



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 754

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 11 81
(21) (PV 8383-81)

(51) Int. Cl.³G 01 N 27/34

(40) Zveřejněno 27 05 83
(45) Vydáno 01 09 84

(75)
Autor vynálezu NOVOTNÝ LADISLAV ing., PRAHA

(54) Uzávěr zařízení pro stacionární kapku

Předmětem vynálezu je uzávěr zařízení na vytváření stacionární kapkové elektrody, jako je rtuťová kapková elektroda, o stanoveném reprodukovatelném objemu kapky.

Z literatury je znám J. Heyrovský, J. Kuta: Základy polarografie; NČSAV, Praha /1962//, že řada polarografických a elektroanalytických metod používá jako indikační elektrodu stacionární rtuťovou kapku. Zcela analogicky polarografické analýzy jsou v poslední době /Z. Samec a kol.: Chem. listy; 74 /1980/ 715/ rozvíjeny polarografické metody s použitím polarizovaného mezifázového rozhraní dvou nemísitelných kapalin ve formě roztokové kapky jedné fáze uvnitř nemísitelné druhé fáze. Na stacionární kapkové elektrodě jsou zaznamenávány křivky proud-potenciál, potenciál-čas, diferenciální kapacita-potenciál, apod. /viz A. Weissberger, B.W. Rossiter, Eds: Physical Methods of Chemistry; Electrochemical Methods; Interscience, Vol. I, New York

/1971//, popřípadě je stacionární kapka využívána pro moderní citlivé pulsní analytické metody, jako je diferenční pulsní polarografie /J.E.Anderson a kol.: Anal.Chem.; 53 /1981/ 1016/.

Pro vytváření stacionární kapky, např. rtuťové, byla navržena řada zařízení, jednak na principu vytlačení kapky z hermeticky uzavřeného zásobníku /F.Vydra a kol.: Electrochemical Stripping Analysis, Interscience, New York /1976//, jednak na principu přerušování toku rtuti kapilárou /W.M.Peter-son: Interstational Laboratory, January/February, /1980/51/. Při používání stacionární kapky však byly pozorovány poruchy /G.Ginzburg a kol.: Electrochim.Acta, 26/1981/851/, spočívající v proudových oscilacích a anomáliích na polarografických záznamech. Systematický výzkum ukázal, že značný podíl na těchto nežádoucích poruchách mají netěsnosti uvnitř zařízení.

Uvnitř zařízení na vytlačecím principu bývá kritickým místem přechod pístu přítlačným těsněním, kde se vytvářejí mikrodutiny vyplněné plynem. v literatuře /P.Sagberg, W.Lund: Anal. Chim.Acta, 94/1977/457/ byl zaznamenán pokus řešit tento problém použitím systému těsnících kroužků o různě tvarovaných přířezech. Požadovaného zlepšení funkce se však tímto způsobem nedociluje. Navíc neumožňuje tento typ konstrukce vychýlení vřetena resp. pístu, sloužícího k vytlačení tekutiny, jako je rtuť, do strany, což způsobuje časté mechanické poškození horní části kapiláry a omezuje tak životnost zařízení.

Podobné nevýhody jsou u zařízení na principu přerušování toku kapilárou /Čs. A.O. 202 316/, u něhož je uzávěr vnitřního prostoru řešen použitím zátky, kterou prochází jehlové vřeteno. Analogické je též řešení podle F.I.Danilova a kol.

/Elektrokhimiya, 16 /8//1980/ 1220/, kde je uzávěr proveden s použitím připevněné plošné ocelové membrány, spojené s vřetenem. Posledně uvedená konstrukce neumožňuje dále práci při různých výškách rtuťového sloupce, s nímž je vnitřní prostor zařízení spojen, neboť zvýšení rtuťového sloupce působí na plošnou ocelovou membránu nadlehčovací silou a v důsledku toho se zmenšuje, popř. se rovná nule, potřebná přitlačná síla v místě, kde vřeteno dosedá do sedla kapiláry. Při dlouhodobém používání zařízení na principu přerušování toku kapilárou činívá navíc potíže zajištění reprodukovatelného přívodu elektrického kontaktu hrotem vřetena ke stacionární kapce. J.E. Anderson a kol. /Anal.Chem.; 53 /1981/ 1016/ navrhuje použití elektricky vodivého povlaku na vnitřním povrchu kapiláry, např. s použitím kysličníku cíničitého. Vzhledem k nepatrným vnitřním průměrům používaných kapilár, např. 0,1 mm, je však vytvoření trvanlivého povrchu náročné. Jeho životnost je navíc značně omezena otěrem vlivem průtoku rtuti a dosedání vřetena.

V důsledku těchto konstrukčních nedokonalostí dochází při změně potenciálu vkládaného na stacionární kapku ke změně jejího objemu vlivem potenciálově závislého zpětného tlaku. Při analytických metodách, založených na rychlých změnách potenciálu, dochází tak k pulzacím kapky, k víření roztoku v okolí kapky a k nasávání roztoku do vnitřního prostoru kapiláry. To způsobuje nereprodukovatelnosti v záznamech, omezuje citlivost použitých metod a životnost kapilár, apod.

Ukázalo se proto jako potřebné navrhnout takové konstrukční uspořádání, které by uvedené nedostatky nemělo.

Řešením tohoto cíle je konstrukční uspořádání uzávěru zařízení pro stacionární kapku podle tohoto vynálezu, kde vřeteno, například jehlové, je připevněno k pohyblivé části ovládacího mechanismu a nachází se alespoň zčásti ve vnitřním prostoru zařízení, přičemž zasahuje do upravené horní části kapiláry. Podstatou vynálezu je konstrukce uzávěru, kde vřeteno prochází v horní části vnitřního prostoru uzávěru profilovaným těsněním, s výhodou ve tvaru písmene U, připevněným k tělu uzávěru, přičemž je modul pružnosti materiálu, z něhož je těsnění vytvořeno, v rozmezí 0,01 až $5 \cdot 10^4$ MPa. Přitom mohou mít stěny profilovaného těsnění, v úseku 1/15 až 11/12 celkové délky těsnění, tvar vlnovce. Vřeteno může být zhotoveno alespoň v oblasti vrcholu z elektricky vodivého materiálu a může být v blízkosti vrcholu konkávně zúženo.

Navržené řešení je založeno na poznatku, že dostatečně měkké, například silikonové, těsnění s výhodou ve tvaru písmene U, připevněné k hlavě zařízení, uzavírá hermeticky vnitřní prostor zařízení a přitom umožňuje - na rozdíl od dosavadních konstrukčních řešení - v potřebném rozsahu volný pohyb vřetena, jak ve vertikálním, tak v horizontálním směru. Hrot vřetena se proto při dotyku s kapilárou orientuje do osy kapiláry a nedochází tak k jejímu nevratnému mechanickému poškození. V důsledku toho jsou - na rozdíl od dosud používaných konstrukcí - funkční parametry u konstrukce podle tohoto vynálezu časově stálé a funkční životnost zařízení se prodlužuje alespoň pětkrát. Jelikož je celý systém velmi pružný, je horizontální pohyb vřetena ovladatelný zevně již s použitím málo výkonného

ovládacího mechanismu, jakým je například elektromagnetické relé.

Navíc, je-li zařízení připojeno k externímu zásobníku vytlačované tekutiny, dochází při zvyšování zásobníku k pružnému pohybu těsnění v horizontálním směru, čímž se zmenšuje průřez těsnění a v důsledku toho se kompenzuje vztlaková síla působící na těsnění. Proto se s výškou zásobníku nemění ani přítlačná síla vřetena v místě dotyku s kapilárou a nedochází tak jako dříve k nežádoucím změnám funkčních parametrů zařízení. Funkce elastického těsnění se zvyšuje, má-li povrch těsnění na určitém úseku tvar vlnovce. Z funkčních důvodů je výhodné, aby se vlnovec nenacházel v oblasti horní a dolní části těsnění. Přivedení elektrického kontaktu ke stacionární kapce hrotem vřetena je dlouhodobě zajištěno tím, že je vřeteno v oblasti vrcholu konkávně projmuto. Tento tvar podstatně snižuje nebezpečí ztráty elektrického kontaktu, což je fyzikálně odůvodněno rovnováhou hydrostatických tlaků a zpětných tlaků na zakřivených mezifázových rozhraních v místě dotyku vřetena se stěnou kapiláry. Tekutina uvnitř kapiláry tak neustále vyplňuje prostor v těsném okolí vrcholu vřetena, a tím zabezpečuje dlouhodobě elektrický kontakt, což doposud činívalo značné potíže.

Navržené konstrukční řešení uzávěru je použitelné jak pro zařízení na principu přerušování průtoku tekutiny, tak pro zařízení na principu vytlačení tekutiny. Umožňuje zejména omezení nebo odstranění výše zmíněných poruch při elektroanalytických měřeních, zabezpečuje hermetickou těsnost uzavření vnitřního

prostoru zařízení, možnost práce s proměnnou výškou zásobníku tekutiny - což je výhodné z analytického hlediska, potřebnou životnost, snadnou ovladatelnost apod. Popsaný uzávěr lze využít též pro zařízení na periodicky obnovovanou stacionární kapku /tzv. statickou kapkovou elektrodu/. V kombinaci s klasickou obnovovanou rtutovou kapkovou elektrodou zabráňuje současně ztrátám rtuti v době, kdy je měření přerušeno. Uzávěr je využitelný zejména pro měření metodou cyklické voltametrie, anodické rozpouštěcí analýzy, diferenční pulsní polarografie a pro další polarografická či elektroanalytická měření, jakož i pro adsorpční a bioelektrochemická měření.

Příklady:

Na přiložených obrázcích jsou znázorněny příklady konstrukce uzávěru zařízení pro stacionární kapku:

Na obr.1 je uvedena konstrukce pracující na principu přerušování průtoku rtuti kapilárou s použitím vřetena; na obr.2 je znázorněna konstrukce pracující na principu vytlačení tekutiny z vnitřního prostoru kapiláry.

Na obr.1 je znázorněno konstrukční uspořádání, kde vřeteno 1 z oceli, prochází v horní části vnitřního prostoru 2 uzávěru profilovaným těsněním 3 ze silikonového kaučuku a zasahuje do horní části kapiláry 6, přičemž je v oblasti vrcholu 5 konkávně zúženo. Vřeteno 1 je v horní části spojeno s pohyblivou částí ovládacího mechanismu, sestávajícího z kotvy 7, cívk 8, jádra 9 a pružiny 10, přičemž je ovládací mechanismus

přípevněn k tělu 4 uzávěru s použitím obepínacího prstence 11. K tělu 4 uzávěru je rovněž připojeno profilované těsnění 3, kapilára 6 a přívod 12 k zásobníku kapalně rtuti. Po připojení zásobníku má profilované těsnění 3 vlivem přetlaku ve vnitřním prostoru 2 deformovaný tvar 13. Ovládací mechanismus může být spojen se zdrojem pulsů 14.

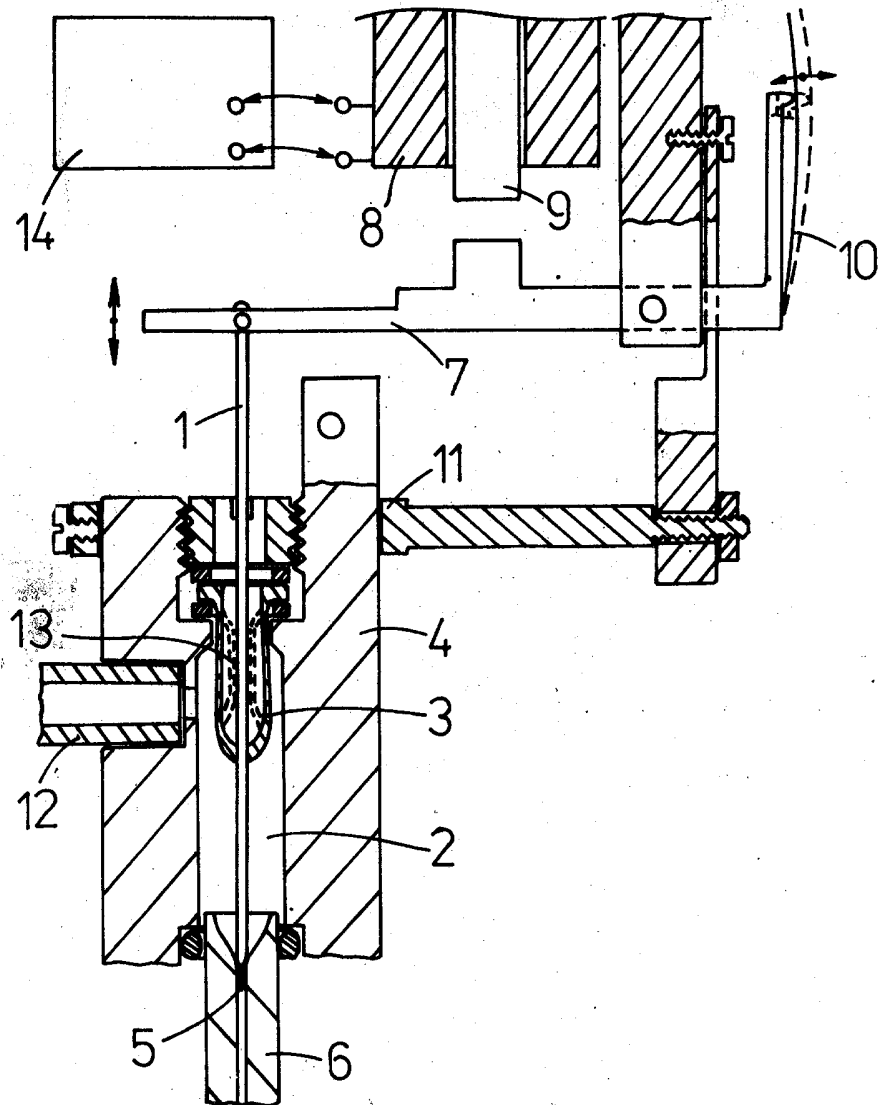
Konstrukce podle obr.2 sestává z vřetena 1 procházejícího v horní části vnitřního prostoru 2 uzávěru profilovaným těsněním 3 ze silikonového kaučuku, které má tvar písmene U a jehož povrch má na dvou třetinách délky ve vnitřním prostoru 2 tvar vlnovce, přičemž je profilované těsnění 3 přípevněno k hlavě 4 uzávěru a vřeteno 1 je spojeno s ovládacím šroubem 15. Vřeteno 1 je dále zúžené v oblasti vrcholu 5 a zasahuje do kapiláry 6, u níž je horní část průběžného otvoru rozšířena do válcovitého tvaru a která je přípevněna s použitím silikonových kruhových těsnění 16 a přítlačného šroubu 17 k hlavě 4 uzávěru. V hlavě 4 uzávěru může být vytvořen přívod 12 k externímu zásobníku tekutiny, kterou je kapalná rtuť.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

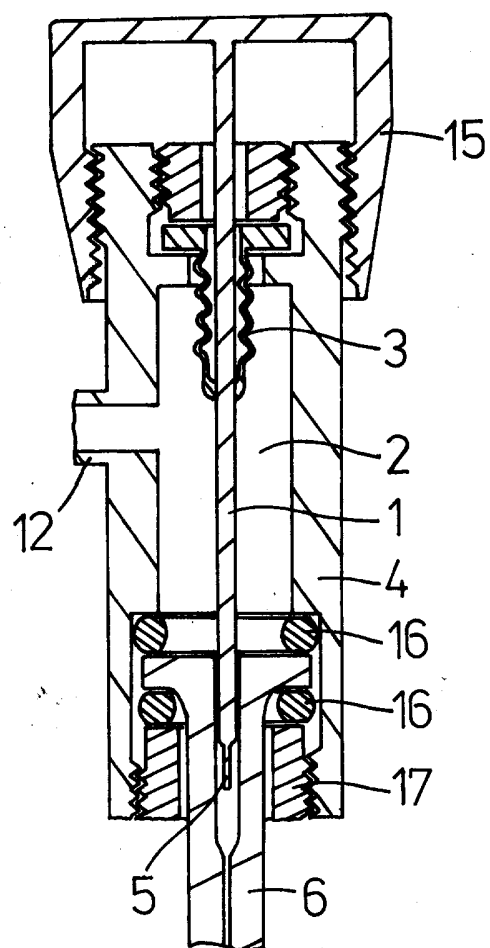
224 754

1. Uzávěr zařízení pro stacionární kapku, kde vřeteno, například jehlové, je připevněno k pohyblivé části ovládacího mechanismu a nachází se alespoň zčásti ve vnitřním prostoru zařízení, přičemž zasahuje do upravené horní části kapiláry, vyznačený tím, že vřeteno /1/ prochází v horní části vnitřního prostoru /2/ uzávěru profilovaným těsněním /3/, výhodou ve tvaru písmene U, připevněným k tělu /4/ uzávěru, přičemž je modul pružnosti materiálu, z něhož je těsnění vytvořeno, v rozmezí 0,01 až $5 \cdot 10^4$ MPa.
2. Uzávěr podle bodu 1, vyznačený tím, že stěny profilovaného těsnění /3/ mají v úseku 1/15 až 11/12 celkové délky těsnění tvar vlnovce.
3. Uzávěr podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že je vřeteno /1/ v blízkosti vrcholu /5/ konkávně zúženo.
4. Uzávěr podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že vřeteno /1/ je alespoň v oblasti vrcholu /5/ vytvořeno z elektricky vodivého materiálu.

2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2