



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242 593

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 09 11 84

(21) /PV 8547 - 84/

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 27/30

G 01 N 27/00

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 01 03 88

(75)

Autor vynálezu

LEXA JIŘÍ RNDr., PLZEŇ;

ŠTULÍK KAREL ing. CSc., PRAHA

(54)

Chemicky modifikovaná rtuťová filmová elektroda

Řešení se týká modifikované rtuťové filmové elektrody, u níž je rtuťový film pokryt filmem plastické hmoty, například polyvinylchloridem, obsahujícím tri-n-oktylfosfinoxid. Elektrodu lze využít v oboru anorganické elektrochemické analýzy roztoku.

Vynález se týká chemicky modifikované rtuťové filmové elektrody pro elektrochemická měření, zejména indikační elektrody pro voltametrické a potenciometrické stanovení některých iontů.

Při elektrochemických měřeních se používá různých druhů elektrod. Tak při voltametrickém stanovení některých iontů mají nejvýznamnější postavení rtuťové elektrody, zejména pro jejich široký katodický potenciálový rozsah. Menší uplatnění nacházejí tuhé elektrody, na příklad elektroda ze skelného uhlíku, používané častěji jako nosiče rtuťového filmu.

Voltametrické stanovení iontů s těmito elektrodami je v řadě praktických aplikací málo selektivní a vyžaduje předběžné oddělení stanovených iontů od iontů rušících vhodnou dělicí metodou.

Použití metody dělení však zvyšuje složitost a časovou náročnost celého postupu stanovení. Proto byla navržena cesta chemickou modifikací povrchu elektrod iontově výměnnými a extračními systémy.

Nadějných výsledků dosáhl Izutsu se spolupracovníky, což je popsáno na příklad v Anal.Chim. Acta 149,147,1983 a Lubert se spolupracovníky, popsáno v Anal. Chim. Acta 144, 123,1982, kteří modifikovali elektrodu ze skelného uhlíku tri-n-oktylfosfinoxidem. Jimi připravené elektrody, podobně jako nemodifikované tuhé elektrody, mají omezené použití a nedostatečnou stálost aktivity při praktických analýzách.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje chemicky modifikovaná rtuťová elektroda podle vynálezu. Podstata elektrody spočívá v tom, že je tvořena rtuťovým filmem na stříbře jako nosiči, který je pokryt filmem plastické hmoty, na příklad polyvinylchloridu, obsahujícím tri-n-oktylfosfinoxid.

Hlavní výhodou elektrody podle vynálezu je možnost jejího širšího uplatnění v anorganické elektrochemické analýze. Změnou složení analyzovaného roztoku je možné ve značném rozmezí měnit sorbovatelnost jednotlivých iontů a dosáhnout dobrého rozdělení stanovovaných iontů od iontů rušících. Vlastní měření, například voltametrickou technikou, se nejčastěji provádí po výměně analyzovaného roztoku vhodným základním elektrolytem. Tak je možno zajistit vysokou selektivitu stanovení. Uvedenou elektrodu lze rovněž použít jako potenciometrického senzoru. Aktivita elektrody je dostatečně stálá a vyhovující pro praktické použití. Doba, během které je možné elektrodu používat, závisí jak na složení analyzovaných roztoků, tak i na technice měření a způsobu regenerace elektrody. Elektroda podle vynálezu spojuje výhody rtuťové elektrody s vysokou separační schopností filmu obsahujícího tri-n-oktylfosfinoxid.

Postup přípravy elektrody podle vynálezu spočívá jednak ve vytvoření mechanicky stabilního a rovnoměrně rozloženého rtuťového filmu na povrchu stříbrné diskové elektrody a dále ve stabilizaci tri-n-oktylfosfinoxidu na povrchu rtuťového filmu jeho uložením ve filmu z vhodné plastické hmoty, například polyvinylchloridu. V dalším je vynález blíže objasněn na příkladech provedení.

Příklad 1

Povrch nosiče, stříbrné diskové elektrody o průměru 3 mm, se nejdříve přebrousí brusnými papíry, odmastí v ethanolovém roztoku hydroxidu draselného KOH dvouminutovým působením ultrazvuku, elektroda se opláchne vodou, vysuší teplým vzduchem a po jejím povrchu se rozetře asi 0,5 mg amalgamu stříbra. Na takto připravený rtuťový film se odpipetuje 5/1 5mM roztoku tri-n-oktylfosfinoxidu v tetrahydrofuranu, obsahujícího 10 % m/m vysokomolekulárního polyvinylchloridu/tri-n-oktylfosfinoxidu. Po odpaření rozpouštědla je elektroda připravena k použití.

Příklad 2

Povrch nosiče, diskové elektrody ze skelného uhlíku o průměru 3 mm, se nejdříve přebrousí brusnými papíry, odmastí v ethanolovém roztoku hydroxidu draselného KOH dvouminutovým působením ultrazvuku, elektroda se opláchne vodou a na jejím povrchu se elektrolyticky vylučuje

stříbró z roztoku obsahujícího 0,1 M hydroxidu amonného NH_4OH , 1 mM dikyanostříbrnanu $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ a 1 mM kyanidu CN^- při potenciálu -1,00 V proti nasycené kalomelové elektrodě po dobu 20 minut. Po opláchnutí vodou a výměně elektrolytu roztokem obsahujícím 0,1 M kyseliny chlorovodíkové HCl a 5 mM chloridu rtuťnatého HgCl_2 se na povrchu stříbrné filmové elektrody elektrolyticky vylučuje rtuť při potenciálu -0,50 V proti nasycené kalomelové elektrodě po dobu 5 až 10 minut. Elektroda se opláchně vodou, vysuší teplým vzduchem a na její povrch se odpipetuje 5 μl 5 mM roztoku tri-n-oktylfosfinoxidu v tetrahydrofuranu, obsahujícího 10 % m/m vysokomolekulárního polyvinylchloridu/tri-n-oktylfosfinoxidu. Po odpaření rozpouštědla je elektroda připravena k použití.

Níže uvedený příklad ilustruje funkci elektrody podle vynálezu.

Příklad 3

Stanovení vizmutu galvanostatickou rozpouštěcí analýzou. Byl analyzován roztok složení: 0,5 M kyselina chlorovodíková HCl , 0,4 M kyselina fosforečná H_3PO_4 , obsahující 0,5 $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ bismutu Bi^{3+} . Bismut byl nejdříve akumulován na povrchu elektrody odpojené od potenciostatu v míchaném roztoku po dobu 80 sekund, poté byla elektroda opláchnuta vodou, roztok vzorku byl vyměněn základním elektrolytem 0,5 M kyselinou chlorovodíkovou HCl neobsahujícím bismut Bi^{3+} a bismut zachycený na indikační elektrodě byl stanoven galvanostatickou rozpouštěcí analýzou. Při potenciálu -0,300 V proti nasycené kalomelové elektrodě, během 40 sekund, byl bismut Bi^{3+} redukován na kov, který byl poté oxidován proudem 5 μA . Byla registrována závislost potenciálu indikační elektrody na čase po dobu oxidace bismutu. Přejíhový stav byl v tomto případě asi 2 sekundy. Před dalším stanovením byla elektroda regenerována v míchaném roztoku 3 M kyseliny sírové H_2SO_4 po dobu 80 sekund.

Chemicky modifikované rtuťové filmové elektrody podle vynálezu lze využít v oboru anorganické elektrochemické analýzy při stanovení koncentrací některých iontů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

242 593

Chemicky modifikovaná rtuťová filmová elektroda tvořená rtuťovým filmem na stříbře jako nosiči, vyznačená tím, že rtuťový film je pokryt filmem plastické hmoty, například polyvinylchloridem, obsahujícím tri-n-oktylfosfinoxid.