



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

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

Int. Cl.<sup>4</sup> G01N 27/30

Zgłoszono: 87 05 11 (P. 265661)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 88 06 09

Opis patentowy opublikowano: 1990 06 30



Twórcy wynalazku: Henryk Scholl, Marcei Cyrkiewicz, Marek Zieliński

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

### Sposób wytwarzania elektrody metalicznotlenkowej o aktywnej powierzchni, do szczególnych oznaczeń elektrochemicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elektrody metalicznotlenkowej o aktywnej powierzchni, do szczególnych oznaczeń elektrochemicznych, a mianowicie do wykonywania analiz ilościowych zawartości wolnego tlenu w roztworach.

Znany jest elektrochemiczny sposób wytwarzania elektrody metalicznotlenkowej z różnych metali, a zwłaszcza z metali szlachetnych.

W czasopiśmie Zeitschrift für physikalische Chemie, Lipsk 265/1984/, 1, str. 161–168 jest opisany sposób formowania warstwy tlenkowej na powierzchni elektrody złotej w kwasie nadchlorowym za pomocą chronowoltamperometrii cyklicznej, której zasadę teoretyczną opisał Zbigniew Galus w książce p.t. „Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej”, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1977 r. Także Andrzej Więckowski w rozprawie Uniwersytetu Warszawskiego p.t. „Analiza procesów adsorpcji elektrochemicznej na platynie”, Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, 1984 r., opisał tworzenie się warstwy tlenkowej na powierzchni elektrody złotej w kwasie nadchlorowym za pomocą chronowoltamperometrii cyklicznej. W obu sposobach, zwłaszcza na powierzchni elektrody złotej powstaje mieszanina tlenków  $Au_2O_3$  i śladowa ilość  $AuO_2$ .

Niedogodnością znanego sposobu jest to, że elektroda metalicznotlenkowa jest nieselektywna w stosunku do wolnego tlenu zawartego w roztworze i aby go oznaczyć ilościowo, jest wymagane tworzenie wieloelektrodowych układów z przeponami selektywnymi względem wolnego tlenu w roztworze.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że elektrodę metalicznotlenkową korzystnie złototlenkową  $Au, Au_2O_3$  zanurzoną w kwasie nadchlorowym poddaje się działaniu stałego i jednorodnego pola magnetycznego.

Dla wytworzenia elektrody metalicznotlenkowo-tlenowej, korzystnie  $Au, Au_2O_3, O_2/HClO_4$ , najpierw formuje się w znany sposób warstwę tlenkową  $Au_2O_3$  na elektrodzie złotej za pomocą chronowoltamperometrii cyklicznej korzystnie w 0,5 molowym kwasie nadchlorowym. Następnie ten kwas wraz z wytworzoną w nim elektrodą złototlenkową  $Au, Au_2O_3/HClO_4$  poddaje się działaniu stałego i jednorodnego pola magnetycznego w zamierzonym czasie. W pierwszej fazie procesu elektrodowego przy potencjale tej elektrody wynoszącym  $-0,088 V_{SH}$ , gdzie  $V_{SH}$  = potencjałowi w skali wodorowej, następuje wydzielanie się gazowego diamagnetycznego wodoru

Następnie przy osiągnięciu potencjału tej elektrody wynoszącym  $+1,832 V_{SH}$ , następuje wydzielanie się paramagnetycznego tlenu. Pod działaniem sił pola magnetycznego przy natężeniu  $H_z = \text{constans}$ , następuje usunięcie diamagnetycznego wodoru ponad ciecz, podczas gdy tlen paramagnetyczny nie uchodzi ponad ciecz i podlega stopniowemu skumulowaniu się w warstwie tlenkowej elektrody w zależności od ciśnienia wywieranego przez natężenie pola magnetycznego na wydzielający się tlen. Wskutek tego nasycenie wydzielającym się tlenem warstwy tlenkowej elektrody dochodzi do 100%, po czym z niej następuje dyfundowanie tlenu do wnętrza metalicznej części tej elektrody. Przy czym im większe następuje natężenie pola magnetycznego, a co za tym idzie i zwiększenie się ciśnienia wywieranego na paramagnetyczny tlen, tym staje się krótszy czas nasycenia tlenem części metalicznej elektrody. Przy dużych natężeniach pola magnetycznego, przykładowo  $H_z = 127,3248 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ , oraz szybkim wyrównaniu się ilości tlenu w części metalicznej i w warstwie tlenkowej elektrody, następuje ponowny wzrost ilości tlenu nasycającego warstwę tlenkową przy równorzędnie wzrastającym nasyceniem tlenem części metalicznej elektrody.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że dzięki wprowadzeniu tlenu do elektrody przykładowo złototlenkowej, otrzymuje się elektrodę selektywną w stosunku do wolnego tlenu zawartego w roztworze analizowanym. Wskutek tego elektroda  $\text{Au, Au}_2\text{O}_3/\text{HClO}_4$  nadaje się bezpośrednio, to jest bez pomocniczego układu elektrod i przepony, do selektywnych pomiarów zawartości wolnego tlenu w roztworze analizowanym, nawet po dłuższym przechowywaniu.

Przedmiot wynalazku jest podany w następujących przykładach wykonania i pokazany na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia wykres charakterystyki tworzenia się elektrody metalicznotlenkowo-tlenowej przy ośmiogodzinnym działaniu pola magnetycznego o natężeniu  $H_z = 63,6624 \cdot 10^4 \text{ Am}^{-1}$ , a fig. 2 — wykres charakterystyki tworzenia się elektrody metalicznotlenkowo-tlenowej przy sześciogodzinnym działaniu pola magnetycznego o natężeniu  $H_z = 127,3248 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Przykład I. Sposób według wynalazku polega na tym, że elektrodę złotą z uformowaną w znany sposób na powierzchni warstwą tlenkową w korzystnie 0,5 molowym kwasie nadchlorowym przedmuchanym argonem, poddaje się w tym samym kwasie nadchlorowym w naczyniu hermetycznym ośmiogodzinnemu działaniu stałego i jednorodnego pola magnetycznego o natężeniu  $H_z = 63,6624 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ . W tym czasie odbywa się stała rejestracja, metodą chronowoltamperometrii cyklicznej, charakterystyki tworzenia się elektrody złototlenkowo-tlenowej  $\text{Au, Au}_2\text{O}_3, \text{O}_2/\text{HClO}_4$ . Otrzymaną elektrodą po wyjęciu z kwasu nadchlorowego przemywa się wodą destylowaną, a następnie przechowuje się w niej jako pełnosprawną w okresie trzech miesięcy.

Otrzymana elektroda charakteryzuje się tym, że po siedmiu godzinach działania pola magnetycznego nastąpiło nasycenie się tlenem części metalicznej elektrody w 50% kosztem tlenu zawartego w warstwie tlenkowej zawierającej w stanie wyjściowym 100% tlenu i w ten sposób uzyskano zamierzony stan równowagi tlenowej między warstwą tlenkową a metaliczną.

Przykład II. Otrzymywanie elektrody odbywa się jak w przykładzie I z tą różnicą, że elektrodę złototlenkową poddaje się sześciogodzinnemu działaniu pola magnetycznego o natężeniu wynoszącym  $H_z = 127,3248 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Wówczas 50% nasycenie się warstwy tlenkowej i części metalicznej elektrody następuje w czasie o cztery godziny szybszym w porównaniu z osiągnięciem w przykładzie I.

### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania elektrody metalicznotlenkowej o aktywnej powierzchni, do szczególnych oznaczeń elektrochemicznych, poprzez wytwarzanie na metalu zwłaszcza na złocie lub platynie warstwy tlenkowej za pomocą chronowoltamperometrii cyklicznej w kwasie nadchlorowym, **znamienny tym**, że elektrodę metalicznotlenkową korzystnie złototlenkową  $\text{Au, Au}_2\text{O}_3$  zanurzoną w kwasie nadchlorowym poddaje się działaniu stałego i jednorodnego pola magnetycznego.

