

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68058

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 421,4/16

Zgłoszono: 31.III.1970 (P 139 709)

Pierwszeństwo:

MKP G01n 27/26

Opublikowano: 30.III.1974

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Współtwórcy wynalazku: Maurycy Kalfus, Barbara Czarny

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Układ do ciągłego pomiaru potencjometrycznego stężeń jednego lub kilku składników mieszaniny gazów

1

Przedmiotem wynalazku jest układ do ciągłego pomiaru potencjometrycznego jednego lub kilku składników mieszaniny gazów, posiadający jedną lub kilka metalowych elektrod czujnikowych. Układ według wynalazku może mieć zastosowanie do ciągłego pomiaru kilku składników gazu równocześnie.

Do ciągłego pomiaru stężenia jednego składnika mieszaniny gazów stosowane są znane układy, oparte o pomiar absorpcji światła w podczerwieni, o pomiar przewodnictwa cieplnego mieszaniny gazów, o pomiar przewodnictwa elektrycznego roztworu absorbującego dany składnik mieszaniny gazów, oraz o pomiar potencjału elektrody zanurzonej w roztworze elektrolitu absorbującego dany gaz. Z wyjątkiem absorpcji światła w podczerwieni, o długości fali odpowiadającej danemu składnikowi mieszaniny gazów, znane układy nie są selektywne, a więc mogą być stosowane tylko wtedy, gdy pozostałe składniki mieszaniny gazów albo występują w praktycznie stałych stężeniach, albo nie wpływają na mierzoną wielkość.

Układy oparte o absorpcję światła w podczerwieni są selektywne, lecz ze względów konstrukcyjnych wymagają usunięcia z badanej mieszaniny niektórych składników. Na przykład, w mieszaninie zawierającej chlorowodor i acetylen, pomiar stężenia acetyleny jest możliwy tylko po usunięciu chlorowodoru. Nie są jednak znane sposoby usuwania chlorowodoru bez zmiany zawartości acetyleny w mieszaninie.

Do pomiaru stężeń kilku składników w tej samej próbce mieszaniny gazów, stosowane są znane chroma-

2

tografy gazowe, lecz zasada ich działania wymaga okresowego wprowadzania próbki gazu, a więc uniemożliwia analizę ciągłą.

Znane układy do potencjometrycznej analizy mieszaniny gazów są przydatne do oznaczania stężenia tylko jednego składnika tej mieszaniny i to pod warunkiem, że pozostałe jej składniki nie reagują z roztworem elektrolitu, w którym jest zanurzona elektroda czujnikowa, gdyż elektrody czujnikowe metalowe lub inne, stosowane w znanych układach, nie są selektywne. W wypadku, gdy oprócz mierzonego składnika mieszaniny gazów, inny jej składnik reaguje z elektrodą czujnikową za pośrednictwem roztworu elektrolitu, w którym jest ona zanurzona, niezbędne jest wstępne oczyszczanie mieszaniny od tego składnika, co nie może być dokonane bez strat badanego składnika, a więc bez dodatkowego błędu analizy. Tak na przykład, w znanym układzie przedstawionym w opisach patentowych CSRS nrnr 120201 i 120203 stosowane są elektrody czujnikowe wykonane z platyny, srebra, złota lub cyny, zwilżone roztworem elektrolitu, z którym reaguje badany składnik mieszaniny gazów, jak chlor molekularny, chlorowodor i dwutlenek azotu.

Elektroda czujnikowa w danym układzie nie działa jednak selektywnie a reaguje tylko na zmiany pH roztworu elektrolitu, niezależnie od rodzaju pochłanianego przez roztwór elektrolitu składnika mieszaniny gazów. Z tego powodu układ ten może być stosowany do pomiaru tylko jednego z wymienionych składników, pod

warunkiem nieobecności w mieszaninie gazów pozostałych lub podobnie reagujących.

Znane układy nie są przydatne do automatycznego i ciągłego pomiaru kilku składników mieszaniny gazów równocześnie, a w wielu przypadkach nie są przydatne do takiego pomiaru nawet jednego składnika, gdyż uniemożliwiają to pozostałe składniki tej mieszaniny.

Celem wynalazku jest skonstruowanie takiego układu, który umożliwiłby prowadzenie w sposób ciągły pomiaru stężeń jednego lub kilku składników w mieszaninach gazowych, bez konieczności usuwania z tych mieszanin pozostałych składników.

Układ według wynalazku składa się z płuczki wypełnionej elektrolitem, z elektrody czujnikowej, odwracalnej względem określonego jonu w roztworze elektrolitu, absorbującego mierzone składniki mieszaniny gazów i z elektrody porównawczej. Elektrody te skonstruowane są w kształcie rurek, przy czym elektroda porównawcza służy równocześnie do doprowadzania elektrolitu do płuczki a elektroda czujnikowa do odprowadzania elektrolitu z płuczki. Obie elektrody wykonane są z tego samego metalu, którego jony znajdują się w roztworze elektrolitu absorbującego mierzone składniki gazu i zwilżającego te elektrody. Dla ciągłego pomiaru kilku składników w mieszaninie gazów, układ posiada tyle szeregowo połączonych płuczek z elektrodami wykonanymi z odpowiednich metali, ile składników mieszaniny gazów mierzy się równocześnie.

Układ według wynalazku może mieć zastosowanie do pomiaru stężenia kilku składników mieszaniny gazów, lub korzystnie do oznaczania stężenia jednego składnika mieszaniny gazów, których nie można było analizować bez usuwania pozostałych składników. Roztwór elektrolitu w płuczce reaguje z jednym i tylko jednym składnikiem mieszaniny gazów, tworząc z tym składnikiem osad nierozpuszczalnego związku chemicznego, zawierającego metal, z którego są wykonane elektrody.

Układ według wynalazku umożliwia stosowanie prostych rozwiązań konstrukcyjnych o prostym działaniu. Uproszczenie to polega na zastosowaniu metalowych rurek, doprowadzających świeże roztwory elektrolitu, a służących równocześnie jako elektrody porównawcze oraz na zastosowaniu podobnych rurek z tego samego metalu jako elektrod czujnikowych, przez które przepływa roztwór elektrolitu, w którym nastąpiła już reakcja z analizowanym składnikiem mieszaniny gazów. Każda para elektrod mierzy stężenie innego składnika mieszaniny gazów.

Wprowadzana do układu mieszanina gazów absorbuje się w roztworze elektrolitu zwilżającym pierwszą parę elektrod częściowo lub całkowicie i przepływa w postaci gazu i/lub w postaci rozpuszczonej od jednej elektrody czujnikowej do następnej, do której doprowadza się ewentualnie dodatkowy roztwór elektrolitu. Zmiany potencjałów elektrod czujnikowych, będące miarą stężeń składników mieszaniny gazów wskazują lub rejestrują połączone z nimi odpowiednio wycechowane potencjometry lub miliwoltomierze. Zastosowanie znanych urządzeń sterujących umożliwia automatyczne sterowanie procesami technologicznymi.

Układ według wynalazku i zasadę jego działania przedstawia rysunek, na którym odtworzono przedmiot wynalazku w jednym z możliwych rozwiązań, a mianowicie układ do pomiaru stężenia jednego składnika mieszaniny gazów.

W przedstawionym rozwiązaniu konstrukcyjnym mieszanina gazów, w której mierzone jest stężenie jednego składnika, doprowadzana jest przewodem 1 do roztworu elektrolitu w płuczce gazowej 2, gdzie stężenie tego składnika jest mierzone za pomocą pomiaru różnicy potencjałów elektrody porównawczej 3 i elektrody czujnikowej 4, wykonanych w postaci rurek z tego samego metalu i selektywnie reagujących z jonami tego metalu w roztworze elektrolitu.

Składnik mieszaniny gazów, którego stężenie jest mierzone, reaguje z jonami tego metalu, a tworzący się w wyniku tej reakcji związek chemiczny nierozpuszczalny w roztworze elektrolitu, znajdującego się w płuczce 2 i zbiorniku 5, opada przez rurkę 6 na dno zbiornika 5. W wyniku tej reakcji zmienia się stężenie jonów danego metalu w roztworze elektrolitu i roztwór ten wychodząc z płuczki 2 przez elektrodę czujnikową 4, powoduje powstanie różnicy potencjałów między elektrodą czujnikową 4 a elektrodą porównawczą 3, przez którą przechodzi świeży roztwór elektrolitu do płuczki 2 z szybkością stałą i odpowiadającą stałej szybkości doprowadzanej mieszaniny gazów.

Elektrody 3 i 4 są połączone za pomocą przewodów 7 i 8 ze znanym potencjometrem lub miliwoltomierzem (nie pokazanym na schemacie), wycechowanym tak, by mógł wskazywać lub rejestrować stężenie odnośnego składnika mieszaniny gazów. Szybkość przepływu roztworu elektrolitu i mieszaniny gazów jest regulowana za pomocą znanych urządzeń stosowanych do tego celu. Osad ze zbiornika 5 może być wykorzystany do nasycania świeżego roztworu elektrolitu. Szeregowo połączenie dwóch lub więcej takich układów umożliwia pomiar stężeń dwóch lub więcej składników mieszaniny gazów, doprowadzanej tylko do pierwszego układu.

Działanie układu przedstawiono w przykładach postępowania przy praktycznym pomiarze stężeń jednego lub więcej składników mieszanin gazowych.

Przykład I. Gaz uzyskiwany w procesie wytwarzania karbidu, po usunięciu z niego zasadniczej części dwutlenku węgla, zawiera głównie tlenek węgla oraz niewielkie ilości wodoru, dwutlenku węgla i siarkowodoru. Ten ostatni składnik mieszaniny gazów jest przeszkodą przy wykorzystywaniu jej do syntez w procesach katalitycznych i z tego powodu stężenie jego należy oznaczać w sposób ciągły. W tym przypadku układ według wynalazku składa się tylko z jednej płuczki 2 z elektrodami 3 i 4 wykonanymi z kadmu. Do płuczki 2 dopływa roztwór elektrolitu, zawierający 5% HCl i 2% CdCl₂. W wyniku pochłaniania w tym roztworze siarkowodoru z mieszaniny gazów, której pozostałe składniki nie reagują w tych warunkach z roztworem elektrolitu, powstaje nierozpuszczalny w nim osad CdS, co powoduje zmianę stężenia jonów Cd⁺⁺ w roztworze. Różnica stężeń jonów Cd⁺⁺ w świeżym roztworze elektrolitu, przepływającym do płuczki 2 przez elektrodę porównawczą 3 i w przereagowanym roztworze, przepływającym przez elektrodę czujnikową 4, powoduje powstanie różnicy potencjałów elektrod, która jest miarą stężenia siarkowodoru w mieszaninie gazów doprowadzonej przewodem 1 do płuczki 2. Różnica potencjałów jest rejestrowana za pomocą znanych potencjometrów lub miliwoltomierzy.

Przykład II. Gaz odprowadzany z reaktorów syntezy chlorku winylu, zawierający jako główne składniki

chlorek winylu w ilości 70—95%, chlorowódor w ilości 5—15% i acetylen w ilości 0—15% jest przykładem mieszaniny gazów wymagającej dla kontroli procesu syntezy, pomiaru stężenia dwóch składników, a mianowicie chlorowodoru i acetyleny. W tym przypadku układ składa się z dwóch płuczek 2, połączonych szeregowo w ten sposób, że przewód 1 drugiej płuczki jest połączony z elektrodą 4 pierwszej płuczki.

Analizowana mieszanina gazów jest doprowadzana do układu tylko przewodem 1 pierwszej płuczki. Elektrody 3 i 4 pierwszej płuczki są wykonane z ołowiu a elektrolit doprowadzany do tej płuczki przez elektrodę porównawczą 3 zawiera 0,1 N roztwór HCl nasycony $PbCl_2$ o stężeniu około $10^{-3}M$ Pb^{++} . W wyniku pochłaniania chlorowodoru z mieszaniny gazów w tej płuczce następuje zwiększenie stężenia jonów Cl^- w roztworze elektrolitu, powodujące wytrącenie w postaci osadu części $PbCl_2$, a więc zmianę stężenia jonów Pb^{++} w roztworze elektrolitu. Różnica stężeń jonów Pb^{++} w świeżym roztworze, przepływającym do płuczki 2 przez elektrodę porównawczą 3 i w nieprzereagowanym roztworze, przepływającym przez elektrodę czujnikową 4, powoduje powstanie różnicy potencjałów elektrod, która jest miarą stężenia chlorowodoru w mieszaninie gazów, doprowadzanej do pierwszej płuczki przewodem 1.

Różnica potencjałów jest rejestrowana za pomocą znanego potencjometru lub miliwoltomierza, wycechowanego w procentach chlorowodoru. W pierwszej płuczce następuje również częściowe rozpuszczenie acetyleny w roztworze elektrolitu. Acetylen nie reaguje jednak z jonami Pb^{++} i wobec tego nie wpływa na wyniki pomiaru stężenia chlorowodoru. Roztwór elektrolitu wraz z gazem przepływa z pierwszej płuczki przez jej elektrodę czujnikową 4 do drugiej płuczki, posiadającej elektrody wykonane z miedzi. Do drugiej płuczki, przez jej elektrodę porównawczą 3, jest doprowadzany roztwór

elektrolitu, zawierający 5% NH_4Cl i około 1 g/l miedzi w postaci kompleksowych soli Cu^+ .

Acetylen, który przepłynął z pierwszej płuczki w postaci rozpuszczonej w roztworze elektrolitu a częściowo w postaci gazu, reaguje z jonami Cu^+ , tworząc nierozpuszczalny w danym roztworze elektrolitu osad Cu_2C_2 i zmieniając w ten sposób stężenie jonów Cu^+ w roztworze elektrolitu w drugiej płuczce, co powoduje zmianę różnicy potencjałów między elektrodami 3 i 4. Powstająca różnica potencjałów jest miarą stężenia acetyleny w mieszaninie gazów doprowadzanej do pierwszej płuczki. Różnica potencjałów jest rejestrowana za pomocą znanego potencjometru lub miliwoltomierza, wycechowanego w procentach acetyleny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Układ do ciągłego pomiaru potencjometrycznego stężeń jednego lub kilku składników mieszaniny gazów, znamienny tym, że składa się z płuczki (2) wypełnionej elektrolitem z elektrody czujnikowej (4) odwracalnej względem określonego jonu w roztworze elektrolitu absorbującego mierzony składnik mieszaniny gazów i z elektrody porównawczej (3), przy czym obie elektrody skonstruowane są w kształcie rurek, służących równocześnie do doprowadzania i odprowadzania elektrolitu z płuczki (2) i wykonane z tego samego metalu, którego jony znajdują się w roztworze elektrolitu absorbującego mierzony składnik gazu i zwilżającego obie elektrody (3) i (4).

2. Układ według zastrz. 1, znamienny tym, że dla ciągłego pomiaru stężeń kilku składników w mieszaninie gazów, posiada tyle szeregowo połączonych płuczek (2) z elektrodami (3) i (4) wykonanymi z odpowiednich metali, ile składników mieszaniny gazów mierzy się równocześnie.

