



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 93299

(13) C2

(51) МПК (2011.01)  
G01N 27/416МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) ПРОТОЧНИЙ ДОПОМІЖНИЙ ЕЛЕКТРОД (ВАРІАНТИ)

1

2

(21) a200907075

(22) 06.07.2009

(24) 25.01.2011

(46) 25.01.2011, Бюл.№ 2, 2011 р.

(72) ДАНИЛЕНКО МИХАЙЛО ЯКОВИЧ, КІРЮЩЕНКО ІГОР ГЕОРГІЙОВИЧ

(73) МОРСЬКИЙ ГІДРОФІЗИЧНИЙ ІНСТИТУТ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) SU 494676, 23.06.1976;

RU 2127427 C1, 10.03.1999;

RU 2326376 C1, 10.06.2008;

US 4447309, 08.05.1984;

US 3652439, 28.03.1972;

EP 0772041, 07.05.1997;

GB 1412001, 20.10.1975

(57) 1. Проточний допоміжний електрод, що містить заповнену електролітом камеру, втулку, яка підпружинена для створення в камері надлишкового тиску і виконана з капіляром для витікання еле-

ктроліту з камери в досліджуване середовище, корпус, що містить комірку електролітичного контакту, що сполучена за допомогою каналу з електролітом камери, який **відрізняється** тим, що камера виконана в корпусі і має форму циліндра, а втулка виконана у вигляді поршня, встановленого в циліндр з герметизацією і електроізоляцією.

2. Проточний допоміжний електрод, що містить заповнену електролітом камеру, втулку, яка підпружинена для створення в камері надлишкового тиску і виконана з капіляром для витікання електроліту з камери в досліджуване середовище, корпус, що містить комірку електролітичного контакту, що сполучена за допомогою каналу з електролітом камери, який **відрізняється** тим, що камера виконана у втулці і має форму циліндра, а корпус виконаний у вигляді поршня, встановленого в циліндр з герметизацією і електроізоляцією.

Винахід відноситься до вимірювальної техніки і переважно призначений для дослідження процесів, що відбуваються в середовищі океанів і інших водоймищ.

Для вивчення кількісного і якісного складу водних мас, вертикального і горизонтального розподілу концентрацій різних елементів у водах океанів потрібна вимірювальна апаратура, що володіє високим класом точності, надійністю і простотою експлуатації. Дані про гідрохімічні параметри води допомагають ідентифікувати водні маси, визначати їх горизонтальні і вертикальні переміщення, досліджувати їх тонку структуру. Одними з найбільш важливих гідрохімічних параметрів є концентрація розчиненого у воді кисню, активність водневих іонів, концентрація сірководня і окислювально-відновний потенціал. Існують різні методи вимірювання цих параметрів. Найміцніше увійшли до практики гідрохімії методи потенціометричного аналізу із застосуванням іоноселективних електродів - іонометрія.

Метод потенціометричного вимірювання концентрації іонів в розчинах заснований на залежності потенціалу будь-якого електроду від концентрації одновалентних іонів в цих розчинах. Оскільки абсолютну величину потенціалу електроду визна-

чити не можна, то вимірюють його відносне значення. Для цього складають гальванічний ланцюг з вимірювального електроду, аналізованого середовища і допоміжного електроду. На відміну від вимірювального електроду, потенціал якого функціонально пов'язаний з активністю контрольованих іонів, потенціал допоміжного електроду залишається постійним при коливаннях активності контрольованих іонів у всьому діапазоні їх змін і за всіх робочих умов. Електроди допоміжні (ЕД) в першу чергу характеризуються наступними параметрами: температурним гістерезисом потенціалу, температурним коефіцієнтом потенціалу, залежністю потенціалу від температури, стабільністю в часі і при зміні умов зовнішнього середовища.

Найбільш важливим метрологічним параметром ЕД є стабільність його потенціалу в часі і відтворюваність номінального значення. Ці параметри в основному визначаються якістю виготовлення і умовами зберігання електродів. Відтворюваність номінального значення потенціалу ЕД цілком визначається конструкцією, матеріалами і технологією виготовлення. Звичайно відхилення значень потенціалу окремих екземплярів ЕД від номінального значення не перевищують 3-6 мВ.

(13) C2

(11) 93299

(19) UA

У всіх конструкціях ЕД контакт з контрольованим розчином здійснюється за допомогою електролітичного ключа, що є найчастіше пористу перегородку між внутрішньою порожниною з електролітом і досліджуванним середовищем. У місці дотику електроліту і досліджуваного середовища виникає дифузійний потенціал, величина якого визначається природою стичних розчинів, їх концентрацією, швидкістю руху електроліту через електролітичний ключ і іншими чинниками. Для надійної роботи ЕД потрібно, щоб величина дифузійного потенціалу була мінімальною.

Непроточні ЕД характеризуються простотою конструкції і легкістю експлуатацію. Проте, особливо в розчинах з низькою електропровідністю, дифузійний потенціал ЕД може досягати значних величин. До того ж електролітичний ключ непроточного ЕД повинен постійно зберігатися в розчині, оскільки його висихання може привести до різкого збільшення електричного опору і втрати контакту між досліджуванним середовищем і електролітом, що заповнює внутрішню порожнину електроду.

У проточних ЕД електроліт постійно протікає через електролітичний ключ, що запобігає дифузії сторонніх іонів з досліджуваного середовища в порожнину електроду і створює чіткішу межу між досліджуванним середовищем і електролітом (в процесі експлуатації періодично здійснюють поповнення електроліту). У проточних ЕД дифузійний потенціал має відносно стабільну і порівняно незначну величину.

Для дослідження гідрохімічних параметрів Світового океану ЕД повинні забезпечувати надійну роботу в умовах підвищеного гідростатичного тиску, при цьому їх потенціал не повинен залежати від тиску досліджуваного середовища. При цьому ЕД повинні бути прості в експлуатації, що дуже важливо в умовах морських вимірювань. У океанографії найчастіше застосовують хлорсрібні проточні ЕД. Неодмінним елементом конструкції проточного ЕД є джерело сили, що забезпечує рівномірне оновлення електроліту в електролітичному ключі.

Відомий, у тому числі і розроблений заявником, ряд конструкцій електродів допоміжних, призначених для роботи в умовах підвищеного гідростатичного тиску і що забезпечують стабільність потенціалу в часі.

Відома конструкція ЕД [1], запропонована Бен-Яковом і Капланом. У цій конструкції оргскляний корпус, що створює порожнину, заповнену електролітом, сполучений за допомогою трубки з гумовою грушею. Надмірний тиск в порожнині корпусу, необхідний для протікання електроліту через електролітичний ключ, створюється за рахунок пружних властивостей гумової груші при підвищенні тиску досліджуваного середовища. Недоліком конструкції є припинення витікання електроліту при підйомі ЕД, оскільки в цьому випадку зовнішній тиск знижується.

Іншим аналогом заявленого пристрою є ЕД [2], розроблений на основі плавучості поплавця. До складу цієї конструкції входять камера з електролітом, сильфони і поплавець. У міру занурення ЕД

поплавець, прагнучи спливи під дією відштовхуючої сили води, чинить тиск на сильфони. Внаслідок цього усередині камери ЕД створюється надмірний тиск, забезпечуючи необхідну подачу електроліту через електролітичний ключ. Недоліками цієї конструкції є припинення витікання електроліту при підйомі і залежність швидкості подачі електроліту від швидкості занурення пристрою.

Найбільш близьким до запропонованого технічного рішення по сукупності ознак є розроблений заявником, Морським гідрофізичним інститутом Національної академії наук України, електрод допоміжний [3] ЭВ-022 (Рт5.519.022). Він випробуваний в натурних умовах у складі глибоководних зондів типу Істок-7 до глибин 6000 метрів. Цей пристрій прийнятий як прототипи для кожного з винаходів, що входять до заявленої групи.

Прототип містить корпус з оргскла. Усередині корпусу, з боку його хвостовика, в комірці розташований хлорсрібний контакт у вигляді спіралі з срібного дроту, розміщеного в пасті з хлористого срібла і розчину хлористого калію. Комірка має кришку, через отвір якої комірка пов'язана з внутрішньою камерою ЕД. Камеру утворює гумовий сильфон, який за допомогою бандаж закріплений одним кінцем - на корпусі, а іншим - на втулці. Камера заповнена електролітом. У втулці виконаний капіляр, який грає роль отвору для електролітичного ключа. У отвір капіляра щільно вставлена скляна нитка так, щоб забезпечити задану швидкість витікання електроліту. Тиск на гумовий сильфон з електролітом забезпечується за рахунок пружини, яка підтискає втулку у бік сильфону. Пружина зводиться при заповненні камери електролітом. Для зведення пружини призначені гайка і штирі, що взаємодіють з направляючими пазами огорожі ЕД. Пристрій містить пробку, герметизуючу камеру ЕД після її заповнення електролітом.

Загальними суттєвими ознаками прототипу і заявленого технічного рішення є: заповнена електролітом камера, втулка, яка подпружинена для створення в камері надмірного тиску і виконана з капіляром для витікання електроліту з камери в досліджуване середовище, корпус, що містить комірку електролітичного контакту, що сполучається за допомогою каналу з електролітом камери.

Камера у вигляді гумового сильфону, електроліт в якому постійно знаходиться під надмірним тиском, забезпечує проведення гідрохімічних вимірювань як при спуску, так і при підйомі апаратури в досліджуваному середовищі. Проте таке виконання камери визначає і недоліки прототипу. По-перше, в процесі експлуатації в умовах агресивного морського середовища з часом в гумі утворюються мікротріщини. По-друге, закріплення сильфону на втулці і корпусі бандажем не забезпечує надійної і стабільної герметизації і електроізоляції електроліту в камері - під тиском пружини електроліт просочується через бандаж назовні. Сольовий місток, створений мікротріщиною гуми або недостатнім ущільненням бандажу, шунтує опір ізоляції між хлорсрібним електродом і електролітичним ключем ЕД. Виникнення такого шунтування важкопрогнозуємо і суттєво знижує стабільність

потенціалу ЕД, тобто знижує метрологічні параметри всієї вимірювальної системи.

У основу винаходу поставлене завдання створення проточного допоміжного електроду, в якому за рахунок ознак, що характеризують особливості виконання камери з електролітом і особливості створення в ній надмірного тиску, за рахунок особливостей герметизації і електроізоляції електроліту в камері забезпечується нова технічна властивість - усунення факторів, що створюють можливість шунтування опору ізоляції між контактом і електролітичним ключем. Вказана нова властивість обумовлює технічний результат винаходу - підвищення стабільності потенціалу електроду в процесі експлуатації, що підвищує надійність його роботи.

Поставлене завдання розв'язується тим, що, згідно першому варіанту винаходу, в проточному допоміжному електроді, що містить заповнену електролітом камеру, втулку, яка підпружинена для створення в камері надмірного тиску і виконана з капіляром для витікання електроліту з камери в досліджуване середовище, корпус, що містить комірку електролітичного контакту, що сполучається за допомогою каналу з електролітом камери, новим є те, що камера виконана в корпусі і має форму циліндра, а втулка виконана у вигляді поршня, встановленого в циліндр з герметизацією і електроізоляцією.

Згідно другому варіанту винаходу в проточному допоміжному електроді, що містить заповнену електролітом камеру, втулку, яка підпружинена для створення в камері надмірного тиску і виконана з капіляром для витікання електроліту з камери в досліджуване середовище, корпус, що містить комірку електролітичного контакту, що сполучається за допомогою каналу з електролітом камери, новим є те, що камера виконана у втулці і має форму циліндра, а корпус виконаний у вигляді поршня, встановленого в циліндр з герметизацією і електроізоляцією.

Сутність винаходу пояснюється за допомогою фігур 1 і 2, на яких зображені відповідно перший і другий варіанти винаходу. Перший варіант заявленої конструкції ЕД (Фіг. 1) містить корпус 1 з хвостовиком 2. Усередині корпусу 1 розміщена комірка 3 з срібним дротом 4 і пастою 5, що є сумішшю солі хлористого срібла і розчину хлористого калія. Один кінець дроту через гермоувід в хвостовику 2 виведений для підключення ЕД до електронної схеми приладу і є його вихідним сигнальним контактом. З іншого боку комірка 3 закрита кришкою 6 з отвором, заповненим губчастим матеріалом. Кришка 6 необхідна для запобігання попаданню пасти в заповнену електролітом камеру 7, оскільки за допомогою каналу 8 комірка сполучається з електролітом. Камера 7 виконана в корпусі 1 і має форму циліндра. У цей циліндр вставлений поршень - втулка 9. У втулці 9 виконаний капілярний отвір 10, що створює електролітичний ключ електроду. У капілярний отвір щільно вставлена скляна нитка (не показана), що забезпечує задану швидкість витікання електроліту з камери 7. У корпусі 1 виконаний заливальний отвір для заповнення камери електроду електролітом, яке після заливки

герметизується пробкою 11 з кільцем, ущільнення (кільце не показане). Електрод може бути виконаний без цього спеціального заливального отвору - наприклад, заливка і поповнення електроліту можуть здійснюватися безпосередньо через капіляр 10. Поверх корпусу 1 і втулки 9 встановлена огорожа 12. На огорожі 12 є зовнішнє різьблення для переміщення гайки 13 і два пази для ковзання двох штирів 14, встановлених на втулці 9. Між торцем огорожі 12 і втулкою 9 встановлена пружина 15, що підтискає поршень-втулку 9 в циліндрову камеру 7 корпусу, за рахунок чого в камері створюється надмірний тиск. Герметизація і ізоляція електроліту в камері 7, тобто герметизація і ізоляція з'єднання циліндр-поршень, здійснюються застосуванням ущільнення рухомого контакту, наприклад, у вигляді гумових манжет. В даному випадку герметизація і ізоляція забезпечуються масляним затвором - на циліндровій поверхні втулки 9, прилеглої до внутрішньої поверхні циліндра корпусу 1, виконана канавка 16 із заповнювачем.

Хвостовик 2, гайка 13 і штирі 14 можуть бути виконані з металу, стійкого в досліджуваному середовищі, наприклад, титанового сплаву або неіржавіючої сталі. Решта деталей конструкції повинна бути виконана із стійкого по відношенню до досліджуваного середовища і до електроліту непровідного конструкційного матеріалу, наприклад, оргскла, капролону, фторопласту. Як заповнювач канавки 16 застосована губчаста прокладка в ізолюючій рідині, наприклад, маслястийкий поролон в середовищі малов'язкого з високим опором ізоляції масла - поліметилсилоксанової рідини ПМС-10 або ПСС-5. Масло, з одного боку, володіє високими ізоляційними властивостями, а з іншого - перешкоджає просочуванню електроліту в досліджуване середовище. Пружина 15 вибирається залежно від вимоги до швидкості протікання електроліту в капілярі 10 і може бути виконана, наприклад, з неіржавіючої сталі 3Х13.

Згідно другому варіанту винаходу (Фіг. 2) електрод допоміжний, як і по першому варіанту, містить: корпус 1 з хвостовиком 2; комірку 3 з дротом 4 і пастою 5; кришку 6; заповнену електролітом камеру 7, яка сполучається каналом 8 з коміркою 3; втулку 9 з капіляром 10; пробку 11 заливального отвору; огорожу 12; гайку 13; штирі 14; пружину 15; засіб герметизації і електроізоляції електроліту в камері 7 - канавку 16 із заповнювачем. Як і в першому варіанті, камера 7 утворена з'єднанням циліндр-поршень. Відмінність конструкції циліндр-поршень в другому варіанті винаходу полягає в тому, що циліндр виконаний у втулці 9, а корпус 1 у вигляді поршня встановлений в цей циліндр, при цьому канавка 16 виконана на циліндровій поверхні корпусу 1, прилеглої до циліндрової поверхні втулки 9.

Робота пристрою здійснюється таким чином.

Заздалегідь ЕД заправляють електролітом. Для цього в заправний отвір замість пробки 11 встановлюють ліжку, а гайку 13 переміщують до упору у бік заправного отвору. При цьому об'єм камери 7 в циліндрі мінімальний. Заливають у ліжку електроліт і переміщують гайку 13 в протилежне крайнє положення. При цьому пружина 15 стис-

кається, а внутрішня порожнина ЕД наповнюється електролітом. Заглушають заправний отвір пробкою 11. Перед початком вимірювань гайку 13 знову переміщують, стискаючи пружину 15. Під впливом пружини в камері 7 створюється надмірний тиск, унаслідок чого в процесі вимірювань електроліт рівномірно протікає через капіляр 10 - витікає через електролітичний ключ ЕД в досліджуване середовище. Витрата електроліту звичайно складає 5-7 мл на добу.

Заявлений проточний допоміжний електрод простий в реалізації і унаслідок стабільності його потенціалу забезпечує високу якість інформації при наукових дослідженнях.

Джерела інформації:

1. Рабинович М. Е. Внуков Ю Л. Методы измерения гидрохимический параметров и их применение в зондирующих комплексах МГИ НАН Украины. - Севастополь, 1995.

2. Авторское свидетельство СССР № 494676, МКИ G 01 N 27/52. Датчик для измерения величины pH при высоких давлениях / А. М. Виницкий, А. А. Сахаров, И. М. Цыганков, И. А. Островерх (СССР), - № 1783346/SU; Заявлено 06.05.72, опубл. 05.12.75, Бюл. № 45.

3. Электрод ЭВ-022 (Рт5.519.022) - прототип.

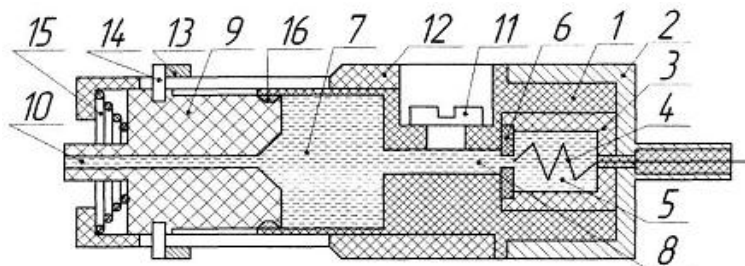


Fig. 1

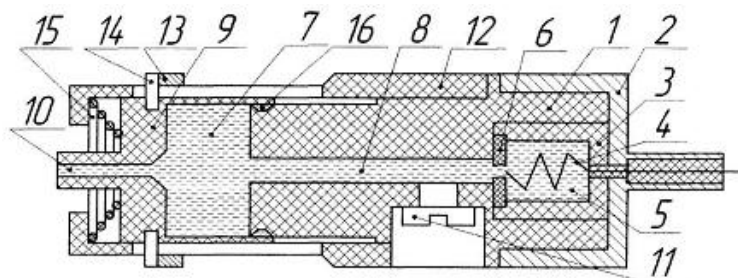


Fig. 2