

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223626
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 17 11 81
(21) {PV 8449-81}

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 15 03 86

(51) Int. Cl.³
G 01 N 27/34

(75)

Autor vynálezu

NOVOTNÝ LADISLAV ing., PRAHA

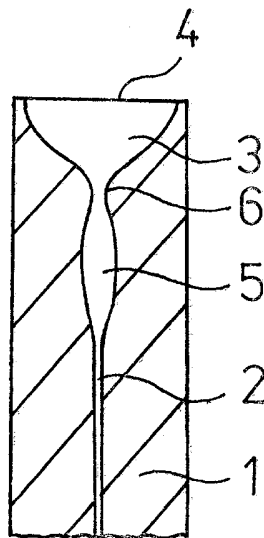
(54) Kapilára pro kapkovou elektrodu

1

2

Vynález spadá do oboru elektrochemie a týká se zejména polarografických a odvozených analytických metod. Řeší problém konstrukce kapiláry, zejména pro obnovovanou kapkovou elektrodu, např. stacionární, u které by byly omezeny nebo odstraněny poruchy související se zanášením horní části vnitřního průběžného otvoru a s nере-
produkovatelností v přívodu elektrického kontaktu. Popsaná kapilára je bezprostředně u horního ústí nálevkovitě rozšířena do tvaru vnější dutiny. Podstatou vynálezu je konstrukce, kde průběžný otvor kapiláry je v těsné blízkosti vnější dutiny rozšířen do tvaru vnitřní dutiny, přičemž je průměr průběžného otvoru v místě přechodu vnitřní dutiny ve vnější dutinu v rozmezí 0,02 mm až 6 mm. Při tom může být vnitřní povrch vnitřní dutiny zčásti tvořen válcovou plochou.

Kapilára je vhodná zejména pro vytváření stacionární kapky, statické kapkové elektrody a volně kapající kapkové elektrody. Hlavními obory využití jsou polarografie, elektroanalytická chemie, biofyzikální chemie, oblast životního prostředí, a pod.



Obr. 1

Vynález se týká kapiláry zejména pro obnovovanou kapkovou elektrodu, např. pro obnovovanou stacionární kapkovou elektrodu, nebo tzv. statickou rtuťovou kapkovou elektrodu.

Mezi v praxi rozšířené elektrochemické metody se řadí polarografie a odvozené elektroanalytické metody (A. Weissberger, B. W. Rossiter, Eds.: *Physical methods of chemistry*; *Electrochemical methods*; New York, 1971). Mezi nimi zaujímají význačné místo metody, používající jako měrné elektrody stacionární kapku a to jak rtuťovou (F. Vydra, K. Štulík, E. Juláková: *Electrochemical stripping analysis*; Interscience, New York, 1976), tak roztokovou [J. Koryta, P. Vanýsek, M. Březina: *J. Electroanal. Chem.*, 75 (1977) 211]. Řadí se mezi ně cyklická voltametrie, a. c. polarografie, anodická rozpouštěcí analýza a metody pulsní.

Důležitou součástí zařízení na stacionární kapku je kapilára, zpravidla skleněná. V praxi se nejvíce rozšířila kapilára skleněná [H. Siebert, P. Langer: *Chem. Fabrik*, 11 (1938) 141], popsány však byly i jiné typy, jako například kapilára zúžená v oblasti ústí [I. Smoler: *J. Electroanal. Chem.*, 51 (1974) 452].

Navržené úpravy se vesměs týkaly úpravy dolní části kapiláry, zasahující do měřeného roztoku. V některých případech se však ukázalo nezbytné upravit i horní část kapiláry. Tak v zařízení podle [F. Sturm, M. Ressel: *Z. Anal. Chem.*, 186 (1962) 63] přecházel vnitřní průběžný otvor v horní části kapiláry ve válcovitou dutinu s přírubou. Podobně byla u jiného řešení [Čs. A. O. 202 316; F. I. Danilov a kol.: *Elektrokhimiya*, 16 (8) (1980) 1220] část průběžného otvoru rozšířena do tvaru sedla. V obou případech způsobují však tyto úpravy často, zejména při dlouhodobějších měřeních, poruchy vyvolané jednak zanášením kapiláry v místě, kde se průběžný otvor rozšiřuje, jednak nereprodukovatelností přívodu elektrického kontaktu ke kapce — zejména u zařízení na stacionární kapku na principu přerušování toku tekutiny dosedáním vřetena do sedla kapiláry. Podobně je tomu též při použití zmíněných kapilár pro klasickou obnovovanou rtuťovou kapkovou elektrodu. Důsledkem jsou nereprodukovatelnosti, poruchy a chyby v záznamech a popř. omezená životnost zařízení. Byla sice navržena [W. M. Peterson: *International Laboratory*, January/February, (1980) 51] úprava spočívající v pokrytí vnitřního i vnějšího povrchu kapiláry elektricky vodivou mikrovrstvou, např. SnO_2 , avšak taková úprava je pracná a životnost povlaku je silně závislá na způsobu jeho vytvoření a na pracovních podmínkách.

Aby se uvedené poruchy odstranily nebo alespoň podstatně omezily, byla navržena kapilára podle tohoto vynálezu, kde horní část průběžného otvoru kapiláry je nálevkovitě rozšířena do tvaru vnější dutiny na-

cházející se bezprostředně u ústí kapiláry. Podstatou vynálezu je konstrukce, u níž průběžný otvor kapiláry je v blízkosti vnější dutiny rozšířen do tvaru vnitřní dutiny, přičemž je průměr průběžného otvoru v místě přechodu vnitřní dutiny ve vnější dutinu v rozmezí 0,02 mm až 6 mm. Při tom je výhodné, je-li vnitřní povrch vnitřní dutiny zčásti tvořen válcovou plochou.

Vynález vychází zejména z následujících poznatků: Experimentálně bylo zjištěno, že při průtoku rtuť kapilárou dochází k postupnému zanášení horní části kapiláry především vlhkostí, oxidy rtuť a různými sloučeninami, které mají charakter amalgam. Při tom je shromažďování těchto amalgam a vlhkosti největší v místech, kde se výrazně mění velikost vnitřního průměru průběžného otvoru kapiláry. U dosud používaných typů bylo toto místo jedno, a to v přechodu nálevkovitého rozšíření přímo ve válcovitý vnitřní průběžný otvor. V tomto místě docházelo vzhledem k malým hodnotám průměru průběžného otvoru, obvykle 0,04 až 0,08 mm, poměrně snadno a rychle k zanesení kapiláry. U kapiláry podle tohoto vynálezu je tomuto místu při postupu rtuť směrem dovnitř kapiláry předřazeno místo přechodu nálevkovitého rozšíření vnější dutiny v dutinu vnitřní a kromě toho i celý úsek vnitřní dutiny. Nečistoty a vlhkost se proto zachycují již v místě přechodu jedné dutiny v druhou, jehož průměr je s výhodou dostatečně velký, např. 0,4 mm a nepostupují již dále dovnitř kapiláry. Nedochozí tudíž k postupnému nevratnému zničení kapiláry; nečistoty jsou ze zúženého místa v případě potřeby poměrně snadno odstranitelné. V případě, že je kapilára podle vynálezu používána v zařízení, kde jehlové vřeteno dosedá do sedla kapiláry, dochází v porovnání se stávajícím stavem ke kvalitativnímu zlepšení funkčních vlastností zařízení, zejména z důvodů hydrostatických. Po dosednutí vřetena dochází totiž zákonitě v důsledku hydrostatického působení k poklesu sloupce rtuť v blízkosti hrotu vřetena, avšak tento pokles je tím menší, čím větší je v daném místě vnitřní průměr kapiláry. Tím se podstatně zvyšuje reprodukovatelnost přívodu elektrického kontaktu vrcholem vřetena, zvláště je-li tento vhodně tvarově upraven. Zároveň se — v porovnání se stavem, kdy kapilára obsahuje pouze nálevkovité rozšíření v oblasti ústí — patřo- až desateronásobně prodlužuje doba, po kterou vydrží zařízení fungovat beze změny funkčních parametrů. Podobně je tomu i v případě použití jiných tekutin, než je rtuť. Je-li navíc vnitřní povrch vnitřní dutiny kapiláry podle tohoto vynálezu zčásti tvořen válcovou plochou, snižuje se v porovnání s vypuklým tvarem dutiny nebezpečí uvíznutí bublinek plynu uvnitř kapiláry při jejím zaplňování rtuťí nebo jinou tekutinou.

Použití konstrukce kapiláry podle tohoto vynálezu umožňuje především zlepšení re-produkovatelnosti měření, zmenšení šumů, zvýšení citlivosti a prodloužení životnosti kapiláry. Konstrukční úprava je použitelná jak pro kapiláry cylindrické, tak pro kapiláry s různě upravenou spodní částí průběžného otvoru. Hlavními obory použití popsané kapiláry jsou elektrochemie, polarografie, diferenční pulsní polarografie a jiné elektroanalytické metody, bioelektrochemie, oblast životního prostředí apod.

Na přiloženém výkresu jsou na obr. 1 kapilára s rozšířeným průběžným otvorem do tvaru dvou na sebe navazujících zaoblených dutin v horní části kapiláry; na obr. 2 stejný typ kapiláry, u něhož je však povrch vnitřní dutiny zčásti tvořen válcovou plochou; na obr. 3 příklad konkrétního použití kapiláry v polarografickém kompletu se zásobníkem a s přívodem elektrického kontaktu.

Na obr. 1 je uveden příklad konstrukce skleněné kapiláry 1, u níž na nálevkovité rozšíření průběžného rozšíření otvoru 2 ve tvaru vnější dutiny 3, nacházející se v těsné blízkosti horního ústí 4 kapiláry 1, na-

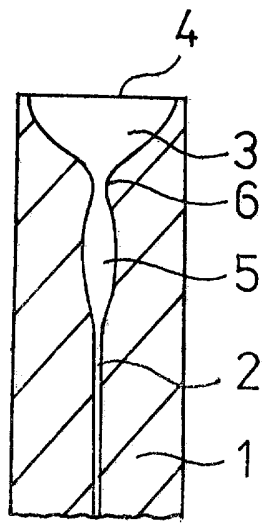
vazuje vnitřní dutina 5, přičemž má průměr průběžného otvoru 2 v místě přechodu 6 vnitřní dutiny 5 ve vnější dutinu 3 hodnotu 0,4 mm a maximální hodnota průměru vnitřní dutiny 5 je 0,8 mm. Na obr. 2 je znázorněna kapilára 1 ze skla SIMAX, u níž je rovněž průběžný otvor 2 rozšířen v horní části do tvaru nálevkovité vnější dutiny 3, na kterou navazuje vnitřní dutina 5, přičemž má vnitřní dutina 5 ve středním úseku válcovitý tvar o průměru 0,9 mm a kde průměr přechodu 6 vnitřní dutiny 5 ve vnější dutinu 3 je 0,35 mm. Na obr. 3 je znázorněn příklad použití kapiláry v polarografickém uspořádání, ve kterém prochází kapilára 1 zátkou 9 ze silikonového kaučuku a zasahuje horním koncem do skleněného zásobníku 10 na rtuť, přičemž ocelový elektrický kontakt 8 prochází prostorem zásobníku 10 a vnější dutiny 3 kapiláry 1 a zasahuje do prostoru vnitřní dutiny 5, takže nečistoty a vlhkost nashromážděné při dlouhodobém používání kapiláry v místě přechodu 6 vnitřní dutiny 5 ve vnější dutinu 3 neruší přívod elektrického kontaktu ke kapce tvořící se u dolního ústí 7 ani nemění funkční parametry kapiláry 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

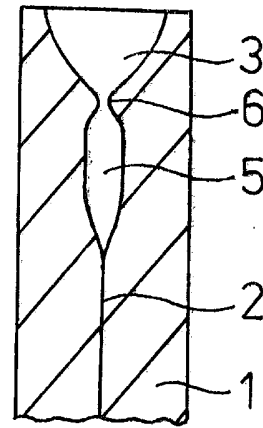
1. Kapilára pro kapkovou elektrodu, kde horní část průběžného otvoru kapiláry je nálevkovitě rozšířena do tvaru vnější dutiny nacházející se u horního ústí kapiláry, vyznačená tím, že průběžný otvor (2) kapiláry (1) je v těsné blízkosti vnější dutiny (3) rozšířen do tvaru vnitřní dutiny (5), přičemž je průměr průběžného otvoru (2) v

místě přechodu (6) vnitřní dutiny (5) ve vnější dutinu (3) v rozmezí 0,02 mm až 6 milimetrů.

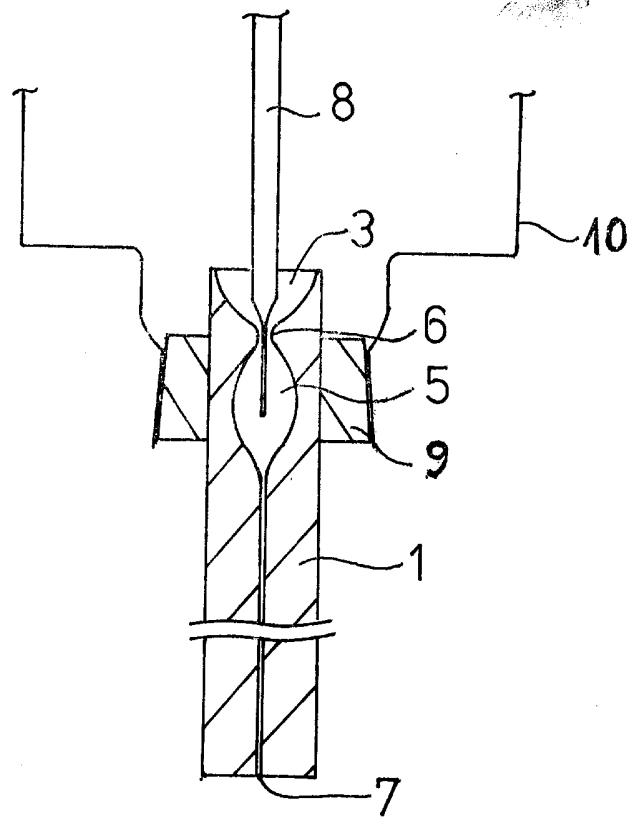
2. Kapilára pro kapkovou elektrodu podle bodu 1, vyznačená tím, že vnitřní povrch vnitřní dutiny (5) je zčásti tvořen válcovou plochou.



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3