



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 196 975

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 02 78
(21) PV 914-78

(51) Int. Cl.³ C 25 B 9/04

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 01 3 82

(75)

Autor vynálezu TENYGL JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Zařízení k elektrolytickému spojení pohybujících se součástí

1

Předmětem vynálezu je zařízení k elektrolytickému spojení pohybujících se součástí. Přesněji řečeno, vynález se týká zařízení, kterým lze nahradit mechanické smýkavé kontakty, dosud používané k elektrickému připojení rotujících součástí a kterého lze například využít k připojení rotačních elektrod při elektrochemických měřeních nebo k připojení jiných pohybujících se částí používaných při různých měřicích metodách.

K přívodu proudu do rotujících součástí se dnes převážně používá třecích smýkavých kontaktů. Jsou to v podstatě elektrické kontakty nejrůznějších tvarů a konstrukčního provedení, které tlakem pružiny doléhají na rotující kontakt například na měděný váleček. Na styčné ploše obou kontaktů dochází však k tvorbě oxidů a jiných povrchových filmů, které zhoršují elektrické spojení a jsou častým zdrojem poruch. Tyto poruchy vadí zejména při přesných měřeních, například elektrochemických, kde fluktuace proudu způsobené nedokonalým kontaktem jsou zdrojem četných obtíží. Poruchy jsou zvláště zřetelné při měřeních prováděných po delší dobu nebo nepřetržitě. Proto smýkavé kontakty musí být často čistěny.

Jiným typem kontaktů jsou kontakty rtuťové. Vodivého spojení je u nich dosaženo vrstvou rtuť, která je ve styku s rotujícím a stacionárním kontaktem, při tom však dochází k tvorbě povrchových oxidických vrstev, a proto měření se rtuťovými kontakty

198 975

nejdou spolehlivě přesná.

Uvedené nedostatky nemá zařízení k elektrolytickému spojení pohybujících se součástí podle tohoto vynálezu, kde vodivé spojení tvoří roztok elektrolytu, který je ve styku se dvěma oxidačně-redukčními elektrodami nebo elektrodami prvního, druhého nebo vyššího druhu, při čemž jedna elektroda je stacionární a druhá otočná elektroda je mechanicky spojena s pohybující se částí a spolu s ní se otáčí nebo jinak pohybuje.

Podstata zařízení podle tohoto vynálezu je konstrukční provedení, které sestává z nádoby na elektrolyt, opatřené víkem, v němž je souose upevněn přívod stacionární elektrody, kde popřípadě přívod je opatřen nejméně jedním těsněním bránícím průniku kapaliny a alespoň jedním adsorbentem par, dále v nádobce na elektrolyt pod stacionární elektrodou je umístěna nejméně jedna otáčivá elektroda, která je elektricky i mechanicky spojena s rotující součástí, jako je pohybující se pracovní elektroda.

Zařízení podle vynálezu má výhodu v dokonalém, bezporuchovém a dlouhodobě stálém elektrolytickém spojení rotující a stacionární elektrody. Obě elektrody umožňují elektrolyzu, jejíž podmínky mohou být zvoleny tak, aby se vyhovělo většině požadavků, které jsou na elektrolytická spojení kladeny. Typické elektrochemické soustavy, při jejichž konstruování předmět vynálezu může být použit, jsou popsány v dále uvedených příkladech.

Na připojeném výkrese je znázorněn příklad provedení zařízení k elektrolytickému spojení pohybujících se součástí, vhodného například pro elektrochemická měření.

Na víku 4 nádoby 6 na elektrolyt 7 je upevněn přívod 2 stacionární elektrody 8, který je proti průniku kapaliny opatřen dvěma pryžovými těsnícími kroužky 3 a proti úniku par je utěsněn adsorbční vložkou 5 z aktivního uhlí. Pod stacionární elektrodou 8 je v nádobce 6 uložena otáčivá elektroda 9. Těleso nádoby 6 je vytvořeno v jednom celku s hřídelí 12 a s řemenicí 11, a je opatřeno elektrickým přívozem 10 a pomocným kontaktem 13, přičemž hřídel 12 je z části v pouzdře 14 opatřeném ložiskem hřídele 12, kde pouzdro 14 je nehybně spojeno s držákem 1 přívodu 2.

Při tom přívozem 2 stacionární elektrody 8 se přivádí elektrický signál k rotující součásti například k rotační elektrodě, přičemž elektrický obvod je uzavřen vrstvou elektrolytu 7 mezi stacionární elektrodou 8 a otáčivou elektrodou 9. Na tvaru a vzájemné poloze stacionární elektrody 8 a otočné elektrody 9 nezáleží. Je však výhodné, jsou-li vyrobeny ve tvaru planoparalelních ploch, například ve formě dvou disků jak je znázorněno na výkrese nebo ve tvaru dvou sousedních válců či jiných rotačních tvarů. Lze však použít i elektrod tvarovaných z drátu, plechu nebo hladiny rtuti atd.

Zařízení znázorněné na výkrese je možno zhotovit i v jiném geometrickém uspořádání. Otáčivá elektroda 9 může být připevněna i k dolnímu konci hřídele 12 a zasahovat shora do statické nádoby 6 s elektrolytem 7 a stacionární elektrodou 8 (na výkrese nezakresleno). Není podmínkou, aby stacionární elektroda 8 a otáčivá elektroda 9 byly zcela ponořeny v elektrolytu 7. Část plochy elektrod může vyčnívat nad hladinu elektrolytu 7 a otáčivá elektroda 9 může být v elektrolytu pouze smáčena.

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujících příkladů provedení, které objasňují podstatu řešení, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad 1

Použití oxidačně-redukčních elektrod.

Použití oxidačně-redukční soustavy je výhodné zejména pro nepřetržitá měření. Elektrolyt 7 v tomto případě obsahuje látku, která podléhá reversibilní anodické oxidaci a reversibilní katodické redukci podle reakce



kde značí

- $[\text{Ox}]$ koncentraci oxidované formy,
 $[\text{Red}]$ koncentraci redukované formy a
 ne počet n elektronů e vyměněných při reakci.

Na katodě probíhá redukce podle rovnice (I) ve směru šipky zleva doprava, zatímco na anodě probíhá oxidace ve směru šipky zprava doleva. Protože oběma elektrodami prochází stejný elektrický náboj, nedochází průchodem proudu ke změně koncentrace redukované a oxidované formy. Je výhodné, je-li redukováná a oxidovaná forma přítomna v pokud možno stejné a co nejvyšší koncentraci a plocha stacionární a otáčivé elektrody je alespoň desetkrát větší než je plocha otáčivé elektrody používané při vlastním elektrochemickém měření. Za těchto podmínek stacionární ani otáčivá elektroda není koncentračně polarisována a elektromotorická síla článku vytvořeného dvojicí těchto elektrod je dána algebraickým součtem přepětí obou elektrod, což činí asi 5 až 20 mV. Tuto hodnotu elektromotorické síly lze ve většině měření připustit, neboť je definovanou funkcí procházejícího proudu a je navíc přibližně stejně velká jako je spád napětí na měřicím přístroji a několikrát menší než je spád napětí na odporu elektrolytu. Ke koncentrační polarisaci obou elektrod nedochází, neboť ji ruší konvekce elektrolytu, způsobená rotací otáčivé elektrody 2.

Reversibilní systémy redox vhodné pro tyto účely jsou například:

- roztok $1 \cdot 10^{-1} \text{M Fe}^{2+}$ a Fe^{3+} v $2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1} \text{M}$ roztoku citranu, vinanu či šťavelanu sodného, alkalickém roztoku triethanolaminu apod.;
 - roztok $5 \cdot 10^{-2} \text{M K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ a $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ v $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ roztoku H_2SO_4 ,
 - roztok $1 \cdot 10^{-2} \text{M CuCl}_2$ a CuCl v $1 \text{M NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, a
- řada dalších redox systémů jako je například dvojice $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, hydrochinon/chinon a další.

Výše uvedené redox systémy lze použít v zařízení podle vynálezu uvedeném na výkrese, kde jsou stacionární elektroda 8 i otáčivá elektroda 2, znázorněny ve formě disků o průměru asi 10 mm zhotovených z elektrochemicky inertního materiálu jako je uhlík,

198 975

grafit, platina nebo titan pokrytý platinou. Polarita elektrod je irelevantní.

Příklad 2

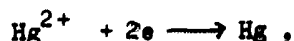
Použití elektrod prvního druhu.

Pracuje se v zařízení podle vynálezu znázorněného na výkrese. Jako stacionární elektroda 8 slouží grafitový roubík o průměru 6 mm ponořený v délce asi 20 mm do elektrolytu 7, kterým je 0,1 M kyselina dusičná nasycená dusičnanem rtuťnatým. Jako otáčivá elektroda 9 slouží vrstva rtuti umístěná na dně nádoby 6 zhotovené z polymethylmethakrylátu. Ve víku 4 nádoby 6 jsou umístěny dva labyrintové těsnicí kroužky 3, mezi nimiž je uložena vrstva granulovaného aktivního uhlí, které působí jako adsorbent 2 rtuťových par a brání jejich úniku do atmosféry.

Jestliže otáčivá elektroda 9 je zapojena jako katoda, při průchodu proudu mezi přívodem 2 a přívodem 10 se otáčivá elektroda 9 chová jako anoda a dochází na ní k rozpouštění rtuti podle reakce



Naproti tomu stacionární grafitová elektroda 8 se chová jako katoda, a proto dochází na ní k redukci rtuťnatých iontů podle reakce



Vyloučená rtuť skapává se stacionární elektrody 8 do otáčivé elektrody 9, čímž se nahrazuje úbytek rtuti. Zařízení může pracovat po libovolnou dobu, aniž by bylo třeba elektrodu regenerovat. Lze použít i jiných elektrod prvního druhu, například měděných elektrod ve tvaru disků umístěných v elektrolytu o složení 0,1 M síranu měďnatého 0,1 M kyseliny sírové. Při průchodu proudu dochází k anodickému rozpouštění otáčivé měděné elektrody 9 a k vylučování mědi na stacionární elektrodě 8. Elektrody 8 a 9 lze regenerovat a přivést do původního stavu vedením proudu elektrodami v opačném směru. Regenerace se provádí čas od času při přestávkách v měření tak, že se pomocný zdroj proudu připojí s opačnou polaritou k přívodu 2 stacionární elektrody a k pomocnému kontaktu 13.

V některých případech, například při měření v průmyslu, lze použít i elektrodových reakcí, jež nejsou reversibilní. Na elektrodách 8 a 9 při průchodu proudu pak vznikne elektromotorická síla o velikosti několika desítek i stovek milivoltů, daná rozdílem potenciálů obou elektrod. Její hodnota je definovaná funkcí proudu a lze ji proto elektricky kompenzovat nebo její vliv eliminovat sestrojením kalibrační křivky. Lze použít i jiných elektrodových reakcí, například elektrolytického rozkladu vody na kyslík a vodík na inertních, například platinových elektrodách 8 a 9, se zředěnou kyselinou sírovou jako elektrolytem 7.

Příklad 3

Použití elektrod druhového druhu.

Lze použít zařízení podle vynálezu znázorněného na výkrese. Jako otáčivá elektroda

2 slouží vrstva rtuti umístěná na dně nádoby 6. Elektrolytem 7 je asi 0,1 M kyselina sírová, nasycená přísádkem prvního síranu rtuťnatého. Stacionární elektrodou 8 je rovněž vrstva rtuti, zachycená v malé misce umístěné nad hladinou otáčivé elektrody 9 a připevněná ke dřívku přívodu stacionární elektrody (na výkrese nezakresleno). Rtuť ve stacionární elektrodě 8 je pokryta suspenzí pevného síranu rtuťnatého. Obě elektrody 8 a 9 se při průchodu proudu chovají jako merkurusulfátové elektrody, jejichž potenciál je stejný a je určen součinem rozpustnosti síranu rtuťnatého. Elektromotorická síla článku daná algebraickým součtem potenciálů obou elektrod je teoreticky nulová. V praxi se však mnohdy naměřená elektromotorická síla liší o hodnotu několika milivoltů, což je způsobeno chováním obou elektrod lišícím se od ideálního stavu. Zjištěná hodnota je však stálá a ve většině případů zanedbatelná.

Předpokládáme-li, že otáčivá elektroda 9 pracuje jako anoda, dochází na ní k anodickému rozpouštění rtuti a ke tvorbě síranu rtuťnatého. Stacionární elektroda 8 pak pracuje jako katóda a dochází na ní k redukci síranu rtuťnatého za vzniku kovové rtuti. Vrstvu síranu rtuťnatého na povrchu stacionární elektrody 8 lze občas obnovit vedením proudu opačným směrem, jak je popsáno v příkladě 2.

Lze použít i jiných elektrod druhého druhu nebo vyššího druhu, například argent-chloridové elektrody v roztoku alkalických chloridů jako elektrolytu, Pb/PbCl₂ elektrody v roztoku zředěné kyseliny chlorovodíkové a jiných elektrod.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Zařízení k elektrolytickému spojení pohybujících se součástí, zejména pro elektrochemická měření, vyznačené tím, že sestává z nádoby (6) na elektrolyt (7) opatřené víkem (4), v němž je souose upevněn přívod (2) stacionární elektrody (8), kde popřípadě přívod (2) je opatřen nejméně jedním těsněním (3) bránícím průniku kapaliny a alespoň jedním adsorbentem (5) par, dále v nádobě (6) na elektrolyt (7) pod stacionární elektrodou (8) je umístěna nejméně jedna otáčivá elektroda (9), která je elektricky i mechanicky spojena s rotující součástí jako je pohybující se pracovní elektroda.

