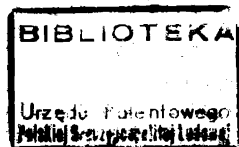


GOL 21/20



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44401

Kl. 42 I, 4/06

Instytut Chemii Ogólnej*)

Warszawa, Polska

Sposób oznaczania metodą kolorymetryczną niewielkich ilości gazów lub par, stanowiących zanieczyszczenia w gazach oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

Patent trwa od dnia 18 lutego 1959 r.

Wynalazek dotyczy sposobu oznaczania metodą kolorymetryczną niewielkich ilości gazów lub par np. tlenu, chloru, ozonu, tlenków azotu itd. stanowiących zanieczyszczenia w gazach.

Znane i powszechnie stosowane kolorymetryczne metody oznaczania niewielkich zanieczyszczeń w gazach najczęściej polegają na pobraniu ściśle określonej ilości badanego gazu i mechanicznym wytrząsaniu pobranej próbki gazu ze ściśle określoną ilością ciekiego odczynnika, zabarwiającego się lub odbarwiającego w reakcji z oznaczanym składnikiem, a następnie wizualne porównanie otrzymanego zabarwienia z przygotowanymi uprzednio wzorcami. Inne metody polegają na przepuszczeniu

określonej ilości (w zależności od stężenia oznaczanego składnika) badanego gazu przez roztwór odczynnika o znanym stężeniu oraz ściśle określonej objętości i porównaniu w odpowiednim naczyniu otrzymanego zabarwienia ze skalą wzorców. Metody te są kłopotliwe i czasochłonne. Czas wykonania jednego oznaczenia wynosi, zależnie od zawartości oznaczanego składnika, do kilku godzin. Pierwszą przyczyną trudności oznaczania jest to, że stopień otrzymywanego zabarwienia lub odbarwienia odczynnika analizowanym gazem jest porównywany z wzorcami standardowymi, posiadającymi z reguły inny odcień zabarwienia niż zabarwienie otrzymane przy działaniu analizowanego gazu na odczynnik. Korzystanie z wzorców otrzymanych z reakcji ściśle określonych ilości odczynnika ze ściśle określonymi ilościami wzorcowego gazu o różnych ściśle ustalonych zawartościach zanieczyszczeń gazowych jest rzeczą bardzo

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Jerzy Wacławik i Stefan Waszak.

trudną w zastosowaniu, ze względu na to, że uzyskane zabarwienia wzorców na podłożu organicznym nie są trwałe, a gazy będące laboratoryjnie dyspozycyjne nigdy nie są chemicznie czyste, jak odczynniki stałe i płynne. Np. tlen z butli jest zawsze zanieczyszczony wodorem, a wodór tlenem itp.

W przypadkach gdy wyniki ze współdziałania odczynnika z analizowanym gazem zabarwienie lub odbarwienie odczynnika zbyt szybko się zmienia, staje się trudnym lub wręcz niemożliwym otrzymanie dokładnych i powtarzalnych oznaczeń.

Przyczyną niedokładności oznaczania bywa także zbyt intensywne lub zbyt słabe zabarwienie (lub odbarwienie) odczynnika, otrzymywane w przypadkach, gdy zawartość zanieczyszczeń w seryjnie analizowanym gazie często się zmienia w stosunkowo dużym zakresie.

Sposób według wynalazku usuwa wyżej wspomniane niedogodności. W przeciwieństwie do sposobów znanych w sposobie według wynalazku odczynnik znajduje się w ciągłym obiegu, odświeżając po drodze swoje zdolności do reakcji, a gaz analizowany również stale przepływa, stykając się z odczynnikiem w mieszalniku. Utrzymuje się tylko za pomocą przepływomierza i kapilar ściśle ustalony stosunek między ilościami przepływającego odczynnika i gazu. Stosunek ten ustala się tak, aby ilość reagujących z odczynnikiem zanieczyszczeń gazowych nie powodowała zbyt dużych lub małych zmian zabarwienia względnie odbarwienia odczynnika.

Sposób według wynalazku polega na tym, że badany gaz poddaje się zetknięciu z roztworem odczynnika i po ustaleniu się zabarwienia roztworu, które obserwuje się w jednym naczynku kolorymetrycznym, doprowadza się do takiego samego zabarwienia roztwór odczynnika obserwowanego w drugim naczynku kolorymetrycznym, przez zetknięcie tego roztworu z tym samym gazem, z którego jednak badany składnik uprzednio został usunięty, a następnie wprowadzony w znanej ilości, wyznaczającej ilość tego składnika w badanym gazie.

Poniżej na przykładzie oznaczania zawartości tlenu w azocie lub gazach szlachetnych w zakresach stężeń 0,00—1,00% obj. została bliżej wyjaśniona istota wynalazku oraz zostało opisane urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku w przypadku oznaczania tlenu w gazie składa się z trzech naczynek koloryme-

trycznych połączonych z kolumną do regeneracji roztworu odczynnika, elektrolizera do wytwarzania wodoru i elektrolizera do wytwarzania tlenu, kolumny do usuwania tlenu i badanego gazu, kapilar regulujących ilościowy stosunek przepływającego odczynnika i gazu oraz mieszalnika gazu i roztworu odczynnika.

Jako odczynnik stosuje się alkaliczny roztwór B-antrachinomonosulfonianu. Odczynnik ten po zredukowaniu amalgamowanym cynkiem posiada zabarwienie czerwone, a pod działaniem tlenu w analizowanym gazie odbarwia się.

W pierwszej fazie oznaczania odczynnik po wyjściu z kolumny regeneracyjnej 1 przepływa przez naczynko kolorymetryczne 2, a następnie poprzez kurek 5, kapilarę 11, licznik kropel 16, mieszalnik 17, separator cieczy od gazu 18, kurek 6, naczynko 3, po czym jest zawracany do kolumny regeneracyjnej 1. Przepływając przez mieszalnik 17 odczynnik miesza się z analizowanym gazem, reagując z oznaczanym zanieczyszczeniem.

Analizowany gaz przepływa przez wyrównawcz ciśnień 30, nieczynnny elektrolizer 23 do wytwarzania wodoru, kapilary 12, 14 i 15, kurki 8 i 9 (równoległe), nieczynnny elektrolizer 19 do wytwarzania tlenu, łapacz kropel 20, licznik kropel 16, mieszalnik 17 i separator cieczy od gazu 18, skąd wychodzi na zewnątrz z urządzenia pozbawiony oznaczanych zanieczyszczeń.

Obserwuje się czy kolor zregenerowanego odczynnika w naczynku 2 jest należyty, oraz czy stopień odbarwienia odczynnika w naczynku 3 nadaje się do przeprowadzenia oznaczania. W tym czasie nie jest wprowadzona do obiegu kolumna 21 do odtleniania gazu i nie są czynne elektrolizery 19 i 23. W przypadku stwierdzenia, że uzyskane odbarwienie odczynników w naczynku 3 jest nieodpowiednie do oznaczeń i że zostało spowodowane zbyt dużą ilością zanieczyszczeń gazowych, to wówczas stosuje rozcieńczenie gazu. Przystawiając kurek 9 skierowuje się do kolumny odtleniającej 21 część gazu ściśle regulowaną średnicami kapilar 14 i 15. W tym przypadku gaz po wejściu do urządzenia przechodzi przez uruchomiony elektrolizer 23. Elektrolizer 23 do wytwarzania wodoru uruchamia się o ile analizowany gaz nie zawiera wcale wodoru lub zawiera go w ilości niedostatecznej do pełnego odtlenienia. W dalszym ciągu gaz dzieli się na dwa strumienie. Pierwszy przepływa drogą jak poprzednio przez kapilarę 14 i kurek 8, omijając kolumnę odtleniającą, a drugi płynie

do kolumny odtleniającej przez kapilarę 15 i przestawiony kurek 9. W dalszym przepływie oba strumienie gazu łączą się i poprzez nieczynny elektrolizer 19, a następnie drogą jak poprzednio (przez 20 i 16) cały gaz płynie do mieszalnika 17, gdzie po zmieszaniu z przepływającym odczynnikiem wychodzi przez separator 18 z urządzenia, pozbawiony oznaczanych zanieczyszczeń. Po ustaleniu w naczynku 3 stałego, odpowiedniego do oznaczeń zabarwienia, następuje operacja właściwego oznaczania. Odpowiednim przedstawieniem kurka 6 wstrzymuje się przepływ odczynnika przez naczynko 3 i skierowuje się go do naczynka 4. Jednocześnie za pomocą odpowiedniego ustawienia kurków 8 i 9 skierowuje się całą ilość gazu do kolumny odtleniającej 21. O ile gaz nie zawiera wodoru w ilości niezbędnej do usunięcia tlenu, to wzbogaca się go w wodór przez uruchomienie elektrolizera 23. Usuwanie tlenu polega na reakcji tlenu ze stechiometryczną ilością wodoru przy przejściu przez elektrycznie ogrzewaną kolumnę 21, wypełnioną palladowym azbestem spełniającym rolę katalizatora. Odtleniony gaz w dalszej swej drodze przechodzi przez uruchomiony elektrolizer 19, gdzie miesza się z wytworzonym czystym tlenem w ilości regulowanej miliamperometrem 28, po czym przez licznik kropel 16 wpływa do spiralnego mieszalnika 17. Gaz miesza się tam z krążącym stale odświeżonym odczynnikiem i przechodząc przez separator 18 oddziela się od odczynnika i wychodzi z urządzenia pozbawiony tlenu. Odczynnik z separatora 18 poprzez kurek 6 przepływa przez naczynko 4 i udaje się do kolumny regeneracyjnej 1. Podczas oznaczania obserwuje się stopień odbarwienia odczynnika w naczynku 4 i regulując miliamperometrem 28 uzyskuje stopień zabarwienia identyczny z zabarwieniem odczynnika, znajdującego się w naczynku 3. Z położenia miliamperometra wyskalowanego w % tlenu odczytuje się zawartość tlenu w analizowanym gazie. W obliczeniach wprowadza się odpowiednią poprawkę o ile w pierwszej części analizy gaz był rozcieńczony.

Naczynko elektrolizera 19 jest wypełnione 10%-owym roztworem wodorotlenku sodowego. Jako źródło prądu stałego stosowane są prostowniki germanowe 29 zasilane z sieci poprzez transformator. Elektrolizer 23 do wytwarzania wodoru składa się z grubościennej kolby szklanej opornika 25 i miliamperometra 24. Na dnie kolby znajduje się kilkuprocentowy amalgamat cynku pokryty warstwą 2 n kwasu siarkowego.

Jedna z elektrod jest wprowadzona z zewnątrz do amalgamatu cynku, a druga platynowa do kwasu siarkowego. Ilość wytwarzanego wodoru reguluje się opornikiem 25. Naczynka kolorymetryczne 2, 3 i 4 posiadają u góry i na dole sitka o odpowiedniej liczbie otworków, zapewniające równomierny przepływ odczynnika, dzięki czemu skracą się czas oznaczeń.

Sposób i urządzenie według wynalazku umożliwiają szybko i łatwo wykonanie analiz gazowych z dokładnością znacznie przewyższającą wyniki uzyskiwane dotychczas. W urządzeniu według wynalazku po zastosowaniu pewnych modyfikacji mogą być oznaczane zanieczyszczenia, w innych gazach jak chlor, ozon, tlenki azotu i inne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oznaczania metodą kolorymetryczną niewielkich ilości gazu lub par stanowiących zanieczyszczenia w gazach, znamienne tym, że badany gaz poddaje się zetknięciu z roztworem odczynnika i po ustaleniu się zabarwienia roztworu obserwowanego w jednym naczynku kolorymetrycznym doprowadza się do takiego samego zabarwienia roztwór odczynnika obserwowanego w drugim naczynku kolorymetrycznym przez zetknięcie tego roztworu z tym samym gazem, z którego jednak badany składnik uprzednio został usunięty a następnie wprowadzony w znanej ilości, wyznaczającej ilość tego składnika w badanym gazie.
2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, zwłaszcza do oznaczania tlenu, znamienne tym, że posiada trzy naczynka kolorymetryczne (2, 3 i 4) połączone z kolumną (1) do regeneracji roztworu odczynnika, elektrolizer (23) do wytwarzania wodoru, kolumnę (21) do usuwania tlenu z badanego gazu, elektrolizer (19) do wytwarzania tlenu, kapilary (11, 14 i 15) regulujące ilościowy stosunek przepływającego odczynnika i gazu i mieszalnik (17) odczynnika i gazu w postaci spirali.
3. Urządzenie według zastrz. 2, znamienne tym, że posiada separator (18), służący do oddzielania badanego gazu od roztworu odczynnika po przereagowaniu z oznaczanym gazem.
4. Urządzenie według zastrz. 2, znamienne tym, że posiada wyrównywacz ciśnień (30).

Instytut Chemii Ogólnej
Zastępca: mgr inż. Antoni Sentek,
rzecznik patentowy

