



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203853
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 27/48

[22] Přihlášeno 15 02 79
[21] (PV 1037-79)

[40] Zveřejněno 29 02 80

[45] Vydáno 15 11 83

(75)

Autor vynálezu

OPEKAR FRANTIŠEK RNDr. CSc., HEROUT MARTIN ing.
a KALVODA ROBERT RNDr. PhMr. DrSc., PRAHA

(54) Způsob galvanostatické rozpouštěcí analýzy

1

Předmětem vynálezu je způsob galvanostatické rozpouštěcí analýzy, kterou se zjišťuje koncentrace jedné nebo více látek obsažených v roztoku.

Při chronopotenciometrických měřeních se zaznamenává časová závislost potenciálu elektrody, která byla polarizována konstantním proudem. V pozdní fázi růstu kapkové elektrody, jejíž povrch a tedy i hustotu je možno pokládat za konstatní, se na elektrodu vkládá krátký proudový impuls, přičemž potenciál elektrody se na počátku elektrolyzy ve směru podle znaménka proudu rychle mění, a to až do okamžiku, kdy začne probíhat elektrolytický pochod. Proud, který nejprve nabije elektrodu na vyšší potenciál, se potom spotřebuje na elektrodovou reakci a růst potenciálu se podstatně zpomaluje, až po vyčerpání depolarisátoru na povrch elektrody potenciál opět stoupne na vyšší hodnoty. Doba potřebná k vyčerpání depolarisátoru na elektrodě, to jest doba, po které probíhá děj, je označována jako přechodový čas a je určena výrazem

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F c D^{1/2}}{2 j}$$

kde τ značí přechodový čas, π je Ludolfovo číslo, n znamená počet elektronů, F je Faradayův náboj, c značí koncentraci depolarisátoru v molech na cm^3 , D jest jeho di-

2

fúzní koeficient v $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a j znamená hustotu proudu, viz Delehay P.: New instrumental methods in electrochemistry, Interscience publ. 1954.

Přechodový čas se obvykle měří pomocí grafických záznamů časové závislosti potenciálu elektrody, což však zpravidla je obtížné a v případech, kdy přechodové časy jsou řádově sekundy, je to i nemožné. K tomu například dochází, když několik elektrodových dějů následuje v těsném sledu za sebou, jako tomu bývá při rozpouštěcích analýzách těžkých kovů v roztocích.

Při galvanostatické rozpouštěcí analýze se registruje časová závislost potenciálu elektrody s jedním nebo více elektrolytickými nahromaděnými prvky, která je polarizována konstantním proudem.

Zlepšením dosavadního stavu je tento vynález, jehož předmětem je galvanostatická rozpouštěcí analýza, kterou se stanoví koncentrace jedné nebo více látek obsažených ve zkoumaném roztoku. Při tom analyzovaná látka po vyloučení na elektrodě se polarisováním elektrody opět převede do roztoku, přičemž se sleduje změna potenciálu elektrody. Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém se analyzovaná látka vyloučená na elektrodě převede do roztoku polarisováním elektrody konstantním proudem,

přičemž v průběhu rozpouštění se plynule indikuje velikost časové derivace potenciálu, a z časového intervalu změřeného mezi náhlými změnami derivace následujícími po sobě, se pronásobením převodním faktorem zahrnujícím parametry elektrolýzy a sledovaného prvku stanoví koncentrace obsažených látek v roztoku.

Předmět vynálezu je tedy založen na bázi klasické galvanostatické rozpouštěcí analýzy, při které se vzorek zkoumané látky převede do roztoku a elektrolyzuje se po určité době při potenciálu, který je závislý na koncentraci a kvalitě stanovených látek, načež po ukončení elektrolýzy se do pracovního postupu zařadí doba klidu, která je nezbytná při práci se rtuťovými elektrodami. Vynález využívá poznatku, že po rozpouštění předtím vyloučených látek probíhající při konstantním proudu, jehož velikost je určena zejména koncentrací analyzovaných látek, se během rozpouštění indikuje elektronickým obvodem hodnota časové derivace potenciálu, přičemž při náhlé změně derivace může se ukončit měření doby, která je potřebná k rozpouštění dosud analyzované látky a může se začít s měřením doby potřebné k rozpouštění následující elektropozitivnější složky. Koncentrace lze vyhodnotit na bázi standardního přídatku nebo kalibračního grafu.

Předmět tohoto vynálezu má význam v analytické chemii, viz Vydra F., Štulík K., Juláková E.: Rozpouštěcí polarografie a voltametrie, Praha SNTL, 1977, může však být použita i při studiu kinetiky elektrodo- vých procesů atd.

Výhody řešení jsou zřejmé z následujících příkladů provedení, které objasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad 1

Stanovení teluru

Způsob galvanostatické rozpouštěcí analýzy alespoň jedné látky obsažené v roztoku, při které analyzovaná látka po vyloučení na elektrodě se zpolarizováním této elektrody opět převede do roztoku, přičemž se sleduje změna potenciálu elektrody, vyznačená tím, že analyzovaná látka vyloučená na elektrodě se převede do roztoku polarizováním elektrody konstantním proudem,

Provádí se na rotující diskové elektrodě vytvořené ze skelného uhlíku, v prostředí 1 M roztoku kyseliny solné a při následujících pracovních podmínkách: elektrolýza 60 s při potenciálu $-0,55$ V/SKE a při rychlosti rotace 3000 otáček za minutu. Při rozpouštěcím proudu $15 \mu\text{A}$ se zjistí koncentrace teluru $5 \cdot 10^{-6}$ M.

Příklad 2

Stanovení obsahu kadmia v sloučenině berylia

Provádí se na rotující diskové elektrodě vyrobené ze skelného uhlíku, jehož povrch byl pokryt rtuťovým filmem vytvořeným současně s vylučováním kadmia. Vylučování se provádí v 0,1 M roztoku octanu berylnatého a kyseliny octové, který obsahuje 10^{-5} M rtuťnaté soli v roztoku. Pracovní podmínky: rotace 2000 otáček za minutu při potenciálu $-1,3$ V/SKE po dobu 15 minut, na to se zařadí 10 s doba klidu a nános se rozpustí proudem $10 \mu\text{A}$. Přitom se zjistí, že koncentrace kadmia Cd^{2+} je $3 \cdot 10^{-7}$ M.

Příklad 3

Stanovení olova v pitné vodě

Vzorek vody z normálního vodovodu se okyslí kyselinou solnou na výslednou koncentraci 0,1 M. Olovo se vylučuje po dobu 20 minut na rotující diskové elektrodě vytvořené ze skelného uhlíku pokrytého rtuťovým filmem při potenciálu $-1,0$ V/SKE. Po době klidu 10 s usazený nános se rozpustí proudem $5 \mu\text{A}$, přičemž se zjistí koncentrace olova $6 \cdot 10^{-10}$ M.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

přičemž se v průběhu rozpouštění plynule indikuje velikost časové derivace potenciálu a z časového intervalu změřeného mezi náhlými změnami derivace následujícími po sobě se pronásobením převodním faktorem zahrnujícím parametry analýzy a sledovaného prvku stanoví koncentrace látek obsažených v roztoku.