

(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207871

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

G 01 N 27/34

(22) Přihlášeno 07 11 79

(21) [PV 7584—79]

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 30 05 83

(75)

Autor vynálezu

NOVOTNÝ LADISLAV ing., Praha

(54) Kapilára, zvláště pro polarografická a jiná elektrická měření

1

Vynález se týká kapiláry, vhodné zvláště pro polarografická a jiná elektrochemická měření.

Je obecně známo, že přesné elektrochemické postupy, při nichž se jako čidla používají rtuťové kapkové elektrody, jsou založeny na takovém konstrukčním uspořádání kapiláry, které umožňuje vytváření kapek rtuti o reprodukovatelné velikosti. Dosud nejrozšířenější typ rtuťové kapkové elektrody je ve formě skleněné válcovité kapiláry o vnějším průměru 3 až 7 mm a o vnitřním průměru 0,04 až 0,1 mm, ze které vykapává rtuť v intervalech kolem 3 vteřin [J. Heyrovský a kol.: Základy polarografie, NČSAV, Praha /1962/31]. Známá je rovněž vodorovná kapilára, navržená I. Smolerem [Chem. listy 47/1953/1667; Collection Czech. Chem. Commun. 19/1954/238], pomocí které je možno docílit ve srovnání se svislou kapilárou při stejné průtokové rychlosti značně kratších dob odkápnutí. Výhodou je zmenšení oscilací a snadnější odečítání polarografických vln. Pro vytváření delších dob kapky např. 18 s, byla navržena místně zúžená válcová kapilára (viz H. Jehring: J. Electroanal. Chem. 20/1969/33).

Při použití citlivějších elektrochemických metod, jako je citlivá derivační polarografie,

2

se ukázala spolehlivost zmíněných kapilár nízká. Jak ukázali W. D. Cooke a kol. [Anal. Chem. 33/1961/1209], byla tato skutečnost způsobena především pronikáním roztoku do vnitřního prostoru kapiláry mezi rtuťový sloupec a vnitřní stěny. Tento proces způsobuje nereprodukovatelné změny v hmotnosti kapky a v době odkápnutí. Přitom dochází současně ke vzniku elektrického okruhu, paralelního ke kapce, který při velmi citlivých měřeních působí rušivě. Proto byla navržena řada řešení, kterými by se uvedené závady měly odstranit. Tak např. je známa úprava, kterou popsal G. Barker [Anal. Chem. Acta; 18/1958/118], což je kapilára se špičkou ve formě kuličky, kterou se dosáhlo snížení kapilární odezvy. Později se však ukázalo, že tato úprava nezabraňuje vnikání roztoku v dostatečné míře a ten snadno proniká dále do vnitřního prostoru kapiláry a v místě, kde rozšířený průběžný otvor kapiláry přechází na válcovitý, přerušuje rtuťový sloupec. Jiná úprava, popsaná v práci W. D. Cooke a kol. [Anal. Chem. 33/1961/1209] spočívá v použití kapiláry konstantního vnitřního průměru 0,074 mm, přičemž je její špička v posledním úseku, dlouhém asi 1 cm, vytažena na vnitřní průměr 0,016 až 0,025 mm. Při této úpravě dochází ke zlepšení stálosti pozadí, objevuje

se však jednak nežádoucí snížení Faradayova proudu v důsledku tvorby drobných kapek rtuti, jednak dochází ke zvýšení možnosti ovlivňování kapky a elektrické dvojvrstvy čelem kapiláry. Posledně zmíněné nežádoucí jevy vykazují při měřeních jako jsou elektrokapilární obdobně upravené kapiláry, popsané např. v pracích: J. Koryta a další [Ext. Abstracts CITCE, Detroit (1968) 206; J. Electroanal. Chem.; 20/1969/327] a I. Smoler [J. Electroanal. Chem.; 51/1974/452].

Další zdokonalení představuje kapilára, navržená v přihlášce L. Novotný a kol. [čs. autorské osvědčení č. 185982], u níž je spodní část průběžného otvoru hruškovitě rozšířena. Vnitřní průměr ústí je přitom s výhodou větší než je průměr průběžného otvoru kapiláry, takže je možno vytvářet např. dostatečně velké čelem kapiláry málo ovlivňované kapky s dlouhou dobou odkapávání. Kapilára se osvědčila např. při provádění polarografických měření ve vodných roztocích v potenciálové oblasti 0 až $-1,2$ V (proti nasycené kalomelové elektrodě. Při negativnějších potenciálech než $-1,2$ V (proti nasycené kalomelové elektrodě), zvláště jsou-li měření prováděna v nevhodných prostředích, např. v roztocích, kde je jako rozpouštědla použito acetonitrilu, dichlormetanu apod., se vyskytují poruchy, související s postupným vnikáním roztoku dovnitř kapiláry. Velký vnitřní průměr ústí kapiláry, např. 0,1 mm, výhodný z hlediska velikosti a stability rtuťové kapky, umožňuje vnikání roztoku do kapiláry v podstatně větší míře, než je tomu u dosud obvyklých průměrů 0,04 až 0,06 mm.

Ukázalo se proto jako účelné a výhodné, aby byla vyřešena konstrukce kapiláry, která nebude mít výše uvedené nevýhody, zejména která umožní zdokonalení známých polarografických metod, jako jsou diferenciální pulsní polarografie, tast-polarografie, metody měření křivek diferenciálních kapacit, popřípadě kterou bude možno použít i v jiných oblastech techniky než je polarografie, např. pro měření mezipovrchových napětí dvou soustav fází, např. kapalina-kapalina apod.

Tento cíl byl splněn vyřešením tohoto vynálezu, který se týká kapiláry vhodné zvláště pro polarografická a jiná elektrochemická měření, kde nejméně část délky průběžného otvoru v tělese kapiláry je rozšířena ve tvaru zaoblené dutiny. Podstatou vynálezu je konstrukční uspořádání, kde část dutiny, která je rozšířením průběžného otvoru v tělese kapiláry, se zužuje směrem k ústí v podobě nejméně dvou kónických směrem k ústí orientovaných úseků, přičemž je kóničnost úseku v oblasti ústí alespoň 1,05krát

větší, než kóničnost úseku bezprostředně na něho navazujícího.

Vynález využívá poznatku, že u rtuťové elektrody, vytvořené podle tohoto vynálezu, nevznikají nereprodukovatelné změny v hmotnosti kapky a v době odkápnutí, a že ani nedochází ke vzniku dalšího elektrického okruhu, paralelního ke kapce, který by mohl při velmi citlivých polarografických postupech narušovat přesná měření. U této konstrukce se vlivy negativně působících rušivých faktorů vyloučí buď úplně, nebo alespoň do značné míry.

Využitím vynálezu se např. výrazně zmenší nebezpečí, plynoucí z možného vzlínání roztoku elektrolytu po vnitřních stěnách kapiláry. Tím se rovněž zmenší nebezpečí usazování spodin elektrochemické reakce mezi sloupcem rtuti a vnitřními stěnami kapiláry, které může mimo jiné vést k přerušení elektrického obvodu.

U této konstrukce se rovněž nevyskytují účinky tzv. škrtícího prvku (tj. výše zmíněného místního zúžení válcové části kapiláry) zapříčiňující zvýšené místní zanášení kapiláry oxidy rtuti, které se časem tvoří na povrchu rtuti v důsledku jejího styku s atmosférickým kyslíkem. Alespoň do značné míry se rovněž omezuje možnost vzniku dutin roztoku uvnitř kapiláry, které by narušovaly souvislý proud rtuti.

Konstrukční úprava kapiláry podle vynálezu je výhodná zvláště pro fyzikálně-chemická, například polarografická a jiná elektrochemická měření. V polarografii umožňuje zdokonalení pulsních metod, zvýšení přesnosti elektrokapilárních měření, měření i—t křivek, adsorpčních měření apod. Umožňuje rovněž vypracování nových metod, jako jsou elektrokapilární a kapacitní měření adsorpcí v nevhodných, např. organických prostředcích.

Citlivost měření s takto upravenou kapilárou je až stonásobně vyšší, než je běžná citlivost v analytické praxi. Mimo oblast polarografie může být kapilára podle tohoto vynálezu využita i pro měření mezipovrchových napětí soustav kapalina-plyn, kapalina-kapalina, dále pro měření fázových rovnováh, aktivitních koeficientů elektrolytů apod.

Na připojeném výkresu je znázorněn příklad provedení kapiláry podle vynálezu, zejména pro polarografická a jiná elektrochemická měření. Ve válcovitém tělese 1 kapiláry je upraven vnitřní souosý průběžný otvor 2, který je ve spodní části rozšířen ve formu zaoblené dutiny 3, u níž je směrem k ústí se zužující část tvořena dvěma kónickými úseky 4 a 5, přičemž lze kóničnost těchto úseků vyjádřit poměry 1:150 a 1:300, to znamená, že kóničnost úseku 4 je dvakrát větší než kóničnost úseku 5.

OPRAVA

popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 207871

(51) Int. Cl.⁵ — G 01 N 27/34

V popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 207871 má být název popisu:

Místo: **(54) Kapilára, zvláště pro polarografická a jiná elektrická měření**

Správně: **(54) Kapilára, zvláště pro polarografická a jiná elektrochemická měření**

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

Předmět vynálezu

Kapilára zvláště pro polarografická a jiná elektrochemická měření, kde nejméně část délky průběžného otvoru v tělese kapiláry je rozšířena ve tvaru zaoblené dutiny, vyznačená tím, že část dutiny (3), která je rozšířením průběžného otvoru (2) v tělese

kapiláry (1), se zužuje směrem k ústí v podobě nejméně dvou kónických směrem k ústí orientovaných úseků (4) a (5), přičemž je kóničnost úseku v oblasti ústí (4) alespoň 1.05 krát větší než kóničnost úseku (5) bezprostředně na něho navazujícího.

1 výkres

207871

