu czterofluoroboranu srebra, stanowią dodatkowe zalety techniczne integratorów uzyskane dzięki zastosowaniu opracowanego roztworu.

Wynalazek jest przedstawiony bliżej w przykładach wykonania.

Przykład I. Integrator elektrochemiczny posiada dwie elektrody: srebrną i złotą zanurzone w roztworze elektrolitu. Skład roztworu wodnego: 0,4 gramorównoważnika czterofluoroboranu srebra i 3,0 gramorównoważniki kwasu czterofluoroborowego w jednym litrze roztworu.

Przykład II. Integrator elektrochemiczny posiada dwie elektrody: srebrną i złotą zanurzone w roztworze elektrolitu. Skład roztworu wodnego: 0,3 gramorównoważnika czterofluoroboranu srebra; 5,0 gramorównoważników kwasu czterofluoroborowego i 0,05% wagowych metylocelulozy w jednym litrze roztworu.

Przykład III. Integrator elektrochemiczny posiada dwie elektrody: srebrną i złotą zanurzone w roztworze elektrolitu. Skład roztworu wodnego: 2,0 gramorównoważniki czterofluoroboranu srebra i 3,0 gramorównoważniki kwasu czterofluoroborowego w jednym litrze roztworu.

Elektrochemiczne integratory srebrowe, według wynalazku, zapewniają dobre parametry techniczne szczególnie w pomiarach ładunku oraz w automatyce, gdzie mogą być zastosowane jako przekaźniki czasowe, generatory bardzo niskich częstotliwości, przetworniki napięcie-częstotliwość, kulometry itp.

Zastrzeżenie patentowe

Elektrochemiczny integrator srebrowy, którego istotnymi elementami składowymi są elektrody i wodny roztwór jonów srebra, wykorzystujący w swym działaniu reakcje elektroosadzania i elektrozpuszczania srebra, z n a m i e n n y t y m, że wodny roztwór składa się z czterofluoroboranu srebra lub tlenku srebra o stężeniu od 0,1 do 10 gramorównoważników na litr, z kwasu czterofluoroborowego do 5 gramorównoważników na litr i substancji powierzchniowo-aktywnej, korzystnie metylocelulozy, do 0,1% wagowego.