

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

106 555

Patent dodatkowy

do patentu _____

Zgłoszono: 24.02.78 (P. 204931)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl². G01N 27/30
B01K 1/00

Int. Cl³. G01N 27/30

Twórca wynalazku: Ignacy Cukrowski

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Elektroda impregnowana z grafitu spektralnie czystego i sposób otrzymywania elektrody impregnowanej z grafitu spektralnie czystego

Przedmiotem wynalazku jest impregnowana elektroda z grafitu spektralnie czystego, zwana dalej elektrodą IEC, mająca zastosowanie do pomiarów elektrochemicznych, a zwłaszcza do oznaczania śladowych zawartości metali ciężkich metodą odwróconej woltamperometrii.

Elementy konstrukcyjne znanych IEC, stosowanych do analiz metodą odwróconej woltamperometrii są następujące: impregnowany grafit spektralnie czysty, na którym prowadzone są procesy elektrochemiczne, wyprowadzenie kontaktu z grafitu, izolacja elektrochemicznie nieczynnej powierzchni grafitu oraz oprawka służąca do mechanicznego zabezpieczenia elektrody.

W znanych, impregnowanych elektrodach z grafitu spektralnie czystego, jako czynnik impregnujący stosuje się parafinę (np. Th. P. De Angelis, W.R. Heinemen — Anal. Chem. 48, 2262, 1976 r), woski (np. S. T. Crosman, J. A. Dean — Analytica Chim. Acta 75, 421, 1975 r), styren polimeryzujący „in situ” pod wpływem napromieniowania γ -promieniowaniem z ^{60}Co (np. R G Clem, 47, 1778, 1975 r), mieszaninę żywicy epoksydowej — eteru dwuglicydylowego 4,4'-dihydroksydwufenylopropanu z polietylenopoliainą i ftalanem butylu (np. Ch. Z. Brajnina, E. Ja. Nejman, G. M. Dołgopółowa, Zaw. Lab. 7, 783, 1970 r) czy też mieszaninę parafiny z polietylenem.

Elektryczny kontakt grafitu z przewodem wyprowadzającym uzyskuje się przez usunięcie z górnej części grafitu warstwy czynnika impregnującego i umieszczenie na odsłoniętej powierzchni substancji przewodzącej prąd elektryczny. Substancją tą jest najczęściej rtęć lub proszek węglowy. Elektrochemicznie nieczynną powierzchnię zaimpregnowanego grafitu izoluje się, na przykład przez wklejenie grafitu w oprawkę szklaną za pomocą proszku polietylenowego, parafiny, wosku bądź żywicy epoksydowej.

Znane, opisane wyżej impregnowane elektrody z grafitu spektralnie czystego posiadają jednak szereg mankamentów z których zasadniczym jest stosowany dotychczas impregnowany grafit.

Przy ciągłej pracy, czas użytkowania elektrod impregnowanych parafinami jest krótki i może wynosić przy prowadzeniu pomiarów w środowisku o $\text{pH} \geq 4,7$ około 30 dni, a w środowisku o $\text{pH} \approx 1-2$ od kilku godzin do kilku dni, po czym należy przeprowadzać ponowną impregnację (Ray G. Clem, Aldo F. Sciemanna — Anal. Chem. 47,276, 1975 r., D.H. Hume, J.N. Carter, Chemia Analityczna 17, 747, 1972). Elektrody impregnowane parafiną wymagają ponadto częstego polerowania elektrochemicznie czynnej powierzchni, na przykład co kilka dni lub nawet po serii pomiarów, co jest szczególnie uciążliwe ze względu na niekorzystne własności mechaniczne parafin. Pewną poprawę własności elektrod oraz zwiększenie zakresu potencjałów, w których mogą być one użytkowane osiąga się przez zastosowanie jako czynnika impregnującego, mieszaniny parafiny z polietylenem lub kompozycji polieterowej żywicy epoksydowej z polietylenopoliainą i ftalanem butylu. Wadą tych elektrod jest mała odporność na kwaśne środowisko (Ch. Z. Branjina, W. B. Bielawska — Ż. A. Ch. XXXI, 10,1172, 1965r.).

Niedogodnością znanych rozwiązań jest również nietrwałość kontaktu z zaimpregnowanym grafitem spowodowana brakiem trwałych połączeń między drutem wyprowadzającym a rtęcią (czy proszkiem węglowym) a powierzchnią zaimpregnowanego grafitu. Inną niedogodnością jest stosowany sposób izolacji elektrochemicznie nieczynnej powierzchni. W opisanym przypadku istnieje możliwość, najczęściej po pewnym okresie użytkowania IEC, dostania się elektrolitu między izolowaną powierzchnią grafitu, a izolację. Powoduje to wzrost prądu tła, brak powtarzalności i wiarygodności pomiarów, a w konsekwencji prowadzi do ponownej impregnacji grafitu lub konieczności zastosowania nowej elektrody.

Opisanych powyżej niedogodności nie posiada elektroda według wynalazku, która składa się z grafitu spektralnie czystego, zaimpregnowanego mieszaniną żywicy epoksydowej — estru dwuglicydylowego kwasu sześciowodoroftalowego z bezwodnikiem sześciowodoroftalowym w stosunku wagowym około 1 : 1 najlepiej 1 : 0,76, z umocowanym w nim drutem wyprowadzającym, umieszczonych w odlewie stanowiącym w jednej całości dalsze elementy konstrukcyjne elektrody. Odlew uzyskuje się przez zalanie i utwardzenie zaimpregnowanego grafitu z drutem wyprowadzającym mieszaniną żywicy epoksydowej, korzystnie o podanym składzie.

Elektroda będąca przedmiotem wynalazku na skutek zastosowania do impregnacji omówionej mieszaniny jest odporna na działanie odczynników chemicznych, może pracować w szerokim zakresie pH, charakteryzuje się szerokim zakresem potencjałów, przy którym może być użytkowana oraz długą żywotnością. Dzięki konstrukcji powodującej, że wszystkie elementy elektrody stanowią jednolity odlew, nie ma możliwości dostawania się roztworu badanego między grafit, a izolację elektrochemicznie nieczynnej powierzchni a także nie ma praktycznie możliwości przzerwania kontaktu między grafitem a drutem wyprowadzającym.

Jednocześnie maleje prawdopodobieństwo zanieczyszczenia roztworu badanego gdyż wprowadza się do niego oprócz samego grafitu, tylko jeden materiał chemiczny — utwardzoną żywicę.

Alternatywnym rozwiązaniem jest impregnowana elektroda z grafitu spektralnie czystego o konstrukcji znanej, posiadająca grafit zaimpregnowany mieszaniną żywicy epoksydowej, którą jest ester dwuglicydylowy kwasu sześciowodoroftalowego z bezwodnikiem sześciowodoroftalowym w stosunku wagowym około 1 : 1, najlepiej 1 : 0,76. Uzyskane parametry dla tej elektrody nie odbiegają od parametrów elektrody będącej przedmiotem wynalazku, opisanej wyżej, jednakże ze względu na podane niedogodności konstrukcyjne, jest kłopotliwsza w użyciu.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania impregnowanej elektrody z grafitu spektralnie czystego.

Według znanych metod, grafit spektralnie czysty impregnuje się pod próżnią przez zanurzenie go w stopionym czynniku impregnującym i następnie po ostygnięciu a w przypadku żywic epoksydowych, po procesie utwardzania, uzyskaną elektrodę wkleja się w oprawkę, wykonuje kontakt i następnie poleruje elektrochemicznie czynną powierzchnię.

Według wynalazku, spektralnie czysty grafit łączy się z drutem wyprowadzającym i całość impregnuje pod próżnią w temperaturze $70-90^{\circ}\text{C}$ mieszaniną estru dwuglicydylowego kwasu sześciowodoroftalowego z bezwodnikiem sześciowodoroftalowym w stosunku wagowym 1 : 1, najlepiej 1 : 0,76. Zaimpregnowaną elektrodę grafitową wraz z drutem wyprowadzającym umieszcza się w naczyniu, najlepiej z posilkonowanymi ścianami i zalewa mieszaniną żywicy epoksydowej korzystnie w której prowadzony był proces impregnacji. Proces utwardzania prowadzi się przez okres około 12 godzin w temperaturze około 120°C i następnie przez okres około 6 godzin w temperaturze około 150°C .

Uzyskany odlew gwintuje się w górnej części celem nakręcenia elementu zabezpieczającego drut wyprowadzający i poleruje dolną, elektrochemicznie czynną powierzchnię. Boczna powierzchnia uzyskanego odlewu posiada gładź szkła, co jest niezwykle istotne w analizie śladowej, gdyż umożliwia dokładne spłukanie elektrody, a także zapobiega nadmiernej adsorpcji. Oporność elektrody z tak wyprowadzonym kontaktem jest rzędu ułamka oma.

Elektroda może być użyta także do prowadzenia oznaczeń śladowych zawartości metali ciężkich metodą odwróconej woltamperometrii z jednoczesnym naniesieniem na elektrochemicznie czynną powierzchnię warstwy

rtęci. Otrzymana warstwa jest trwała, a jednocześnie daje się łatwo usunąć, na przykład przez starcie jej moką irchą, nie powodując przy tym porysowania elektrochemicznie czynnej powierzchni IEC.

Przy właściwym użytkowaniu elektrody, może ona być stosowana przez kilka lat, bez potrzeby ponownego polerowania, do prowadzenia pomiarów metodą odwróconej woltamperometrii z jednoczesnym nanoszeniem rtęci.

Zakres potencjału pracy dla elektrody z grafitu spektralnie czystego, zaimpregnowanego mieszaniną estru dwuglicydylowego kwasu sześciowodoroftalowego z bezwodnikiem sześciowodoroftalowym w stosunku wagowym 1 : 0,76, stanowiącej odlew z mieszaniny o wyżej podanym składzie przedstawiony jest na rysunku.

Uwidocznione na rysunku krzywe przedstawiają zależności wielkości prądu tła od przyłożonego potencjału do IEC względem elektrody chlorosrebrowej w 0,1 M elektrolitach, przy czym krzywa 1 przedstawia zależność dla roztworu kwasu solnego, krzywa 2 dla roztworu kwasu azotowego, krzywa 3 dla roztworu kwasu siarkowego, krzywa 4 dla roztworu chlorku amonowego, krzywa 5 dla roztworu octanu amonu, a krzywa 6 dla roztworu azotanu potasu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektroda impregnowana z grafitu spektralnie czystego, zwana dalej elektrodą IEC, składająca się z elementu pracującego, stanowiącego impregnowany żywicą epoksydową grafit spektralnie czysty z umocowanym w nim drutem wyprowadzającym, zalanych żywicą epoksydową, izolacji elektrochemicznie nieczynnej powierzchni grafitu oraz oprawki elektrody, z n a m i e n n a t y m, że grafit spektralnie czysty impregnowany jest mieszaniną żywicy epoksydowej stanowiącą ester dwuglicydylowy kwasu sześciowodoroftalowego z bezwodnikiem kwasu sześciowodoroftalowego w stosunku wagowym około 1 : 1, korzystnie 1 : 0,76, przy czym wszystkie elementy wchodzące w skład elektrody, stanowią odlew, korzystnie, utwardzonej termicznie żywicy epoksydowej, zwłaszcza o wyżej podanym składzie.

2. Elektroda impregnowana z grafitu spektralnie czystego, składająca się z elementu pracującego, którym jest impregnowany żywicą epoksydową grafit spektralnie czysty izolacji elektrochemicznie nieczynnej powierzchni grafitu wyprowadzenia z niego kontaktu oraz oprawki elektrody, z n a m i e n n a t y m, że grafit spektralnie czysty impregnowany jest mieszaniną żywicy epoksydowej będącej estrem dwuglicydylowym kwasu sześciowodoroftalowego z bezwodnikiem sześciowodoroftalowym w stosunku wagowym około 1 : 1, korzystnie 1 : 0,76.

3. Sposób otrzymywania impregnowanej żywicą epoksydową elektrody z grafitu spektralnie czystego, z n a m i e n n y t y m, że spektralnie czysty grafit łączy się z drutem wyprowadzającym i następnie impregnuje pod próżnią w temperaturze 70–90°C mieszaniną estru dwuglicydylowego kwasu sześciowodoroftalowego z bezwodnikiem sześciowodoroftalowym w stosunku wagowym około 1 : 1, korzystnie 1 : 0,76 umieszcza w formie, najlepiej o posilikonowanych ścianach i zalewa, korzystnie wyżej podaną mieszaniną żywicy epoksydowej z bezwodnikiem sześciowodoroftalowym, utwardza temperaturowo, następnie w uzyskanym odlewie poleruje się dolną, elektrochemicznie czynną powierzchnię elektrody i ewentualnie zabezpiecza wyprowadzenie drutu.

