



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 102300

(13) C2

(51) МПК

G01N 27/416 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2011 13591	(72) Винахідник(и):	Кірющенко Ігор Георгійович (UA), Шаповалов Ростіслав Олегович (UA)
(22) Дата подання заявки:	18.11.2011	(73) Власник(и):	МОРСЬКИЙ ГІДРОФІЗИЧНИЙ ІНСТИТУТ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, вул. Капітанська, 2, м. Севастополь, 99000, Україна (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.06.2013	(74) Представник:	Фоміна Ганна Георгіївна, зав. відділом інтелектуальної власності МГІ НАН України
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.03.2013, Бюл.№ 6	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	UA 93299 C2; 25.01.2011 SU 494676; 05.12.1975 RU 2127427 C1; 10.03.1999 GB 1068820 A; 17.05.1967 US 3652439; 28.03.1972
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.06.2013, Бюл.№ 12		

(54) ЕЛЕКТРОД ПОРІВНЯННЯ ДЛЯ ГЛИБОКОВОДНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

(57) Реферат:

Винахід належить до техніки вимірювань гідрохімічних параметрів водних середовищ в океанографічних, гідрографічних і екологічних дослідженнях і може бути використаний в різних технологічних процесах, пов'язаних з контролем концентрації (активності) іонів розчинених речовин. Електрод містить корпус (1) у вигляді циліндра, який прикріплений через ущільнення (2) до хвостовика (3). У середині корпусу (1) через ущільнення (4) рухомого контакту встановлений контейнер (5), виконаний у вигляді стакана з фланцем. В порожнині контейнера (5) знаходиться потенціалотвірний елемент, який складається з срібного дроту (6) і обволікаючої його пасти AgCl/KCl (7). Дріт (6) з ущільненням виведений через осьовий отвір, виконаний в днищі контейнера (5). Контейнер (5) закритий кришкою (8), в якій виконаний осьовий отвір (9), в який встановлений фільтр. На контейнер (5) герметично встановлений сильфон (10), заповнений розчином KCl (11). Іншою своєю стороною сильфон (10) герметично закріплений на втулці сольового містка, яка виконана розбірній і має широку частину - фланець (12) з осьовим отвором, і вузьку частину - стрижень (13) з осьовим крізним капілярним отвором (14). Стрижень (13) укручений через ущільнення (15) в осьовий отвір фланця (12). З боку зовнішньої твірної фланця (12), перпендикулярно його осьовій лінії, встановлені штифти (16). Вся конструкція встановлена в стакан (17), виконаний з осьовим отвором в дні - під стрижень (13), подовжніми прорізами на його твірній - для штифтів (16), і різьбленням по його зовнішній поверхні. На дні стакана (17) встановлена пружина (18), яка підпирає торець фланця (12). В осьовий отвір хвостовика (3) роз'єм (21) встановлений через ущільнення (22). Вивід дроту (6) припаяний до виводу роз'єму (21) провідником (23) в ізоляції. Порожнина корпусу (1), яка утворена торцем контейнера (5) і торцем хвостовика (3), заповнена електроізолюючою рідиною

UA 102300 C2

(24). Досягається підвищення надійності роботи електроду і поліпшення його експлуатаційних якостей.

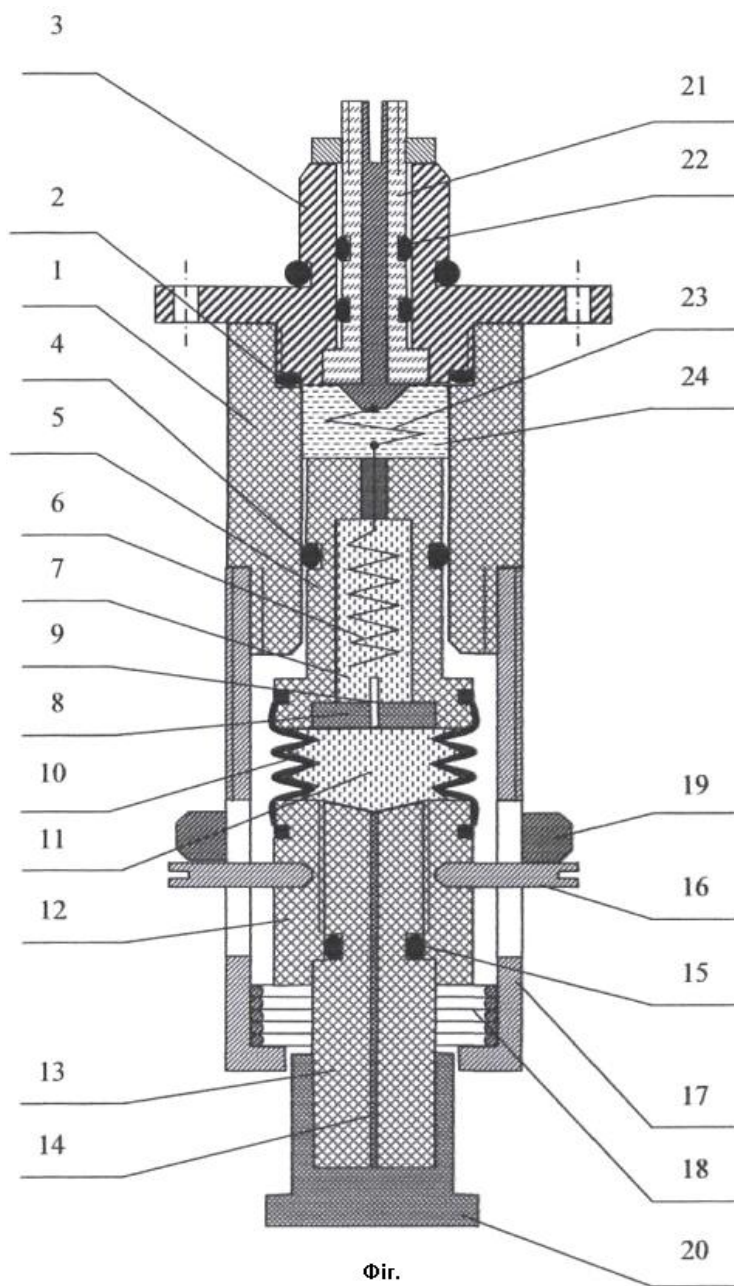


Fig.

Винахід належить до техніки вимірювань гідрохімічних параметрів водних середовищ в океанографічних, гідрографічних та екологічних дослідженнях і може бути використаний в різних технологічних процесах, пов'язаних з контролем концентрації (активності) іонів розчинених речовин.

При оперативних гідрохімічних дослідженнях широко застосовують потенціометричні методи для реалізації електрохімічних систем вимірювання, ефективно автоматизуючи працю вчених, на відміну від методів прямого хімічного аналізу, особливо з появою іоноселективних електродів. Проте кожна галузь застосування має свою специфіку, а значить - і свою технологію реалізації, свої труднощі. Вимірювальний електрод - це лише складова частина електрохімічної системи, іншою складовою частиною якої є електрод порівняння, по відношенню до якого вимірюють інформаційний потенціал або струм вимірювального електрода. Досвід показує [1], що майже 75 % труднощів при роботі з вимірювальними електродами пов'язано з проблемами електродів порівняння.

Відомий електрод порівняння лабораторний [2], що широко випускається промисловістю і має досить стабільний потенціал, порядку +0,203 В, незалежно від складу досліджуваного середовища. Електрод має скляний корпус, заповнений розчином KCl, який поступово витікає з корпусу через ключ в зовнішнє середовище. Усередині корпусу знаходиться хлорсрібний електрод, виконаний у вигляді спіралі з срібного дроту, яка занурена у пасту з AgCl і KCl. Це є потенціалотвірним елементом, який ущільнений з двох сторін в скляному корпусі. Ущільнення виконані з гуми. Через одне з ущільнень виходить срібний дріт для підключення до вимірювальної схеми, а в іншому ущільненні виконаний осьовий отвір для сполучення хлорсрібного електрода з розчином KCl в корпусі електрода. В осьовому отворі розташований фільтр для утримання пасту AgCl/KCl між ущільненнями.

Через те, що потенціалотвірний срібний дріт не має спеціального закріплення, при глибоководних вимірюваннях існує велика вірогідність, що рідина, що знаходиться в корпусі, під дією глибинного тиску почне витікати по срібному дроту у бік вимірювальної схеми, що спричиняє за собою вихід електрода з ладу. Це є недоліком аналога.

Відомий електрод порівняння [3], розроблений і виготовлений в Спеціальному конструкторсько-технологічному бюро заявника, Морського гідрофізичного інституту НАН України. (В документації СКТБ МП НАН України цей пристрій числиться під децимальним номером Рт 5.519.022 - Електрод ЭВ-022). Пристрій дуже добре проявив себе в експлуатації і застосовується дотепер.

Пристрій є хлорсрібним електродом проточного типу. Електрод містить циліндровий корпус, виготовлений з оргскла. В порожнині корпусу через радіальне ущільнення встановлений контейнер. Усередині контейнера розташований потенціалотвірний елемент. Він виконаний у вигляді спіралі з срібного дроту і пасту AgCl/KCl, що обволікає цей дріт.

Контейнер закритий кришкою з ущільненням, яка має осьовий отвір, заповнений фільтром. На корпусі одним своїм кінцем герметично закріплений гумовий сильфон, заповнений розчином хлористого калію KCl, і цей розчин через отвір кришки сполучається з пастою AgCl/KCl контейнера. Фільтр необхідний для запобігання попадання пасту AgCl/KCl з контейнера в сильфон з розчином KCl.

Інший кінець гумового сильфона герметично закріплений на широкому кінці втулки, вузький кінець якої виконаний у вигляді капіляра з крізним осьовим отвором, в який щільно встановлена скляна нитка. Втулка є сольовим містком між розчином KCl в сильфоні і зовнішнім середовищем.

По зовнішній твірній широкого кінця втулки перпендикулярно осьовій лінії втулки встановлені штифти.

Вся ця конструкція поміщена в стакан, який має осьовий отвір в дні, подовжні прорізи для штифтів і різьблення по зовнішній поверхні. Стакан встановлений на корпусі так, щоб в процесі роботи капіляр сольового містка через осьовий отвір в дні стакані сполучався із зовнішнім середовищем.

Між дном стакану і широким кінцем втулки розташована пружина, через осьовий отвір якій пропущений капіляр. Пружина підпирає втулку убік від дна стакану, створюючи тим самим надмірний тиск усередині сильфона. На різьблення стакану накручена гайка, що взаємодіє зі штифтами при фіксації положення сильфона в неробочому стані.

З корпусом герметично сполучений хвостовик, виконаний у вигляді фланця з крізним осьовим отвором, в який встановлений роз'єм. Центральний провідник роз'єму за допомогою ізолюваного дроту припаяний до срібного дроту (спіралі) із зовнішньої сторони контейнера. За допомогою роз'єму електрод підключають до вимірювального коло приладу.

В неробочому режимі на капіляр надітий захисний ковпачок. На бічній поверхні корпусу виконаний заправний отвір з різьбленням, в яке встановлена пробка.

Для заправки електрода електролітом замість пробки встановлюють лійку, а гайку відгортають у бік корпусу до упора. При цьому сильфон під дією пружини повністю стискається. Потім у лійку заливають необхідну кількість KCl і обертанням гайки, з упором на штифти, переміщують сольовий місток у бік дна стакана. Пружина при цьому стискається, а сильфон розтягується.

Цей електрод порівняння по сукупності суттєвих ознак найбільш близько співпадає із заявленим технічним рішенням, тому прийнятий як прототип.

Схожими суттєвими ознаками прототипу і заявленого винаходу є: циліндровий корпус, виконаний з осьовою порожниною, в яку через радіальне ущільнення встановлений циліндровий контейнер, виконаний з осьовою порожниною, яка з ущільненням закрита кришкою і заповнена пастою AgCl/KCl, в якій розташований срібний дріт, вивід якого з ущільненням пропущений через виконане в контейнері осьовий отвір, електрично ізольований і сполучений з виводом роз'єму, встановленого в кризовому осьовому отворі хвостовика, який герметично закріплений на корпусі, сильфон, заповнений розчином KCl, що сполучається з порожниною контейнера через отвір, виконаний в кришці, сольовий місток у вигляді циліндрової втулки з осьовим капілярним отвором, на одному кінці якої герметично закріплений сильфон, втулка розміщена в стакані, який закріплений на зовнішній стороні корпусу, в поперечній площині втулки з боку її зовнішньої твірної виконані радіальні отвори, в які встановлені штифти, в стакані виконані подовжні прорізи під штифти і осьовий отвір в дні, в яке пропущений інший кінець втулки так, що капілярний отвір сполучається із зовнішнім середовищем, на дні стакана встановлена пружина, яка підпирає втулку, на зовнішній твірній стакана встановлена фіксуюча гайка, в осьовий отвір кришки встановлений фільтр.

Разом з безперечними перевагами прототип має технологічні недоліки, а саме.

При невдалому закладенні срібного дроту (що може виявитися не відразу) через те, що адгезію по всій поверхні дроту перевірити важко, в процесі експлуатації під дією зовнішнього тиску електроліт починає просочуватися по дроту через контейнер. При глибинних вимірюваннях це спостерігається як стрибкоподібні зміни інформаційного сигналу вимірника. Особливо переконливо цей ефект спостерігається тоді, коли електрод порівняння обслуговує декілька вимірювальних каналів - тоді стрибкоподібні зміни сигналу з'являються одночасно в декількох вимірювальних сигналах. Прямі технологічні прийоми по поліпшенню надійності закладення срібного дроту вимушують виконувати днище контейнера товщим, але до кінця проблему не усувають - срібний дріт залишається навантаженим. Оскільки контейнер через різьблення роз'єму напряду сполучається з електронікою, при руйнуванні контейнера, наприклад, при ударі на глибині, вода потрапить у вимірник з електронікою, до якого приєднаний електрод порівняння. Повітря, що залишилося між стінками контейнера і корпусом електрода після збірки, може потрапити всередину сильфона з розчином KCl, перекрити канали і вивести з ладу електрод - саме таке застереження приведено в документації на нього. Щоб уникнути цього, після кожної заправки електрода електролітом його необхідно вакуумувати, для чого необхідно зняти електрод з вимірника, задіювати вакуумний насос. Звичайно, в умовах експедиції це часом нездійсненно.

Сольовий місток може бути перекритий унаслідок появи пухирців повітря в капілярі або біологічних інгредієнтів (мікроорганізмів) в неробочому об'ємі електроліту - в місцях сполучення контейнера з корпусом. В цих випадках необхідно або замінювати електрод на новий і переградувати вимірювальний канал, або розбирати електрод і кип'ятити капіляр, як вказано в інструкції з експлуатації електрода.

В основу винаходу поставлена задача створення електрода порівняння для глибоководних досліджень, сукупністю суттєвих ознак якого забезпечуються нові технічні властивості:

- зрівнювання статичного тиску всередині і зовні контейнера, що приводить до розвантаження срібного дроту і усуває необхідність технологічно складного спеціального закладення дроту;

- значне зменшення неробочого об'єму розчину KCl за рахунок виключення порожнини, утвореної сполученням контейнер-корпус;

- можливість оперативної заміни капіляра, що вийшов з ладу;

- забезпечення надійної роботи вимірювального приладу (зонда, в який встановлений електрод) при руйнуванні контейнера з потенціалотвірним елементом, наприклад, при ударі на глибині об якийсь об'єкт (що важко візуалізується і передбачається оператором), за рахунок додання роз'єму, через який електрод підключений до електронної вимірювальної схеми приладу, герметичних властивостей.

Вказані нові властивості особливо виявляються в складних експедиційних умовах і обумовлюють досягнення технічного результату винаходу - підвищення надійності роботи електрода і поліпшення його експлуатаційних якостей.

Поставлена задача розв'язується тим, що в заявленому електроді порівняння для
 5 глибоководних досліджень, який містить циліндровий корпус, виконаний з осьовою порожниною, в яку через радіальне ущільнення встановлений циліндровий контейнер, виконаний з осьовою порожниною, яка з ущільненням закрита кришкою і заповнена пастою AgCl/KCl , в якій розташований срібний дріт, вивід якого з ущільненням пропущений через виконане в контейнері осьовий отвір, електрично ізольований і сполучений з виводом роз'єму, встановленого в
 10 крізному осьовому отворі хвостовика, який герметично закріплений на корпусі, сильфон, заповнений розчином KCl , що сполучається з порожниною контейнера через отвір, виконаний в кришці, сольовий місток у вигляді циліндрової втулки з осьовим капілярним отвором, на одному кінці якої герметично закріплений сильфон, втулка розміщена в стакані, який закріплений на зовнішній стороні корпусу, в поперечній площині втулки з боку її зовнішньої твірної виконані
 15 радіальні отвори, в які встановлені штифти, в стакані виконані подовжні прорізи під штифти і осьовий отвір в дні, в яке пропущений інший кінець втулки так, що капілярний отвір сполучається із зовнішнім середовищем, на дні стакана встановлена пружина, яка підпирає втулку, на зовнішній твірній стакана встановлена фіксуюча гайка, в осьовий отвір кришки встановлений фільтр, новим є те, що інший кінець сильфона герметично закріплений на іншому
 20 торці контейнера, порожнина корпусу має заповнене електроізолюючою рідиною простір, який обмежений з одного боку - торцем контейнера, встановленого в порожнину через ущільнення рухомого контакту, а з другого боку - торцем хвостовика, який встановлений в порожнину через ущільнення і в отвір якого роз'єм встановлений через ущільнення, вивід роз'єму занурений в електроізолюючу рідину і сполучений з розміщеним в електроізолюючій рідині виводом дроту,
 25 при цьому втулка виконана розбірній у вигляді фланця з крізним осьовим отвором, в якому з ущільненням встановлений стрижень з осьовим капілярним отвором.

Суть винаходу пояснюється за допомогою креслення, на якому приведений загальний вид електрода порівняння, в розрізі.

Корпус 1 є порожнистим циліндром, прикрученим через ущільнення 2 до хвостовика 3.
 30 Усередині корпусу 1 через рухоме радіальне ущільнення 4 встановлений контейнер 5, виконаний у вигляді стакана з фланцем. В порожнині контейнера 5 знаходиться потенціалотвірний елемент, який складається з срібного дроту 6 і обволікаючої його пасти AgCl/KCl 7. Контейнер 5 може бути виконаний з будь-якого електроізоляційного матеріалу, бажано непрозорого, щоб не засвічувати AgCl - наприклад, з кольорового оргскла, як і в прототипі.
 35

Срібний дріт 6 з ущільненням виведений через осьовий отвір, виконаний в днищі контейнера 5 - через адгезійний матеріал, наприклад, клей, або через гумову пробку, як в лабораторному електроді ЭВЛ-1МЗ.1.

Контейнер 5 закритий кришкою 8, в якій виконаний осьовий отвір 9, в який встановлений
 40 фільтр (позицією не позначений). З боку кришки 8 на контейнер 5 (на його фланець) герметично встановлений сильфон 10, заповнений розчином KCl 11.

Іншою своєю стороною сильфон 10 герметично закріплений на втулці сольового містка, яка теж виконана з електроізоляційного матеріалу, наприклад, оргскла.

Втулка виконана розбірній і має широку частину - фланець 12 з осьовим отвором, і вузьку частину - стрижень 13 з осьовим крізним капілярним отвором 14, який укручений через
 45 ущільнення 15 в отвір фланця 12. Основною ланкою сольового містка є капілярний отвір 14, призначений для повільного витікання розчину KCl в зовнішнє середовище.

Для розтягання сильфона 10 перпендикулярно осьовій лінії фланця 12 на його зовнішній твірній встановлені штифти 16.

50 Вказана конструкція встановлена в стакан 17, виконаний з осьовим отвором в дні - під стрижень 13, подовжніми прорізами на його твірній - для штифтів 16, і різьбленням по його зовнішній поверхні. Стакан 17 встановлений на корпусі 1 так, що стрижень 13 виходить за межі отвору в дні стакана, і капілярний отвір 14 постійно сполучається із зовнішнім середовищем.

На дні стакана 17 встановлена пружина 18, яка підпирає торець фланця 12 і призначена для
 55 створення надмірного тиску в сильфоні 10.

Стакан 17 виконує дві функції - захисної огорожі для сильфона 10 і ланки, що управляє стисненням і розтягуванням сильфона, для чого на стакан 17 накинута гайка 19, взаємодіюча зі штифтами 16.

60 Щоб в неробочому режимі капілярний отвір 14 не висихав, на стрижень 13 надягають захисний ковпачок 20.

Хвостовик 3 виконаний у вигляді фланця з титана або неіржавіючої сталі з крізним осьовим отвором. Для електричного підключення електрода до електронної вимірювальної схеми зонда і її герметизації від рідин, що містяться в електроді, в осьовий отвір хвостовика 3 встановлений роз'єм 21 через ущільнення 22.

5 Вивід срібного дроту 6 припаяний до виводу роз'єму 21 провідником 23 в ізоляції.

Для зрівнювання тиску усередині контейнера 5 з боку розчину KCl, що знаходиться в сильфоні 10, і з боку виводу срібного дроту 6, що знаходиться за межами контейнера 5, порожнина корпусу, утворена торцем контейнера і торцем хвостовика, заповнена електроізолюючою рідиною 24, наприклад маслом.

10 Пристрій працює таким чином.

На відміну від прототипу, запропонований пристрій заправляють не через вигвинчену пробку, а через вигвинчений капіляр (стрижень) 13.

Після чого відпускають штифти 16, відгвинтивши накидну гайку 19. Під дією розтягування пружини 18 сильфон 10 стискається, вимушуючи електроліт 11 витікати через капілярний отвір 14 в зовнішнє середовище. В цьому процесі, на відміну від прототипу, не задіяна зона сполучення контейнера 5 з корпусом 1, що виключає попадання випадкових пухирців повітря з цієї зони в робочий розчин KCl 11, яким заповнений сильфон 10.

20 Якщо в заповненій маслом 24 порожнині, утвореної торцем контейнера 5 і торцем хвостовика 3, залишиться пухирець повітря, то при зануренні електрода на глибину тиск зовнішнього середовища, що збільшується, примусить контейнер 3 працювати в осьовому отворі корпусу 1 як поршень, стискаючи пухирець повітря і зрівнюючи тиск на срібний дріт 6 з обох її кінців.

Використані джерела:

25 1. Камман К. Работа с ионселективными электродами / Пер. с нем., под ред. док. хим. наук О.М. Петрухина - М: Мир, 1980.

2. Паспорт на ЭВЛ-1МЗ.1.

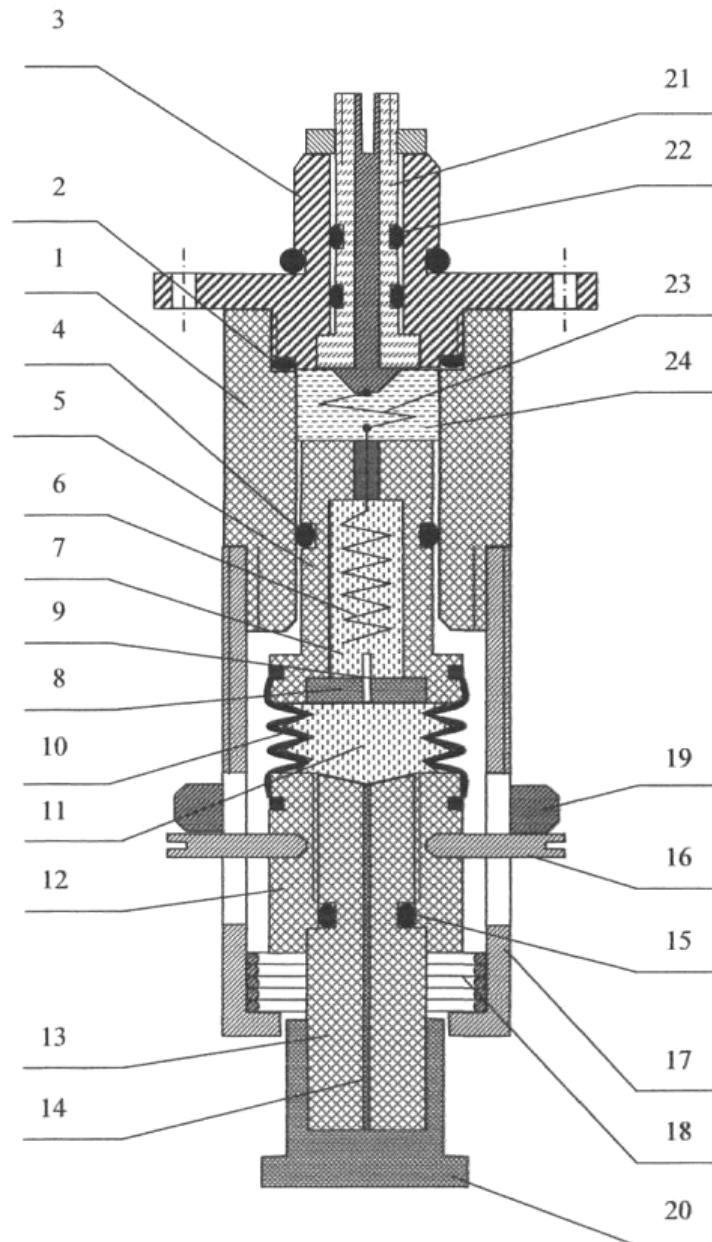
3. Рабинович М.Е., Внуков Ю.Л. Методы измерения гидрохимических параметров и их применение в зондирующих комплексах МГИ НАН Украины / Препринт МГИ НАН Украины - Севастополь.: СО "ЭКОСИ - Гидрофизика", 1995,-76 с. - прототип.

30

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Електрод порівняння для глибоководних досліджень, який містить циліндричний корпус, виконаний з осьовою порожниною, в яку через радіальне ущільнення встановлений циліндричний контейнер, виконаний з осьовою порожниною, яка з ущільненням закрита кришкою і заповнена пастою AgCl/KCl, в якій розташований срібний дріт, вивід якого з ущільненням пропущений через виконаний в контейнері осьовий отвір, і сполучений з виводом роз'єму, встановленого в крізному осьовому отворі хвостовика, який герметично закріплений на корпусі, сильфон, заповнений розчином KCl, що сполучається з порожниною контейнера через отвір, виконаний в кришці, сольовий місток у вигляді циліндрової втулки з осьовим капілярним отвором, на одному кінці якої герметично закріплений сильфон, втулка розміщена в стакані, який закріплений на зовнішній стороні корпусу, в поперечній площині втулки з боку її зовнішньої твірної виконані радіальні отвори, в які встановлені штифти, в стакані виконані подовжні прорізи під штифти і осьовий отвір в дні, в яке пропущений інший кінець втулки так, що капілярний отвір сполучається із зовнішнім середовищем, на дні стакана встановлена пружина, яка підпирає втулку, на зовнішній твірній стакана встановлена фіксуюча гайка, в осьовий отвір кришки встановлений фільтр, який **відрізняється** тим, що інший кінець сильфона герметично закріплений на іншому торці контейнера, порожнина корпусу має заповнений електроізолюючою рідиною простір, який обмежений з одного боку торцем контейнера, встановленого в порожнину через ущільнення рухомого контакту, а з другого боку - торцем хвостовика, який встановлений в порожнину через ущільнення і в отвір якого роз'єм встановлений через ущільнення, вивід роз'єму занурений в електроізолюючу рідину і сполучений з розміщеним в електроізолюючій рідині виводом дроту, при цьому втулка виконана розбірною у вигляді фланця з крізним осьовим отвором, в якому з ущільненням встановлений стрижень з осьовим капілярним отвором.

55



Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

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