

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

136 830

Patent dodatkowy
do patentu —

Zgłoszono: 82 05 27 /P. 236616/

Pierwszeństwo: —

Zgłoszenie ogłoszono: 83 12 05

Opis patentowy opublikowano: 1987 06 30

CZYTELNIA

Biuro Patentowego
Rejestru

Int. Cl.³ G01N 27/34

Twórca wynalazku: Zbigniew Figaszewski

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Warszawski, Warszawa /Polska/

SPOSÓB OBRYWANIA KROPEL W POMIARACH PRZY UŻYCIU KAPIĄCEJ ELEKTRODY

Przedmiotem wynalazku jest sposób obrywania kropeł w pomiarach przy użyciu kapiącej elektrody z ciekłego metalu, zwłaszcza rtęciowej. Przedmiot wynalazku jest przeznaczony do stosowania w laboratoriach badawczych, kontrolnych i analitycznych, posługujących się zwłaszcza polarografią chronokulometrią lub metodami pomiarów impedancji, na przykład przy wyznaczaniu szybkości przebiegu reakcji lub stężenia roztworu.

Pomiary takie polegają na tym, że w dowolnej odległości od elementu zwilżonego przez ciekły metal, zwłaszcza od elektrody, zwanej elektrodą prądową lub pomocniczą, umieszcza się, często w roztworze elektrolitu, koniec kapilary, stanowiącej, wraz z połączonym z nią węzłem elastycznym zbiornikiem ciekłego metalu, kapiącą elektrodę. Łączy się te obie elektrody do źródła prądu lub napięcia, mierzy się wielkości elektryczne, które zmieniają się wraz ze wzrostem tworzącej się na końcu kapilary kropli ciekłego metalu, a następnie wykorzystuje się uzyskane pomiary, zwłaszcza prądu lub impedancji, do wyznaczania wielkości chemicznych. Ten element zwilżony ciekłym metalem stanowi albo elektrodę, zwaną elektrodą prądową lub pomocniczą, w postaci zwłaszcza tak zwanego dna rtęciowego, albo element z metalu obojętnego, na przykład z platyny, zwłaszcza siatka, blacha lub drut.

Znany sposób obrywania kropeł w pomiarach przy użyciu kapiącej elektrody z ciekłego metalu, zwłaszcza rtęciowej, rzadziej amalgamatowej lub galowej, polega na tym, że - z uwagi na fakt, że mierzy się najczęściej prąd lub impedancję w momencie, kiedy powierzchnia kropli jest największa, a więc w chwili tuż przed oderwaniem się tej kropli od końca kapilary, a w związku z tym wymagana jest znajomość wielkości tej powierzchni i powtarzalność wielkości powierzchni kolejno odrywających się od końca kapilary kropeł, a także ponieważ napięcie powierzchniowe ciekłego metalu, zwłaszcza rtęci, zmienia się nieco w czasie pomiarów w zależności od zmian potencjału oraz gęstości prądu płynącego przez elektrody - przy dokładniejszych pomiarach, w odpowiednim momencie lekko uderza się młoteczką lub potrząsa się kapilare, i w ten sposób powoduje się mechaniczne obrywanie kropli i spadnięcie jej, na przykład przez roztwór elektrolitu na dno rtęciowe.

Niedogodność stosowania tego znanego mechanicznego sposobu obrywania kropeł jest spowodowana wpływem rezystancji roztworu w momencie oderwania się kolejnej kropli, ale jeszcze przed zetknięciem się z dnem rtęciowym, na wynik prowadzonych kąpiącą elektrodą pomiarów.

Istota wynalazku polega na zmianie sposobu obrywania kropeł ciekłego metalu od końca kapilary.

Sposób według wynalazku obrywania kropeł w pomiarach przy użyciu kąpiącej elektrody polega na tym, że koniec kapilary elektrody kąpiącej umieszcza się od elementu zwilżonego ciekłym metalem w odległości zapewniającej zetknięcie się powierzchni tworzącej się pod końcem kapilary kropli z powierzchnią tego elementu przed oderwaniem się kropli od końca kapilary pod własnym ciężarem, a element zwilżany ciekłym metalem umieszcza się pod lub obok końca kapilary, w płaszczyźnie prostopadłej lub nachylonej do kierunku drogi kąpiącej kropli.

W przypadku długotrwałych pomiarów powierzchnia dna rtęciowego może ulegać podwyższeniu, czego unika się stosując naczynie z przelewem, względnie korzystniej, stosując dodatkową kapilarę odsysającą nadmiar ciekłego metalu, zwłaszcza rtęci, przy czym w kapilarze odsysającej winno panować podciśnienie, zapewniające odprowadzenie poza naczynie co najmniej takiej ilości ciekłego metalu i/lub elektrolitu, jaka ilość ciekłego metalu wycieka w tym samym czasie z końcówki kapilary.

Zaletą sposobu według wynalazku obrywania kropeł w pomiarach przy użyciu kąpiącej elektrody z ciekłego metalu, zwłaszcza rtęci, jest wyeliminowanie wpływu rezystancji roztworu na wynik pomiarów.

Praktyczny przykład wykorzystania wynalazku jest pokazany na rysunku, którego fig. 1 przedstawia schemat zetknięcia się kąpiącej kropli elektrody z dnem rtęciowym naczynia z przelewem, fig. 2 - z dnem rtęciowym z kapilarą odsysającą, fig. 3 - z blachą platynową prostopadłą do kierunku drogi kąpiącej kropli elektrody i fig. 4 - z drutem platynowym nachylonym pod kątem 45° do kierunku kąpiącej kropli.

P r z y k ł a d I. Do naczynia 1, w którym jako element zwilżany ciekłym metalem użyto dno 2 rtęciowe, wprowadzono koniec kapilary 4 kąpiącej elektrody rtęciowej, której szybkość wypływu rtęci, czyli tak zwana "wydajność kapilary" wynosiła 0,4 mg rtęci na sekundę, a potencjał względem nasyconej elektrody kalomelowej wynosił -0,51 V. Koniec kapilary 4 zamocowano nad powierzchnią dna 2 rtęciowego w odległości odpowiadającej tworzeniu się kropeł 5 rtęci o wyliczonej średniej średnicy 0,56 mm i stwierdzono doświadczalnie, że mierząc w milisekundach krople 5 odrywały się od końca kapilary co:

1911	1905	1905	1900	1872
1907	1924	1892	1903	1868
1907	1894	1871	1899	1881
1913	1914	1881	1866	1866
1897	1905	1889	1863	1860
1919	1883	1887	1884	1870
1895	1885	1891	1883	1867
1910	1901	1881	1865	1882
1913	1883	1884	1884	1884

W celu uniknięcia podnoszenia się poziomu dna 2 rtęciowego, do pomiaru użyto naczynie 1 posiadające wygięty króciec 6, przez który nadmiar rtęci przelewał się do podstawionego naczynka 7.

P r z y k ł a d II. Do naczynia 1, w którym jako element zwilżony ciekłym metalem użyto dno 2 rtęciowe, stanowiące elektrodę prądową, nad którą wlewo roztwór $3 \cdot 10^{-2}$ mola chlorku potasu na litr roztworu, wprowadzono koniec kapilary 4 kąpiącej elektrody rtęciowej, której wydajność wynosiła 0,4 mg rtęci na sekundę, a potencjał względem nasyconej elektrody kalomelowej wynosił -0,51 V. Koniec kapilary 4 zamocowano nad powierzchnią dna 2 rtęciowego w odległości odpowiadającej tworzeniu się kropeł 5 rtęci o wyliczonej średniej średnicy 0,73 mm i stwier-

dzono doświadczalnie, że mierząc w milisekundach krople 5 odrywały się od końca kapilary 4 co:

6583	6622	7512	6584	6758
6673	7122	6530	6560	7662
6562	6452	6546	7552	7346
6673	7167	7646	7170	7661
7408	6484	6543	7185	7797
6622	7049	6698	6572	7228

W celu uniknięcia podnoszenia się poziomu dna 2 rtęciowego do naczynia 1 wprowadzono kapilarę 8 odsysającą, której koniec zamocowano na wysokości powierzchni dna 2 rtęciowego, połączoną z nie pokazanym na rysunku źródłem podciśnienia.

P r z y k ł a d III. Do kapilary 4 kąpiącej elektrody rtęciowej, której wydajność wynosiła 0,4 mg rtęci na sekundę zamocowano jako element zwilżany przez ciekły metal pod kątem 45° do kierunku drogi kropli 5 blachę 9 platynową w odległości odpowiadającej tworzeniu się kropli 5 rtęci o wyliczonej średniej średnicy 0,34 mm i stwierdzono doświadczalnie, że mierząc w milisekundach krople 5 odrywały się od końca kapilary 4 co:

726	705	724	706	699
710	718	692	730	708
712	700	707	702	722
705	716	729	706	729
701	721	714	725	724
718	717	715	721	716

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób obrywania kropli w pomiarach przy użyciu kąpiącej elektrody z ciekłego metalu, zwłaszcza rtęciowej, z n a m i e n n y t y m, że koniec kapilary elektrody kąpiącej umieszcza się od elementu zwilżonego ciekłym metalem w odległości zapewniającej zetknięcie się powierzchni tworzącej się pod końcem kapilary kropli z powierzchnią tego elementu przed oderwaniem się kropli od końca kapilary pod własnym ciężarem.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że element umieszcza się pod końcem kapilary.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że element umieszcza się obok końca kapilary.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że element umieszcza się w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku drogi kąpiącej kropli.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że element umieszcza się w płaszczyźnie nachylonej pod kątem do kierunku drogi kąpiącej kropli.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że podnoszenie się ciekłego elementu przez kąpiące krople niweluje się, stosując naczynie z króćcem przelewowym.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że podnoszenie się ciekłego dna przez kąpiące krople niweluje się, wprowadzając do naczynia kapilarę odsysającą, połączoną ze źródłem podciśnienia.

136 830

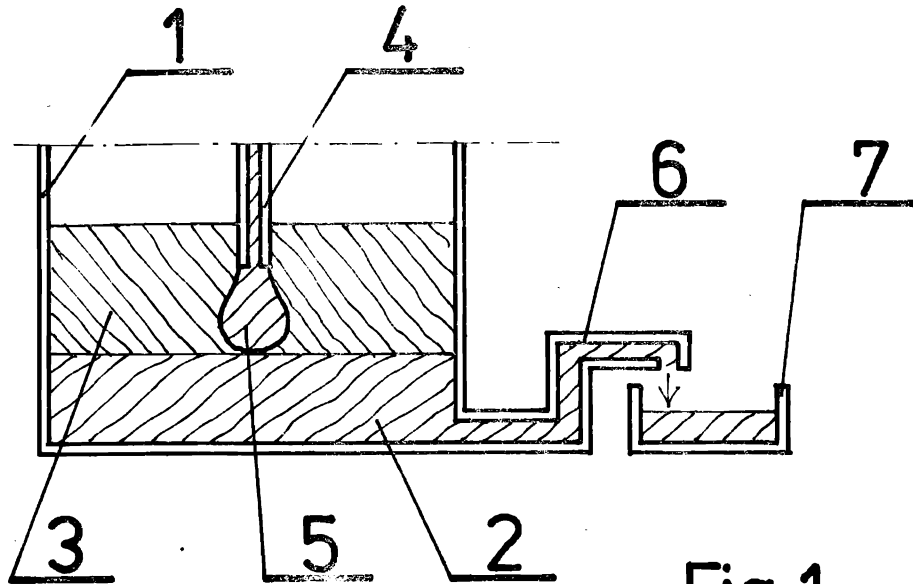


Fig. 1

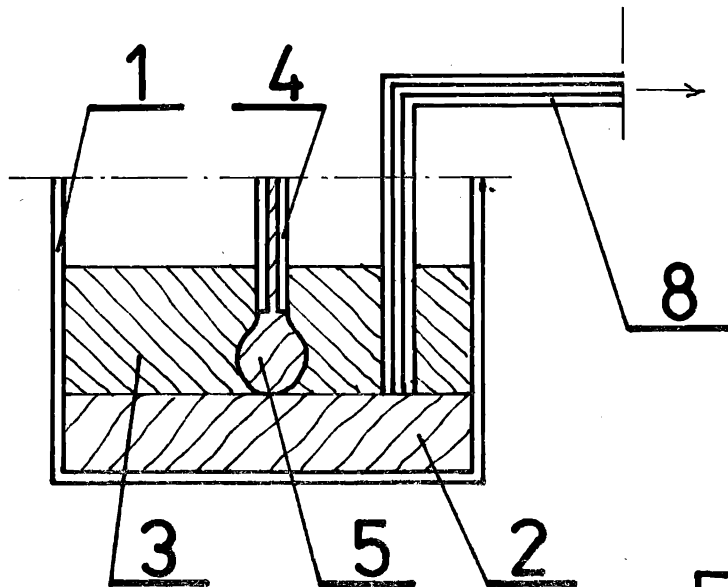


Fig. 2

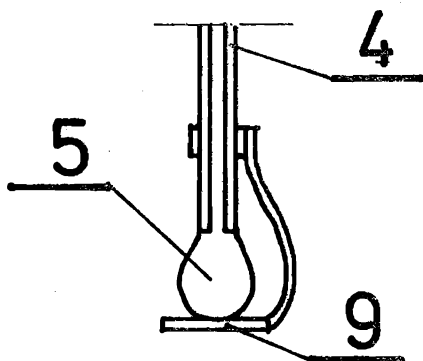


Fig. 3

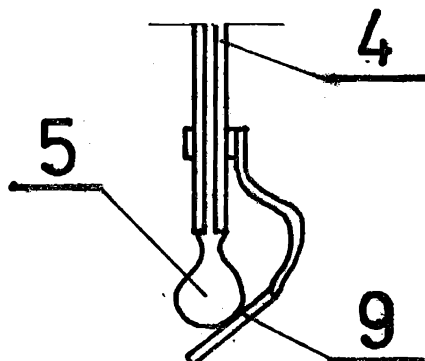


Fig. 4