



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

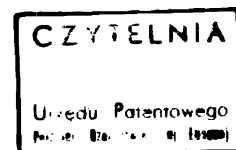
Int. Cl.<sup>4</sup> G01N 33/18  
C02F 1/48

Zgłoszono: 87 04 08 (P. 265088)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 88 04 14

Opis patentowy opublikowano: 1990 08 31



Twórcy wynalazku: Marcei Cyrkiewicz, Henryk Scholl, Marek Zieliński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Łódzki,  
Łódź (Polska)

### Sposób analizowania tlenu rozpuszczonego w wodzie poddawanej działaniu pola magnetycznego

Przedmiotem wynalazku jest sposób analizowania tlenu rozpuszczonego w wodzie poddawanej działaniu pola magnetycznego, mającej zastosowanie zwłaszcza jako wody kotłowej i technologicznej.

Znany jest sposób opisany przez Jerzego Minczewskiego i Zygmunta Marczenko w książce p.t. „Chemia analityczna, Tom II, Analiza ilościowa“, Państwowe Wydawnictwa Naukowe, 1973 r., polegający najpierw na pobraniu próbki badanej wody poprzez przepuszczenie strumienia badanej wody w ciągu określonego czasu za pomocą rurki szklanej sięgającej do dna butelki, a następnie jej napełnieniu wskutek powolnego wyjęcia z niej rurki i zamknięcia butelki ściętym skośnie szczelnym korkiem tak aby nie pozostał w butelce pęcherzyk powietrza. Tak przygotowana próbka jest poddana oznaczeniu w niej rozpuszczalnego tlenu metodą Winklera, polegającą na dodaniu do niej siarczanu manganowego i jej zalkalizowaniu. Po utlenieniu tlenem zawartym w wodzie jonów  $Mn^{++}$  do  $Mn^{++++}$  wprowadza się KJ i całość z zawiesiną  $MnO_2$  zakwasza się, a wydzielony w równoważnej do  $MnO_2$  a pośrednio do tlenu, jod odmiareczkuje się wobec skrobi za pomocą  $Na_2S_2O_3$ .

Niedogodnością tego sposobu jest to, że w oznaczeniu tlenu przeszkadzają zawarte w wodzie substancje utleniające i/lub redukujące, bowiem substancje utleniające utleniają dodatkowo jony jodkowe a substancje redukujące reagują z wydzielonym w reakcji jodem. Natomiast wpływ żelaza /III/ usuwa się przez dodanie do badanej próbki fluorku potasu, a w przypadku obecności azotynów dodaje się azydku sodowego.

W celu uniknięcia dodatkowych oznaczeń ilościowych substancji utrudniających oznaczenie ilości rozpuszczonego tlenu w badanej próbce, stosuje się metodę polarograficzną.

Według książki G.W.C. Milnera p.t. „Polarografia i inne metody elektrometryczne w analizie chemicznej“, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1962 r., sposób polarograficznego oznaczania tlenu w wodzie polega, przy takich samych zasadach pobierania próbek jak do metody Winklera, na tworzeniu przez redukujący się tlen na kropłowej elektrodzie rtęciowej, dwóch fal na krzywej polarograficznej. Pierwsza fala jest wynikiem redukcji tlenu do nadtlenu wodoru, a druga fala rozciągnięta o wysokości równej wysokości pierwszej fali, odpowiada redukcji nadtlenu wodoru do wody lub jonów wodorotlenowych.

Niedogodnością obu znanych metod przy wykonywaniu analizy tlenu rozpuszczonego w wodzie wskutek poddawania jej oddziaływaniu pola magnetycznego jest to, że w metodzie Winklera lub polarograficznej próba jest bez nawet pęcherzyka powietrza, natomiast w oznaczeniu tlenu rozpuszczonego w wodzie wskutek działania pola magnetycznego jest konieczne aby nad powierzchnią badanej cieczy była ściśle określona objętość powietrza. Także odczynniki jak i sama badana próbka nie mogą zawierać rozpuszczonego tlenu, w związku z czym muszą być przedmuchiwane korzystnie argonem. Poza tym miareczkowanie badanej próbki odbywa się w atmosferze otoczenia, co jest niedopuszczalne w przypadku oznaczenia tlenu w wodzie poddawanej działaniu pola magnetycznego, ponieważ w efekcie odwracalnego przechodzenia tlenu o własnościach paramagnetycznych początkowo z nad cieczy do cieczy a następnie o własnościach diamagnetycznych przy przechodzeniu z cieczy nad ciecz, tworzą znaczne zmiany ciśnienia tlenu cząstkowego i analiza musi się odbywać w warunkach pozbawionych tlenu, korzystnie w otoczeniu argonu w warunkach zamkniętych.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że z odczynników jak i z badanej próbki usuwa się rozpuszczony w nich tlen za pomocą korzystnie argonu, a samą próbkę następnie poddaje się ilościowemu natlenieniu grawitacyjnym nad poziomem cieczy i w warunkach hermetycznych działaniu pola magnetycznego, przy czym oznaczanie rozpuszczonego w niej tlenu pod wpływem tego pola dokonuje się w otoczeniu beztlenowym korzystnie argonu poprzez znane miareczkowanie lub metodą polarograficzną.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że dzięki odpowiedniemu przygotowaniu próbek analitycznej w hermetycznym naczynku pomiarowym z ściśle określoną objętością powietrza nad pozbawioną rozpuszczonego w niej tlenu cieczą badaną, oraz dokonywanie miareczkowania badanej próbki po oddziaływaniu na nią pola magnetycznego, w otoczeniu gazu o własnościach diamagnetycznych korzystnie argonu a także wskutek usuwaniu tlenu rozpuszczonego w stosowanych odczynnikach, oznaczanie ilości tlenu rozpuszczonego w wodzie poddawanej działaniu pola magnetycznego jest możliwe do wykonania metodą Winklera lub polarograficzną.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w następujących przykładach wykonania.

Przykład I. Usuwanie tlenu z odczynników stosowanych w metodzie Winklera.

Poszczególne odczynniki jak:  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w postaci 40% roztworu wodnego, 15 części wagowych KJ i 50 części wagowych NaOH w 100 częściach objętościowych wody, stężony  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , oraz 0,025 n roztworu wodnego  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , którego jedna część objętościowa użyta w trakcie miareczkowania odpowiada 0,2 częściom wagowym tlenu, poddaje się przedmuchiwaniu gazem diamagnetycznym korzystnie argonem w czasie 30–50 minut.

Przykład II. Przygotowanie obróbki analitycznej na przykład wody.

Z pojemnika zawierającego wodę kotłową lub technologiczną, dozuje się do naczynka pomiarowego w ilości korzystnie  $\frac{2}{3}$  jego objętości  $V_s$ , podczas gdy  $\frac{1}{3}$  jego objętości  $V_p$  zawiera powietrze. Z próbki usuwa się rozpuszczony w niej tlen, analogicznie jak z odczynników i próbkę w otwartym naczynku poddaje się grawitacyjnemu natlenianiu tlenem z powietrza w czasie 10–20 minut. Po tym próbkę hermetycznie zamkniętą umieszcza się w termostacie powietrznym o temperaturze korzystnie  $20^\circ\text{C}$ , usytuowanym w polu magnetycznym o regulowanym natężeniu  $H_z$  w zakresie od 0–16 000 Oe, co soę równa od  $0-127,3248 \cdot 10^4 \text{ A/m}^{-1}$ .

Przykład III. Analiza badanej próbki na zawartość tlenu rozpuszczonego w cieczy pod wpływem określonego czasu oddziaływania na nią pola magnetycznego.

Po upływie przykładowo 2 godzin wyłącza się oddziaływanie pola magnetycznego, wyjmuje naczynko z termostatu i następnie umieszcza się w komorze stale przepłukiwanej gazem diamagnetycznym korzystnie argonem pod ciśnieniem odpowiadającym warunkom natleniania próbki nad powierzchnią cieczy. Następnie w otoczeniu argonu przelewa się próbkę z naczynka do kolby dodając do niej przygotowane odczynniki według przykładu I w ilości: 2 części objętościowe 40% roztworu  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i dwie części objętościowe alkalicznego roztworu KJ. Po wymieszaniu całości w czasie 10 minut, gdy powstały osad  $\text{MnO}_2$  aq osiadł na dnie kolby, roztwór zakwasza się 2 częściami objętościowymi stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i całość przy mieszaniu miareczkuje się wydzielający się jod 0,025 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  dodając pod koniec miareczkowania skrobię. Odmiareczkujący  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  wydzielający się jod, jest równoważny do ilości wytrąconego  $\text{MnO}_2$ , a pośrednio do ilości tlenu

rozpuszczonego w badanej próbce, co jest uzależnione od czasu trwania pola magnetycznego i jego natężenia. Tak wykonana analiza metodą Winklera jest stosowana wówczas, gdy próbka nie zawiera substancji utleniających i/lub redukujących.

W przypadku gdy badana próbka zawiera substancje o własnościach redukujących i/lub utleniających, wówczas próbkę tak samo w otoczeniu argonu przelewa się do naczynka polarograficznego i po podłączeniu do polarografu rejestruje się pierwszą falę polarograficzną z której wysokości wyznacza się w znany sposób zawartość tlenu.

Analitycznie zostało ustalone, że największa rozpuszczalność tlenu z powietrza w wodzie następuje po 2 godzinach oddziaływania pola magnetycznego, to jest 40% z objętości  $V_p$  naczynka pomiarowego, co obrazuje wykres przedstawiający zależność zmian stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie  $\text{CO}_2 / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} /$  w funkcji czasu trwania oddziaływań pola magnetycznego  $\eta_{\text{Hz}} / \text{h} /$  dla dwóch wybranych natężeń stałych pól magnetycznych  $\text{Hz} / \text{A} / \text{m}^{-1} / = \text{constans}$ . Na przykład dla czasu 2 godzin i przy natężeniu  $\text{Hz} = 636\,624 \cdot 10^4 \text{ A} / \text{m}^{-1}$  stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie wynosi  $15,34 \text{ CO}_2 / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 10^{-3}$ , podczas gdy w tym samym czasie przykładowo korzystnie w okresie 2 godzin przy natężeniu pola magnetycznego  $\text{Hz} = 23,8734 \cdot 10^4 \text{ A} / \text{m}^{-1}$  stężenie  $\text{CO}_2$  wynosi  $18,02 / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 10^{-3} /$ , wówczas gdy stężenie naturalne tlenu rozpuszczonego w wodzie bez oddziaływania pola magnetycznego wynosiło  $\text{CO}_2 = 13,09 / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 10^{-3} /$ .

### Zastrzeżenie patentowe

Sposób analizowania tlenu rozpuszczonego w wodzie poddawanej działaniu pola magnetycznego, w którym ilościowe jego oznaczenie odbywa się metodą Winklera lub polarograficzną, **znamienny tym**, że z odczynników jak i z badanej próbki usuwa się rozpuszczony w nich tlen za pomocą korzystnie argonu, a samą próbkę następnie poddaje się ilościowemu natlenieniu grawitacyjnemu nad poziomem cieczy badanej i w warunkach hermetycznych działaniu pola magnetycznego, przy czym oznaczanie rozpuszczonego w niej tlenu pod wpływem tego pola dokonuje się polarograficznie lub za pomocą miareczkowania w otoczeniu beztlenowym korzystnie argonu.

