



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **79481** (13) **U**
(51) МПК

G01N 27/30 (2006.01)

C25C 7/02 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2012 11846	(72) Винахідник(и): Байрачний Борис Іванович (UA), Булавін Віктор Іванович (UA), Коваленко Юлія Іванівна (UA), Вороніна Олена Володимирівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 15.10.2012	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.04.2013	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2013, Бюл.№ 8	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)

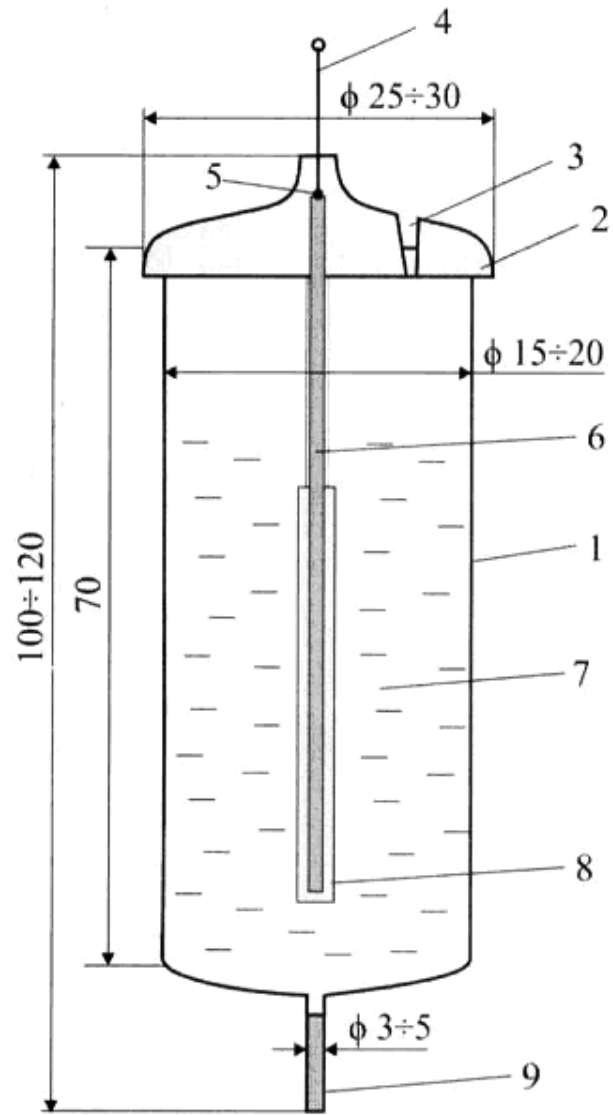
(54) СРІБНО-СУЛЬФАТНИЙ ЕЛЕКТРОД ПОРІВНЯННЯ НЕПОЛЯРИЗОВАНИЙ

(57) Реферат:

Срібно-сульфатний електрод порівняння неполяризований містить срібний електрод з поверхневим шаром сульфату срібла в електроліті на основі насиченого розчину сульфату калію. В електроліт вводиться етиловий спирт або етиленгліколь при наступному співвідношенні компонентів:

калій (натрій) сірчаноокислий насичений (г/дм ³)	25-30
спирт етиловий (% (об.))	60-70
або	
етиленгліколь (% (об.))	50-60.

UA 79481 U



Корисна модель належить до електрохімічних виробництв, зокрема напівізольованими від електроліту камерами зі срібно-сульфатним електродом порівняння, і може бути використана в складі систем і моніторингу процесів з участю сірчанокислих розчинів для вимірювання потенціалів в виробництві та експлуатації свинцевих акумуляторів, виробництві діоксидів титану та мангану.

Найбільш поширеним електродом порівняння для вимірювання потенціалів сульфатних середовищ є ртутно-сульфатний електрод, який включає ртуть з поверхневим шаром сульфату ртуті і металевим інертним струмовідводом. В залежності від концентрації іонів SO_4^{2-} в розчині він має потенціал $E_{p.c.} = -0,6156 - 0,0296 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$, (де 0,6156 - стандартний потенціал, $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ -

активність іонів SO_4^{2-}) [1]. До недоліків даного електрода слід віднести використання металевої ртуті, яка токсична, а також її рідкий стан, що призводить до зміни межі метал - сульфат ртуті - електроліт. Ці зміни призводять до коливань потенціалів, механічних пошкоджень і невірних вимірювань.

Найбільш близьким за технічною суттю є срібно-сульфатний електрод (ССЕ) порівняння, описаний в [2], в якому сульфат срібла, нанесений на срібло, контактує з насиченим розчином сульфату калію. Він використовується для вимірювання потенціалів електродів свинцевих акумуляторів в умовах їх експлуатації. До недоліків такого електрода слід віднести повільну розчинність Ag_2SO_4 у розчині K_2SO_4 , що не забезпечує стабільне значення потенціалу системи $\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4$, як електрода II роду. Така розчинність викликає коливання потенціалу на 10-50 мВ, що не можливо у використанні в електродах порівняння.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення ССЕ порівняння шляхом введення в електроліт етилового спирту (етанолу) або етиленгліколю з метою стабілізації потенціалів та зменшення розчинності сульфату срібла. У таких електролітах після витримки електрода $\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{SO}_4$ протягом 4-5 годин його потенціал стабілізується і в подальшому змінюється лише на 2-5 мВ в залежності від температури середовища.

На кресленні зображено схему сульфатно-срібного електрода.

На кресленні позначені: 1 - корпус; 2 - герметизуюча кришка; 3 - отвір для подачі електроліту; 4 - струмовідвід; 5 - зварний контакт; 6 - срібний електрод; 7 - електроліт; 8 - шар покриття сульфату срібла; 9 - капіляр зі зволоженою тканиною.

Запропонований електрод включає електролітичну камеру 1 з розміщеним в ній срібним дротом 6, на поверхню якого нанесено сульфат срібла 8. Він контактує з електролітом - насиченим розчином сульфату калію з етанолом або етиленгліколем. Стаціонарний потенціал такого електрода має величину $E_{p.c.} = 0,64 \pm 0,68$ В відносно нормального водневого електрода. Електрод має герметичну кришку з отвором для подачі електроліту 3, а також капіляр 9 зі зволоженою електролітом тканиною для збереження електричного контакту. Потенціал ССЕ визначається шляхом вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) з відомим електродом порівняння.

ССЕ порівняння виготовляють шляхом заповнення корпусу електролітом та розміщення електрода зі срібного дроту, на поверхню якого нанесено Ag_2SO_4 . Дріт закріплюється в кришці електрода. Електроліт готують введенням K_2SO_4 у воду до насичення і додають необхідну кількість спирту або етиленгліколю. Електроліт фільтрують і вводять у корпус елемента при температурі 20 ± 25 °С.

Для обґрунтування граничних концентрацій компонентів електроліту було виготовлено декілька зразків електродів. Порівняльні іспити були проведені на зразку - прототипі. У таблиці приведені значення потенціалів зразків електродів, виготовлених з насиченим K_2SO_4 (№ 1, прототип), з етанолом (№ 2, 3, 4) та етиленгліколем (№ 5, 6, 7) з різною об'ємною концентрацією. На зразку без домішок в насиченому сульфаті калію (№ 1) мають місце значні коливання потенціалів 50 ± 100 мВ, пов'язані з розчинністю Ag_2SO_4 в електроліті, а при введенні в електроліт спирту або етиленгліколю розчинність сульфату срібла зменшується і коливання потенціалів не перевищують 2 ± 5 мВ. Використання етиленгліколю необхідно у разі вимірювання потенціалів при низьких температурах ($-5 \div -20$ °С). Найбільш стабільне значення потенціалів зразків ССЕ в електролітах, де кількість домішок складає 60 ± 70 % (об.). Менші кількості спиртів не забезпечують коливання потенціалів до 5 ± 6 мВ, а більші концентрації призводять до збільшення опору електроліту та утворення осадів кристалогідратів K_2SO_4 .

Значення потенціалів срібно-сульфатного електрода

№	Електрод		Величина потенціалу, В (н.в.е.)					
			термін, доба					
			0	10	20	30	50	60
1	Відомий	Ag, Ag ₂ SO ₄ / K ₂ SO ₄ нас.,	0,65	0,67	0,66	0,65	0,69	0,70
2	Замов-лений	Ag, Ag ₂ SO ₄ / K ₂ SO ₄ нас., Сп 50*	0,680	0,681	0,683	0,680	0,682	0,683
3		Ag, Ag ₂ SO ₄ / K ₂ SO ₄ нас., Сп 70	0,683	0,685	0,682	0,685	0,685	0,683
4		Ag, Ag ₂ SO ₄ / K ₂ SO ₄ нас., Сп 80	0,688	0,687	0,685	0,686	0,687	0,685
5		Ag, Ag ₂ SO ₄ / K ₂ SO ₄ нас., Ег 50**	0,67	0,67	0,66	0,65	0,66	0,67
6		Ag, Ag ₂ SO ₄ / K ₂ SO ₄ нас., Ег 60	0,680	0,680	0,685	0,683	0,681	0,685
7		Ag, Ag ₂ SO ₄ / K ₂ SO ₄ нас., Ег 70	0,675	0,670	0,672	0,675	0,678	0,680

Примітки: *Сп 50 - етанол 50 % (об.), **Ег 50 - етиленгліколь 50 % (об.)

Таким чином, оптимальним складом електроліту запропонованого срібно-сульфатного електрода порівняння є варіанти розчинів з наступним співвідношення компонентів:

калій (натрій) сірчаноокислий насичений, г/дм³ 25-30

спирт етиловий (етанол), % (об.) 60-70

або

етиленгліколь, % (об.) 50-60.

- 5 Запропонований срібно-сульфатний електрод порівняння має стабільний потенціал, який змінюється в інтервалі температур 18÷25 °С на 3÷5 мВ, а при 0 ÷ -20 °С - 2÷3 мВ. Величина електродного потенціалу електрода визначається емпіричною формулою: $E_{CCE} = E_{CCE}^0 - 0,0591/2 \cdot \lg a_{SO_4^{2-}}$ (де E_{CCE}^0 - стандартний потенціал CCE (0,68 В), $a_{SO_4^{2-}}$ - активність іонів SO_4^{2-}).

- 10 Джерела інформації:

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. - К.: Либідь, 1993. - 540 с.

2. Paul Ruetschi Silver-silver sulfate reference electrodes for lead-acid batteries // Journal of Power Sources, Volume 113, Issue 2, 27 January 2003. - Pages 363-370.

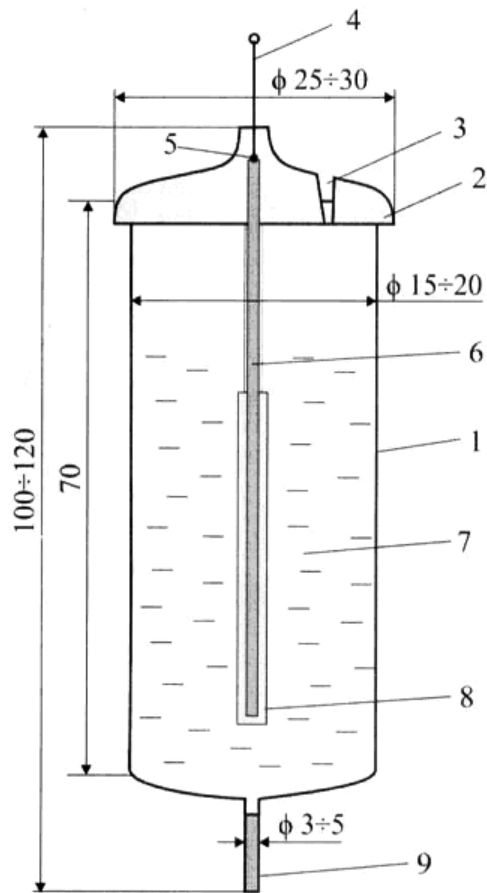
- 15

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Срібно-сульфатний електрод порівняння неполяризований, що містить срібний електрод з поверхневим шаром сульфату срібла в електроліті на основі насиченого розчину сульфату калію, який **відрізняється** тим, що в електроліт вводиться етиловий спирт або етиленгліколь при наступному співвідношенні компонентів:

- 20

калій (натрій) сірчаноокислий насичений (г/дм³) 25-30
спирт етиловий (% (об.)) 60-70
або
етиленгліколь (% (об.)) 50-60.



Комп'ютерна верстка М. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601