



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223292

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 27/34

[22] Přihlášeno 27 11 81
[21] [PV 8792-81]

[40] Zveřejněno 31 12 82

[45] Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

NOVOTNÝ LADISLAV ing., PRAHA

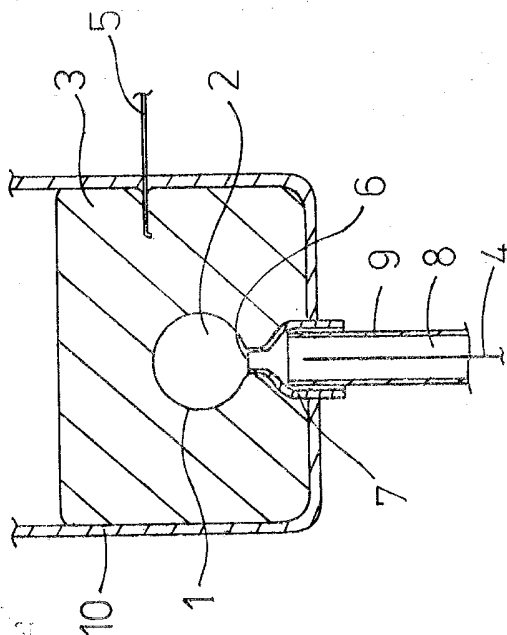
(54) Elektroda na bázi elektrodového rozhraní kapalina-kapalný kov

1

Vynález spadá do oboru fyzikální chemie a týká se zejména polarografických metod. Řeší problém konstrukce elektrody na bázi elektrodového rozhraní kapalina—kapalný kov nebo kapalný roztok kovů, jako jsou rtuť nebo rtuťová amalgama, například pro analytické účely. Podstatou vynálezu je konstrukce, u níž elektrodové rozhraní, oddělující elektricky vodivou kapalinu od kapalného kovu, je obklopeno kapalným kovem a má tvar vypuklého menisku, povrchu kapky nebo povrchu válečku a kde dále elektricky vodivá kapalina uvnitř kapalného kovu je vodivě spojena s přívodem elektrického kontaktu a kapalný kov je vodivě spojen s jiným elektrickým kontaktem.

Elektroda je vhodná zejména pro sledování elektrochemických procesů na mezifázích roztok—kapalný kov uvnitř kapalného kovu nebo roztoku kovů. Hlavními obory použití jsou polarografie, elektroanalytická chemie a elektrochemie.

2



Vynález se týká elektrody na bázi elektrodového rozhraní elektricky vodivá kapalina — kapalný kov, resp. kapalný roztok kovů. Přesněji řečeno, jedná se o konstrukci elektrodového rozhraní elektricky vodivá kapalina — kapalný kov, resp. kapalný roztok kovů, určenou zejména pro elektroanalytická, polarografická a jiná elektrochemická měření.

Ve světové technické literatuře je popsána polarografie na bázi rtuťové kapkové elektrody (A. Weissberger, B. W. Rossiter, Eds.: *Physical Methods of Chemistry; Electrochemical Methods*; Interscience, Vol. I, New York, 1971), u níž vlastní elektrochemicky aktivní oblastí je elektrodové rozhraní na mezifázi rtuť — roztok. Podstatou této elektrody je rtuťová kapka, visící s výhodou na sloupečku rtuti, který vyplňuje vnitřní prostor kapiláry. Rtuťová kapka se tedy nachází uvnitř elektricky vodivé kapaliny a vytváří se nejčastěji tak, že se nechá rtuť do kapaliny vykapávat z kapiláry o vnitřním průměru mezi 0,04 až 0,08 mm, která je přírodní trubicí spojena se zásobníkem rtuti. Elektrické kontakty, mezi něž se vkládá elektrické napětí, jsou přivedeny jak do rtuti, tak do kapaliny, resp. roztoku (J. Dvořák a kol.: *Elektrochemie*; Academia, Praha, 1975).

Přitom je polarizovatelnou elektrodou rtuťová kapka a vztažná (referentní) elektroda se nachází buď uvnitř roztoku, nebo je s ním vodivě spojena. Místo rtuti — jak plyne z literatury — je možno též použít rtuťové roztoky, jako jsou amalgamy kadmia, zinku apod., a to zvláště pro výzkumné účely (P. Delahay: *Electrode Kinetics and Double Layer Structure*; London, 1966).

Sledované elektrodové procesy se odehrávají na polarizovatelném mezifázovém rozhraní rtuťová kapka (popř. amalgama) — roztok (resp. kapalina) a v jeho těsné blízkosti. Toto rozhraní je vypuklé směrem do kapalné fáze a je, stejně jako rtuťová kapka, uvnitř kapaliny (nejčastěji roztoku elektrolytu). Vodivá kovová (přesněji rtuťová) elektroda v podobě kapky je tedy obklopena inotovým (popř. dipólovým) okolím, což určuje její elektrochemické vlastnosti. (D. M. Mohilner: *Electroanalytical Chemistry*; Ed. A. J. Bard, Vol. 1, p. 241, New York, 1966). Toto uspořádání se osvědčilo při celé řadě polarografických metod jako jsou klasická polarografie, cyklická voltametrie (F. Vydra a kol.: *Electrochemical stripping analysis*; Interscience, New York, 1976), elektrokapilární měření (I. Smoler: *J. Electroanal. Chem.* 51 (1974) 452), pulsní polarografie (R. Kalvoda, J. Kůta: *Chem. listy*, 74 (1980) 674) a další.

Ukázalo se však, že pro řadu účelů není jeho použití vhodné. Tak např. mají možnost produkty elektrodového děje při tomto elektrodovém uspořádání rychle difundovat směrem od polarizovaného mezifázového rozhraní rtuť/roztok do okolního roz-

toku. Produkty, resp. meziprodukty jednoho depolarizačního kroku (tzn. elektrooxidace, elektroredukce apod.) se tedy nemohou účastnit popřípadě dalšího experimentátorem zamýšleného kroku, chemické reakce v blízkosti elektrodového povrchu apod., nebo se jich mohou účastnit pouze v omezené míře. Obdobné důvody vedou k tomu, že bývá obtížné získat v krátké době, např. několika minut či desítek minut, elektrochemickou přeměnou — s použitím rtuťové kapkové elektrody — dostatečně vysokou koncentraci roztoku elektrochemického produktu, vhodnou pro další analytické a jiné postupy. Navíc produkty elektrodové reakce a nečistoty z roztoku často postupně pronikají po povrchu rtuťového sloupečku dovnitř kapiláry, narušují souvislost rtuťového sloupečku a ruší tak spolu s roztokovými kapičkami přívod elektrického kontaktu ke kapce (W. D. Cooke a kol.: *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1209).

Z elektrotechnického hlediska má dosud používané experimentální uspořádání, v němž se rtuťová kapka nachází uvnitř roztoku též vlastnost elektrody, která je od okolního prostoru, v němž — jak je obecně známo — je nenulová hustota elektromagnetických vln, odstíněna roztokem pouze částečně. To v praxi přispívá k vyšší úrovni nežádoucích šumů, pozadí apod. při provádění citlivých elektrochemických měření.

Nevýhodou dosud používaného polarografického uspořádání bývá někdy rovněž to, že vyžaduje manipulaci s poměrně velkým množstvím rtuti (běžně s desítkami až stovkami mililitrů), což působí v praxi, hlavně při použití kontinuálních dlouhodobě fungujících analyzátorů, potíže (R. Briggs, G. Knowles: *Analyst* 83, (1958) 304]. Jde např. o sám fakt manipulace s poměrně velkými kvanty kapalné rtuti vysoké čistoty, což vyžaduje dodržení předepsaného postupu a předepsaných bezpečnostních opatření. Regenerace použité rtuti je prováděna obvykle centrálně pro širokou geografickou oblast a vyžaduje tedy opět značnou manipulaci se znečištěnou rtutí.

Podobné zkušenosti byly získány i s jinými kovovými elektrodami v kapalném stavu, například s galiovou elektrodou (J. Heyrovský, J. Kůta: *Základy polarografie*; NČSAV, Praha, 1962).

Tyto a jiné nevýhody lze do značné míry nebo zcela odstranit experimentálním uspořádáním podle tohoto vynálezu, jehož předmětem je elektroda na bázi elektrodového rozhraní kapalina — kapalný kov nebo kapalný roztok kovů jako jsou rtuť nebo rtuťová amalgama, například pro analytické účely. Podstatou vynálezu je experimentální uspořádání, v němž elektrodové rozhraní, oddělující elektricky vodivou kapalinu od kapalného kovu nebo roztoku kovů, je obklopeno kapalným kovem nebo roztokem kovů a má tvar vypuklého menisku,

povrchu kapky nebo povrchu válečku a kde dále elektricky vodivá kapalina uvnitř kapalného kovu nebo roztoku kovů je vodivě spojena s přívodem elektrického kontaktu a kapalný kov nebo roztok kovů je vodivě spojen s jiným elektrickým kontaktem.

To znamená, že se nenachází kovová, např. rtuťová, elektroda uvnitř měřené kapaliny (roztoku), jako tomu bylo dosud, ale naopak je kapalina, např. ve formě kapky, alespoň zčásti uvnitř kapalného kovu.

Vynález je založen na poznatku, že v porovnání s dosud používaným uspořádáním má uspořádání podle tohoto vynálezu řadu kvalitativně odlišných vlastností. Tak například při polarizaci elektrodového rozhraní (tj. při vkládání elektrického napětí mezi elektrodu, zavedenou do roztoku a kapalný kov, který je s roztokem ve styku) dochází v roztokové fázi k tvorbě elektrické dvojvrstvy, která je obklopena elektricky vodivým kapalným kovem. Kapalný kov funguje tudíž vůči elektrochemickému systému na elektrodovém rozhraní jako tzv. Faradayova klec. Současně je v uspořádání podle tohoto vynálezu realizován stav, kdy je malé množství vodivého roztoku „uzavřeno v nádobce“, jejíž stěny jsou elektrochemicky aktivní.

Elektrodové děje, probíhající na mezifázovém rozhraní roztok/rtuť jsou tudíž do značné míry odstíněny od okolního prostoru (laboratorního, kosmického, apod.), resp. od elektromagnetického a jiného záření přítomného v tomto prostoru. To umožňuje snížit odpovídající nežádoucí příspěvek k elektrickému šumu pozadí při použití citlivých elektrochemických metod. V popsaném uspořádání lze též provádět elektrochemickou generaci produktů nebo meziproduktů citlivých na světelné záření (komplexní sloučeniny, radikály apod.) v roztoku uvnitř rtuť, apod. Těchto výsledků je možno s použitím dříve diskutovaného uspořádání docílit jen obtížně, nebo jich docílit nelze.

Tím, že může být objem roztoku nacházející se uvnitř kapalného kovu velmi malý, např. 1 mm^3 až 3 mm^3 a současně může být relativně vysoká hodnota poměru mezi plochou elektrodového rozhraní roztok — kapalný kov a objemem roztoku, který tato plocha vymezuje, je umožněno v krátkém časovém intervalu (několika sekund, desítek sekund až minut) vytvoření dostatečné koncentrace elektrochemických produktů v roztoku. Tímto způsobem lze např. vytvořit v roztoku potřebnou koncentraci iontů s nižšími oxidačními stupni v průběhu mě-

ření a ihned poté je možno při jiné hodnotě potenciálu sledovat úbytek těchto vzniklých iontů, způsobený chemickou reakcí v roztoku nebo na rozhraní roztok — kapalný kov s jinými sledovanými komponentami roztoku. Při takových a podobných aplikacích jsou možnosti použití v úvodu popsaného uspořádání, na rozdíl od uspořádání podle tohoto vynálezu, velmi omezeny.

V uspořádání podle tohoto vynálezu odpadají výše zmíněné problémy, související s vnikáním roztoku dovnitř kapiláry. Snižuje se rovněž běžná spotřeba kapalného kovu, jako jsou rtuť nebo rtuťová amalgama, a to alespoň desetkrát. Menší jsou například též nároky na manipulaci se rtuť, včetně její regenerace.

S navrženým experimentálním uspořádáním je možno provádět rovněž klasickou polarografií, stejně jako další polarografické a elektroanalytické metody, například pulsní polarografií, cyklickou voltametii, apod. Obdobně jako rtuťovou kapkovou elektrodu lze elektrodu podle tohoto vynálezu využít též pro jiná elektrochemická měření, například pro měření diferenciálních kapacit elektrické dvojvrstvy.

Příklad

Na obr. 1 je znázorněno příkladné provedení konstrukčního uspořádání elektrody na bázi elektrodového rozhraní kapalina — kapalný kov nebo kapalný roztok kovů, ve kterém u ústí 6 kapiláry 7 je uvnitř kapalného kovu 3, kterým je rtuť nebo 0,001 % (hmot.) měděná amalgama, vytvořena kapka elektricky vodivé kapaliny 2, kterou je vodný roztok chloridu draselného o koncentraci 2 mol.l^{-1} a chloridu kademnatého o koncentraci $1 \cdot 10^{-3}\text{ mol.l}^{-1}$, přičemž má elektrodové rozhraní 1 časově stálou velikost povrchu a má formu povrchu kapky omezeného ve spodní části plochou ústí 6 kapiláry 7. Do prostoru 8 uvnitř přívodní ocelové trubičky 9, vyplněného rovněž vodným roztokem uvedeného složení, je zaveden přívod 4 elektrického kontaktu, tvořený stříbrným drátkem potaženým vrstvou chloridu stříbrného, a dále stěnou zásobníku 10 prochází ocelový elektrický kontakt 5 zasahující do kapalného kovu 3. Při měření závislosti elektrických veličin, jako jsou elektrický proud a kapacita elektrodového rozhraní 1, na potenciálu, vkládá se elektrické napětí mezi přívod 4 elektrického kontaktu a elektrický kontakt 5 zasahující do kapalného kovu 3, nebo mezi ocelovou trubičku 9 a elektrický kontakt 5.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Elektroda na bázi elektrodového rozhraní kapalina — kapalný kov nebo kapalný roztok kovů, jako jsou rtuť nebo rtuťová amalgama, například pro analytické účely, vyznačená tím, že elektrodové rozhraní (1), oddělující elektricky vodivou kapalinu (2) od kapalného kovu (3) nebo roztoku kovů, je obklopeno kapalným kovem (3) nebo roztokem kovů a má tvar vypuklého menisku, povrchu kapky nebo povrchu válečku.

2. Elektroda na bázi elektrodového rozhraní kapalina — kapalný kov podle bodu 1, vyznačená tím, že elektricky vodivá kapalina (2) uvnitř kapalného kovu (3) nebo roztoku kovů je vodivě spojena s přívodem (4) elektrického kontaktu a kapalný kov (3) nebo roztok kovů je vodivě spojen s jiným elektrickým kontaktem (5).

1 list výkresů

