

Barbara WITKOWSKA, Andrzej BĄKOWSKI

Zrzeszenie Producentów Aparatury

Maszyn i Urządzeń Chemicznych

"METALCHEM"

BADANIA MODELU ELEKTRODY PLATYNOWO-JODKOWEJ PRZEZNACZONEJ DO WYKORZYSTANIA W MONITORZE WOLNEGO CHLORU

Streszczenie. W artykule omówiono konstrukcję i działanie elektrody platynowo-jodkowej wykonanej na bazie selektywnej elektrody jodkowej przez wbudowanie elementu platynowego. Przedstawiono charakterystykę selektywnej elektrody jodkowej i platynowo-jodkowej oraz badania pracy elektrod pod kątem możliwości zastosowania w monitorze do oznaczania wolnego chloru.

1. Wstęp

Ważnym zagadnieniem związanym z kontrolą jakości wody jest opracowanie dostatecznie czułej i precyzyjnej metody oznaczania wolnego chloru. Pojęciem "wolny chlor" określa się kilka różnych związków chloru charakteryzujących się posiadanymi zdolnościami utleniającymi, które to własności wykorzystuje się właśnie w analityce chemicznej.

Na ogół w laboratoriach zajmujących się oznaczaniem jakości wody szeroko stosowane są tradycyjne metody analityczne oparte na reakcji redox przebiegającej pomiędzy wolnym chlorem a specyficznym odczynnikiem, dające w wyniku reakcji powstawanie lub zanikanie charakterystycznego zabarwienia. [1, 2]. Pomiar intensywności zabarwienia pozwala określić stężenie wolnego chloru w próbce.

Ogólnie można stwierdzić, że wprawdzie metody te pozwalają na precyzyjne oznaczanie chloru, jednakże posiadają mankamenty ograniczające możliwość szerokiego ich stosowania.

Do mankamentów tych zaliczyć należy:

- niemożność wykonywania analiz w sposób ciągły,
- konieczność pobierania próbki /podczas pobierania mogą wystąpić straty chloru/,
- konieczność częstego sporządzania roztworów wzorcowych,
- konieczność opanowania metodyki postępowania analitycznego,

- zagrożenie BHP związane z używaniem odczynników szkodliwych dla zdrowia.

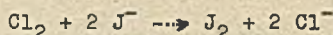
Wymienionych wad w takim zakresie nie posiadają metody potencjometryczne, których prostota, łatwość, szybkość i ciągłość pomiaru przesądzają o ich konkurencyjności.

Jako czujniki pomiarowe w metodzie potencjometrycznego pomiaru wolnego chloru stosować można elektrody redox lub elektrody jonoselektywne. Zaletą elektrod jonoselektywnych jest możliwość bezpośredniego i selektywnego oznaczania wybranych jonów, a w zastosowaniach przemysłowych jest szczególnie cenna ich mocna i w dużym stopniu nie wymagająca konserwacji konstrukcja, a także szeroki i dynamiczny zakres pracy w powiązaniu z szybkością wskazań. [3]. Pewnym utrudnieniem jest to, że skład mierzonego roztworu często musi być w przybliżeniu znany, aby móc oszacować względnie w odpowiedni sposób usunąć zakłócenia wywołane obecnością innych jonów, również wskazywanych przez elektrodę.

2. Elektroda jodkowa

Do tej pory nie opracowano metod analitycznych umożliwiających bezpośredni pomiar stężenia wolnego chloru w roztworze za pomocą elektrod jonoselektywnych.

Do pomiaru wolnego chloru z powodzeniem stosuje się jednakże selektywne elektrody jodkowe, pozwalające na określenie stężenia wolnego chloru w sposób pośredni, zgodnie z przebiegającą w roztworze reakcją chemiczną:



Ubytek jonów jodkowych, które w wyniku reakcji przechodzą w jod, jest - jak widać - równoważny ilości występującego po lewej stronie równania wolnego chloru.

Wielkość wskazywanego przez tę elektrodę potencjału opisana jest równaniem:

$$E = E_0 - S \log \text{J}^-$$

gdzie: E - wytworzony potencjał,

E_0 - stały potencjał,

S - nachylenie charakterystyki / 58 mV na dekadę w 20°C /,

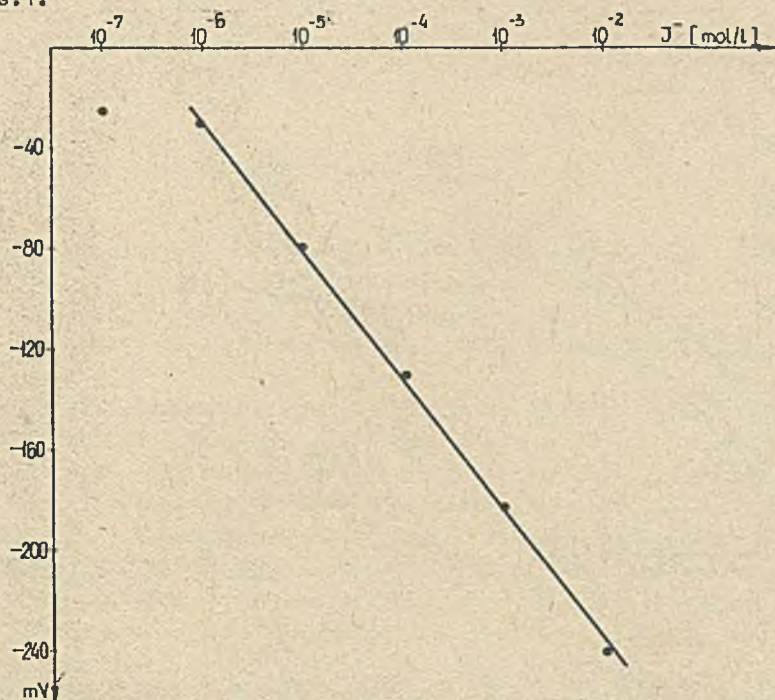
J^- - stężenie jonów jodkowych.

Badania nad selektywną elektrodą jodkową w zastosowaniu do pomiaru wolnego chloru w wodzie uzdatnionej stanowiły wstępny etap badań elektrody platynowo-jodkowej.

W tej części doświadczeń sporządzono charakterystykę selektywnej elektrody jodkowej ES-PK- J^- produkcji UMCS w Lublinie.

Pomiary prowadzone były wobec porównawczej elektrody chlorosrebrowej z podwójnym kluczem elektrolitycznym.

Zależność wskazywanego potencjału w układzie elektroda jodkowa // elektroda chlorosrebrowa od stężenia jonów jodkowych w roztworze przedstawia rys.1.



Rys.1. Charakterystyka selektywnej elektrody jodkowej ES-PK- J^-

Jak wynika z przedstawionego wykresu, elektroda zachowuje charakterystykę liniową w zakresie stężeń jonów jodkowych od 10^{-6} do 10^{-2} mola/dm³.

Przeprowadzono również badania nad zastosowaniem elektrody jodkowej do oznaczania wolnego chloru poprzez ubytek jonów jodkowych w wyniku ich reakcji z chlorem.

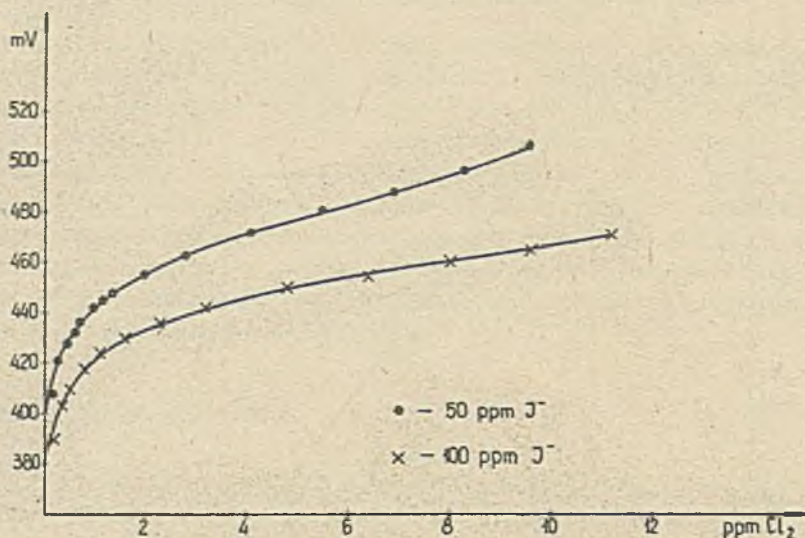
Zależność wskazywanego potencjału od ilości wprowadzonego chloru w roztworze jodków o stężeniu początkowym 50 ppm J^- i 100 ppm J^- przedstawia rys.2.

Przedstawiony wykres wskazuje, iż charakterystyka zależności potencjału od ilości chloru wprowadzonego do badanego roztworu jest w znacznym stopniu zależna od wyjściowego stężenia jodków w roztworze zachowując przewidywany teoretycznie przebieg.

Monitor do oznaczania wolnego chloru oparty na zasadzie pomiaru wynikającej z zastosowania elektrody jodkowej w układzie z elektrodą chlorosrebrową /lub inną porównawczą elektrodą/ ma tę wadę, że dla jego prawidłowego działania należy utrzymywać w roztworze badanym stężenie jodków na odpowiednim ściśle kontrolowanym poziomie. Wiąże się to z koniecznością precyzyjnego dozowania nie tylko jodków, lecz także innych reagentów i utrzymywaniu stałego przepływu analizowanej wody, co wymaga stosowania

kosztownej aparatury, jest technicznie skomplikowane i trudne do przeprowadzenia, a także może być źródłem poważnych błędów w analizie.

Wad tych nie posiadają monitory z elektrodą platynowo-jodkową [4].



Rys.2. Zależność potencjału od ilości wolnego chloru w roztworach jodu o stężeniu 50 ppm I⁻ i 100 ppm I⁻ dla elektrody jodkowej.

3. Elektroda platynowo-jodkowa

3.1 Konstrukcja elektrody

Opracowując założenia konstrukcyjne elektrody platynowo-jodkowej kierowano się przede wszystkim dostępnością potrzebnych materiałów, łatwością wykonania odpowiednich modeli pomiarowych, jak również możliwością realizacji przyszłej produkcji elektrod.

Po przeanalizowaniu dostępnych danych na temat warunków dokonywania pomiarów wolnego chloru w wadzie uzdatnionej, przechowywania i regeneracji elektrody a także wyników badań przedstawionych w poprzednim punkcie stwierdzono, że konstrukcję elektrody platynowo-jodkowej można oprzeć na bazie selektywnej elektrody jodkowej ES-PK-J⁻, produkowanej przez UMCS w Lublinie.

Element jodkowy w elektrodzie platynowo-jodkowej spełnia rolę elektrody porównawczej, natomiast platynowy ma za zadanie pełnić rolę elektrody wskaźnikowej [5]. Potencjał wskazywany przez tę elektrodę jest równy różnicy potencjałów wytwarzanych na elektrodzie platynowej:

$$E_1 = E_0 + \frac{S}{2} \log J_2 - S \log J^-$$

oraz elektrodzie jodkowej:

$$E_2 = E'_0 + S \log J^-$$

i wynosi:

$$E = E_1 - E_2 = E''_0 + \frac{S}{2} \log J_2$$

gdzie:

- E_1 - potencjał powstający na elemencie platynowym,
- E_2 - potencjał powstający na elemencie jodkowym,
- E_0, E'_0, E''_0 - potencjały stałe,
- S - nachylenie charakterystyki /58 mV na dekadę w 20°C/.

Problem skonstruowania elektrody platynowo-jodkowej sprowadza się do odpowiedniego zminiaturyzowania elementu platynowego oraz do zamocowania w korpusie elektrody ES-PK-J⁻ platyny, a następnie uszczelnienia i połączenia jej z przewodem wyjściowym odprowadzającym potencjał.

Spośród innych rozwiązań doświadczalnie wykazano, że element platynowy powinien posiadać kształt jak na rys.3. Zachowanie takiego kształtu umożliwia najkorzystniejsze wmontowanie elementu do winidurowej obudowy selektywnej elektrody jodkowej, spełniając równocześnie wymagania odnośnie łatwości konserwacji i odpowiedniej wielkości powierzchni.

Uszczelnienia kształtki platynowej w obudowie winidurowej wykonano za pomocą klejów takich, jak: różne rodzaje epidianów, polimetakrylanmetylu rozpuszczony w octanie etylu i polietylen /zatapianie/ i stwierdzono, że są one niewystarczające. Przy dłuższej pracy elektrody pod wpływem czynników chemicznych następuje spęcznienie materiałów uszczelniających, przez co warstwa bezpośrednio przylegająca do blaszki platynowej staje się nieszczelna. Dochodzi do zakłóceń we wskazaniach elektrody na skutek tworzenia się dodatkowych ogniw /szczególnie w miejscu łączenia platyny z przewodem odprowadzającym potencjał/.

Technicznie najprostszym rozwiązaniem tych trudności byłoby wydłużenie elementu platynowego, tak, aby jego końcówka znalazła się powyżej poziomu badanej wody. Jest to jednakże rozwiązanie niepraktyczne ze względów natury ekonomicznej /zwiększone zużycie platyny/.

Skutecznym rozwiązaniem okazało się zatopienie kształtki platynowej od strony wewnętrznej w szkle, co jednak jest w praktyce dosyć trudne do wykonania ze względu na znaczne różnice w rozszerzalności cieplnej szkła i platyny.

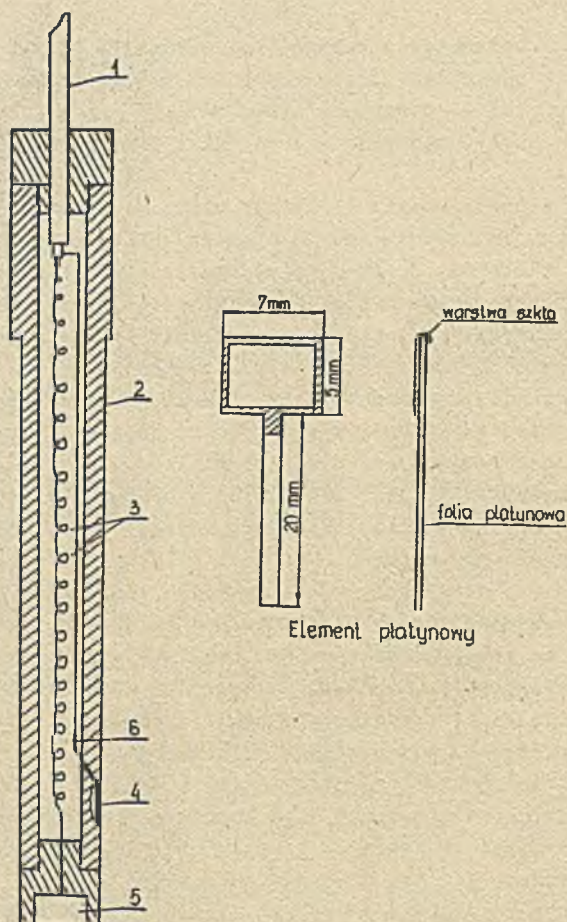
W konsekwencji przyjętych rozwiązań konstrukcyjnych opracowano elektrodę platynowo-jodkową o następujących parametrach:

- długość całkowita - 14,5 cm
- długość korpusu - 10,3 cm
- średnica korpusu - 12 mm
- średnica głowicy - 16 mm

Element jodkowy pozostaje taki jak w elektrodzie jodkowej ES-PK-J⁻.

Element platynowy w postaci folii platynowej posiada wymiary 5 mm x 7 mm. Do końcówki folii platynowej wewnątrz korpusu elektrody dolutowany jest przewód miedziany łączący element platynowy z ekranem przewodu elektrody jodkowej.

Budowę elektrody platynowo-jodkowej schematycznie przedstawiono na rys.3



Rys.3. Budowa elektrody platynowo-jodkowej.

- | | |
|--------------------------|------------------------|
| 1. - kabel koncentryczny | 2. - korpus elektrody |
| 3. - przewody miedziane | 4. - element platynowy |
| 5. - element jodkowy | 6. - miejsce lutowania |

3.2 Wyniki pomiarów przy użyciu elektrody platynowo-jodkowej

Odczynniki i roztwory

- a/ roztwór jodku potasu o stężeniu 1 mg/cm^3
 b/ bufor octanowy 1M o $\text{pH} = 4,5$
 c/ roztwór cytrynianu sodowego 0,1 M
 d/ roztwór wodny chloru o stężeniu 1 mg/cm^3

Aparatura

- a/ pH-metr cyfrowy typu N 517
 b/ mieszadło magnetyczne

Sposób wykonania

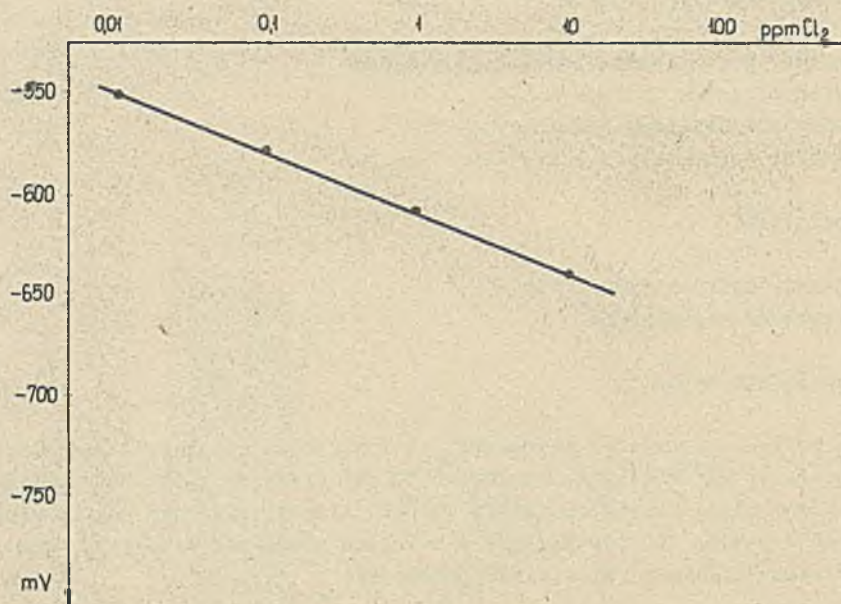
Do kolbek miarowych o pojemności 100 cm^3 dodać kolejno 10 cm^3 buforu octanowego, 1 cm^3 cytrynianu sodowego, 10 cm^3 roztworu jodku potasowego oraz różne ilości roztworu chloru, tak aby końcowe stężenie chloru wynosiło od 1 ppm do 100 ppm. Roztwór w kolbkach miarowych uzupełnić wodą destylowaną do kreski i zmierzyć potencjał.

Pomiaru potencjału wskazywanego przez elektrodę platynowo-jodkową, jak widać z przepisu, dokonano w roztworze badanym zawierającym zmienną ilość wolnego chloru przy zachowaniu stałego wyjściowego stężenia jodków. Przyjęta wartość stężenia jodków w roztworze badanym wynosiła 100 ppm, co zapewniało zarówno odpowiedni nadmiar jonów jodkowych w stosunku do możliwej do wystąpienia ilości wolnego chloru w wodzie uzdatnionej, jak i stabilność wskazań samej elektrody.

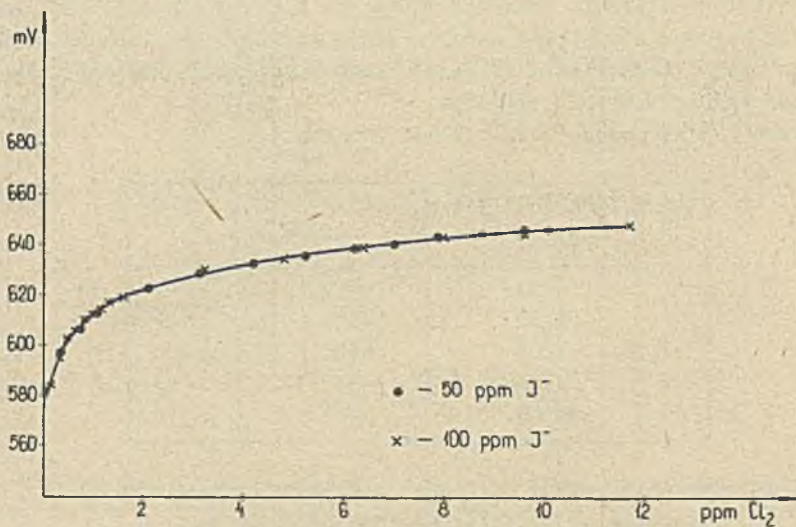
Uzyskane wyniki przedstawia tablica 1 i rys.4.

Lp	stężenie Cl_2 ppm	potencjał mV	ΔV mV
1	0,01	-550	-
2	0,10	-576	26
3	1,00	-606	30
4	10,00	-639	33
5	100,00	-717	78

Tablica 1: Charakterystyka elektrody platynowo-jodkowej zdjęta w roztworze J^- o stężeniu wyjściowym 100 ppm.



Rys.4 Charakterystyka elektrody platynowo-jodkowej

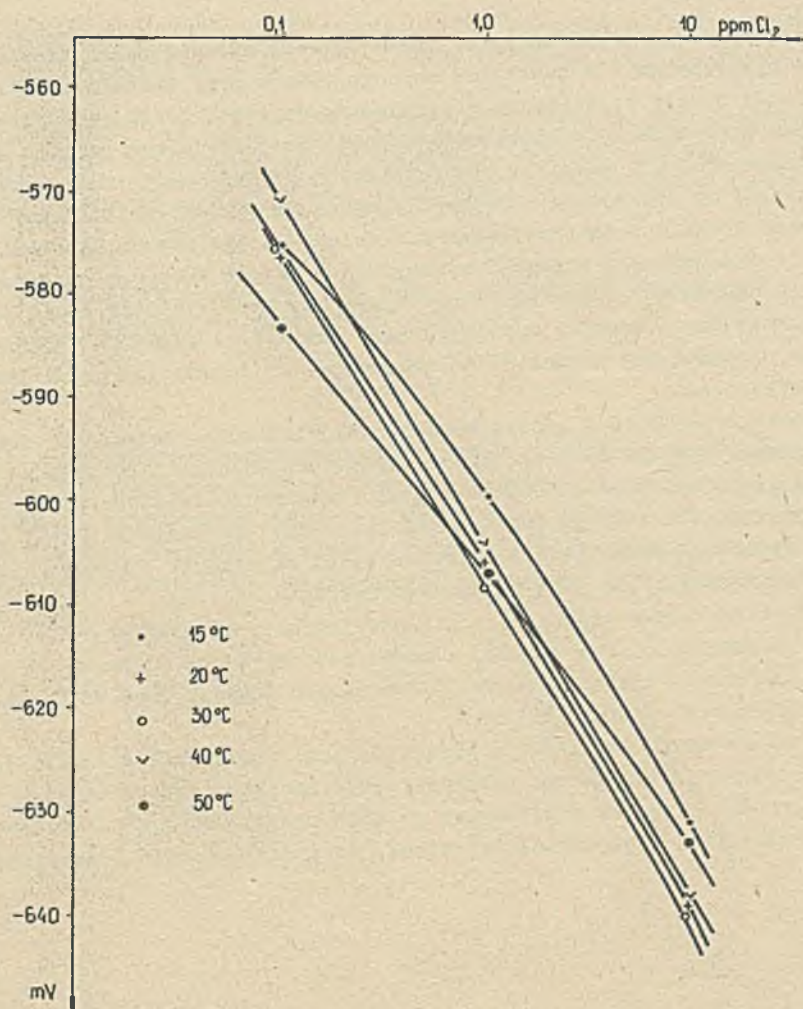


Rys.5 Zależność potencjału od ilości wolnego chloru w roztworze jodku o stężeniu 50ppm I^- i 100ppm I^- dla elektrody platynowo-jodkowej

Z przedstawionej na rys.4 charakterystyki wynika, że elektroda platynowo-jodkowa nadaje się do pracy w zakresie stężeń wolnego chloru od 0,1 do 10 ppm. Czas ustalania się potencjału w całym prostoliniowym zakresie charakterystyki elektrody nie przekracza 60 sekund.

Sprawdzono doświadczalnie, że wskazania skonstruowanej elektrody nie zmieniają się przy zmianie stężenia jodków nawet o 50%, co ilustruje wykres na rys.5, przedstawiający zależność wskazywanego potencjału od ilości wolnego chloru w roztworze jodku o stężeniu 50ppm J^- i 100ppm J^- .

Dla sprawdzenia czy monitor wolnego chloru z zastosowaniem elektrody platynowo-jodkowej powinien być wyposażony w układ termostatyzujący wykonano pomiary sprawdzające zachowanie się elektrody w zależności od zmian temperatury.



Rys.6 Zależność potencjału elektrody platynowo-jodkowej od temperatury

Wykonane zostały pomiary w zakresie temperatur od 10°C do 50°C w odstępach co 5 °C dla stężeń chloru od 0,1 ppm Cl₂ do 100 ppm Cl₂ w roztworze jodków o początkowym stężeniu 100 ppm.

Odpowiednie zależności przedstawia rys.6.

Z przedstawionego wykresu wynika, że rozbieżności we wskazaniach elektrody są najmniejsze w zakresie temperatur od około 20 °C do około 30 °C i z dosyć dużym przybliżeniem można przyjąć, że krzywe temperaturowe w tym zakresie krzyżują się.

Należy stwierdzić, że przy znacznych zmianach temperatury rozbieżności we wskazaniach są znaczące i dla uniknięcia błędów należy układ pomiarowy termostatyzować lub też kalibrować dla danej temperatury.

4. Podsumowanie

Opracowany model elektrody platynowo-jodkowej wykazał pełną przydatność do wykorzystania w monitorze wolnego chloru przy założeniu, że praca elektrody będzie przebiegała w stosunkowo czystych roztworach wodnych.

Zastosowanie elektrody platynowo-jodkowej do pośredniego pomiaru stężenia wolnego chloru w wodzie z wykorzystaniem reakcji redox chloru z jonami jodkowymi ma zasadniczą zaletę, polegającą na niezależnieniu pomiaru od stężenia jodku w roztworze badanym. W związku z tym faktem dozowanie jodków nie wymaga dużej precyzji niezbędnej w innych układach pomiarowych. Przy założeniu, że w badanym roztworze występuje stały nadmiar jonów jodkowych, wskazywany potencjał będzie zależny jedynie od stężenia wytworzonego jodu pochodzącego z reakcji wolnego chloru z jonami jodkowymi obecnymi w roztworze.

Zastosowanie elektrody platynowo-jodkowej eliminuje konieczność dokładnego dozowania jodków do analizowanego roztworu wodnego i pozwala na zastosowanie innego źródła dostarczającego nadmiar koniecznych jonów jodkowych np.: reagenta stałego. Rozwiązanie takie jest znacznie bardziej proste i ekonomiczne, wymaga jednak dalszych badań związanych z określeniem parametrów fizyko-chemicznych typowanego reagenta stałego.

Bardzo ważną zaletę elektrody platynowo-jodkowej stanowi szeroki zakres jej stosowania od 0,1 ppm Cl₂ a nawet poniżej do co najmniej 10 ppm Cl₂ przy równoczesnym stwierdzeniu, iż dokładność pomiaru jest największa przy niewielkich stężeniach chloru.

Wadą zastosowanego rozwiązania elektrody jest wrażliwość elementu jodkowego na zatruwające membraną substancje występujące w ściekach [6], a także reagowanie czujnika platynowego na inne układy redox, co na tym etapie badań ogranicza zastosowanie elektrody do pracy w wodzie uzdatnionej.

LITERATURA

- [1] Minczewski J., Marczenko Z. : Chemia analityczna. PWN, Warszawa 1965
- [2] Marczenko Z. : Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków. PWN, Warszawa 1979
- [3] Gamman K. : Zastosowanie elektrod jonoselektywnych. NT, Warszawa 1977
- [4] Frączek J. : O możliwości kontroli zawartości chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej za pomocą elektrod jonoselektywnych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Automatyka z.60, 1981
- [5] Orion Research ; Instruction manual residual chlorine electrode model 97-70.
- [6] Koziorowski B. : Oczyszczanie ścieków przemysłowych. WNT, Warszawa 1980.

A STUDY OF A MODEL OF IODIDE-PLATINUM ELECTRODE FOR PURPOSE OF AVAILABLE CHLORINE MONITOR

Summary. Construction and working principles of a platinum-iodide electrode is presented. The electrode consists of a platinum element built into a selective iodide electrode. The selective iodide electrode and the platinum-iodide one are compared from the point of view of their application in available chlorine monitor.

ИССЛЕДОВАНИЯ МОДЕЛИ ПЛАТИНОВО - ИОДОВОГО ЭЛЕКТРОДА
В ИНДИКАТОРЕ СВОБОДНОГО ХЛОРА

/ Резюме /

В работе представлено конструкцию и действие платиново-иодового электрода изготовленного на базе селективного иодового электрода путём встройки платинового элемента. Дана характеристика селективного иодового и платиново-иодового электродов а также приведены исследования их работы с точки зрения возможностей применения их в индикаторе свободного хлора.