



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

257455

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 27/42

(22) Prihlásené 17 07 85

(21) PV 5296-85

(40) Zverejnené 15 10 87

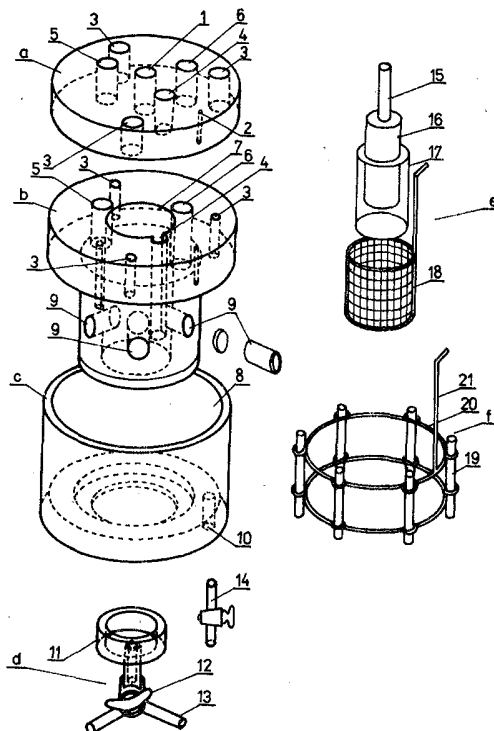
(45) Vydané 15 02 89

(75)
Autor vynálezu

NÉMETH MICHAL ing., DUNAJSKÁ STREDA,
MOCÁK JÁN doc. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Vysokoeфективна coulometrická nádobka s homogénnou distribúciou potenciálu na pracovnej elektróde

Riešenie sa týka vysokoeфективной coulometrickej nádobky s homogénnou distribúciou potenciálu na pracovnej elektróde, ktorá pozostáva z hlavice jadra, plášte a spodnej časti. Podstatou riešenia je, že hlavica a jadro sú opatrené vertikálne vytvoreným kanálkom, ktorý ústí do priestoru pracovnej elektródy a je uzatvorený grafitom, otvorom pre pridávanie vzorky, ktorý je spojený s priestorom pracovnej elektródy, otvorom pre prívod inertného plynu do priestoru pomocnej elektródy a otvorom pre prívod inertného plynu nad elektrolyzovaný roztok, pričom priestor pracovnej elektródy a priestor pomocnej elektródy sú spojené symetricky rozmiestnenými horizontálnymi otvormi vytvorenými po obvode steny jadra, ktoré sú vyplnené fritou zo sintrovaného skla, ku ktorým je súoso umiestnená pomocná elektróda a v priestore je uložená pracovná elektróda, v ktorej je umiestnené sklenené miešadlo, jeho priemer je o 0,5 až 5 mm menší ako je priemer pracovnej elektródy. Vysokoeфективную coulometrickú nádobku je možné využiť na rýchle a selektívne potenciostatické stanovenie elektroaktívnej zložky a na štúdium mechanizmu, kinetiky a rovnováh chemických reakcií spriahnutých s procesom elektrolýzy.



Vynález sa týka vysokoefektívnej coulometrickej nádoby s homogénnou distribúciou potenciálu na pracovnej elektróde.

Hlavnou požiadavkou maximálnej selektivity stanovenia analyzovanej látky coulometriou s kontrolovaným potenciálom je zabezpečiť ekvipotencialitu povrchu pracovnej elektródy, čo závisí od voľby optimálnej geometrie coulometrickej nádoby. Z tohto hľadiska dosiať najlepšou je celosklenená nádoba s plastickou hlavou, ktorú opísal J. Hanzlík (Chem. listy, 66, 313 (1972)), vybavená dvoma priestormi pomocnej elektródy.

Na pracovnej elektróde v miestach najbližších k vodivému spojeniu pracovného priestoru a pomocného priestoru, cez sklenú fritu, je najvyššia prúdová hustota a účinnosť elektrolýzy je najväčšia. Na ostatných miestach povrchu pracovnej elektródy je prúdová hustota nižšia a skutočný potenciál elektródy je odlišný od zvoleného. Hoci nádoba J. Hanzlíka a viaceré s prihľadnutím na geometriu konštruované nádoby sú z hľadiska rozloženia potenciálu na povrchu pracovnej elektródy značne lepšie, ako nádoby s jedným asymetricky umiestneným fritovým spojom, rozdiel medzi maximálnym a minimálnym potenciálom na povrchu pracovnej elektródy pri väčšom elektrickom prúde a v málo vodivých elektrolytoch môže nadobudnúť z hľadiska selektivity stanovenia neprípustné veľké hodnoty.

V dosiaľ užívaných coulometrických nádobách pomer plochy pracovnej elektródy A k objemu elektrolyzovaného roztoku V je taký, že pri použiteľnej rýchlosti miešania roztoku čas vy-elektrolyzovania stanovenej látky na 99,5 % je 15 až 20 min. Skrátenie času elektrolýzy je dôležitou požiadavkou na coulometrickú nádobu, pretože umožňuje eliminovanie alebo potlačenie rušivých vplyvov, ako sú zvyškový náboj a komplikujúce chemické reakcie, ktorých účinok časom narastá.

Čas elektrolýzy možno minimalizovať najmä účinným miešaním a zvýšením pomeru A/V . Nadmerné zvyšovanie intenzity miešania spôsobuje turbulenciu roztoku a vznik bublín, čo sa nepriaznivo prejaví poruchami časového priebehu elektrolytického prúdu a zataží chybami, resp. znemožní štúdium časovej závislosti prúdu s cieľom vypočítať celkový náboj potrebný, na elektrolýzu i z hľadiska zistenia mechanizmu a kinetiky spriahnutých chemických reakcií. V nádobách zo skla prakticky nemožno dosiahnuť tesné vyplnenie pracovného priestoru pracovnou elektródou, resp. miešadlom, a tak zabezpečiť maximálny pomer plochy a objemu.

Jedine nádoba, ktorej autorom je A. J. Bard (Anal. Chem., 35, 1125 (1963)), vyrobená zo skla, mosadze a teflónu zaručuje vysokú rýchlosť elektrolýzy: 99,5 % látky sa v nej elektrolyzuje približne v čase 1 min. predovšetkým však vďaka ultrazvukovému miešaniu, ktoré je technicky komplikované a nákladnejšie, než bežné miešanie realizované cez hriadeľ prevodom zhora alebo elektromagneticky a v praxi sa nepoužíva.

Uvedené nedostatky sú odstránené vysokoefektívnou coulometrickou nádobou s homogénnou distribúciou potenciálu na pracovnej elektróde, podľa vynálezu, pozostávajúcou z hlavice, jadra, plášte a dna, ktorej podstatou je, že hlavica a jadro sú opatrené vertikálne vytvoreným kanálikom, ktorý ústí do priestoru pracovnej elektródy a je uzavretý grafitom, otvorom pre pridávanie vzorky, ktorý je spojený s priestorom pracovnej elektródy, otvormi pre prívod inertného plynu do priestoru pomocnej elektródy a otvorom pre prívod inertného plynu nad elektrolyzovaný roztok, pričom priestor pracovnej elektródy a priestor pomocnej elektródy sú spojené symetricky rozmiestnenými horizontálnymi otvormi vytvorenými po obvode steny jadra, ktoré sú vyplnené fritou zo sintrovaného skla ku ktorým je súso umiestnená pomocná elektróda a v priestore je uložená pracovná elektróda, v ktorej je umiestnené sklené miešadlo, jeho priemer je o 0,5 až 5 mm menší ako je priemer pracovnej elektródy.

V dôsledku malého rozdielu priemerov pracovnej elektródy 18, skleného miešadla 17 priestoru 7 je zabezpečená optimálna hodnota A/V , z čoho vyplýva vysoká efektívnosť elektrolýzy. K tomu prispieva aj použitie skleného miešadla, ktorého hydrofilnosť umožňuje dôkladnejšie premiešavanie.

Elektrolytická premena na 99,5 % sa dosiahne už v čase okolo 50 s. Symetrické vzájomné usporiadanie vodivých spojov po obvode pracovného priestoru, násobenej pomocnej elektródy a valcovitej pracovnej elektródy zaručuje maximálnu selektivitu potenciostatického stanovenia. Pravidelný tvar nádoby zabezpečuje jednoduché hydrodynamické podmienky experimentu, ktoré majú priaznivý vplyv na fluktuácie meraného prúdu a reprodukovateľnosť tvaru jeho zaznamenaných časových závislostí.

Na pripojenom výkrese je axonometricky znázornená vysokoefektívna coulometrická nádoba. Pozostáva z hlavice a, jadra b, plášťa c a dopĺňa ju ešte pracovná elektróda s miešadlom e a pomocná elektróda f.

V hlavici a je otvor pre rotujúci hriadeľ 1, otvor pre vývod pomocnej elektródy 2, otvor pre prívod inertného plynu do priestoru pomocnej elektródy 3, otvor pre pridávanie vzorky 4, priestor pre soľný mostík referenčnej elektródy 5 a otvor pre prívod inertného plynu nad elektrolyzovaný roztok 6. Hlavica slúži na uchytenie celej nádoby. Má otvory, cez ktoré sa jadro pripevňuje tromi skrutkami s krídlovými maticami. Priestory pracovnej elektródy 7 a pomocnej elektródy 8 sú oddelené teflónovou stenou jadra b o hrúbke 2 cm. Vodivé spojenie oboch priestorov zabezpečuje šesť otvorov 9 symetricky rozmiestnených po obvode valcového plášťa. Otvory o priemere 7 mm sú uzatvorené hustými fritami zo sintrovaného skla pomocou skrutkovateľného prítlačného teflónového prstenca.

Priestor pracovnej elektródy 7 je tvaru valca o priemere 33 mm. Na elektrolyzu možno použiť platinovú alebo grafitovú, prípadne i zlatú pracovnú elektródu. Grafitová elektróda rotujúca pomocou ľubovoľného rotačného zariadenia slúži súčasne aj ako miešadlo. Elektróda tvaru valca o priemere 30 mm v tomto prípade zaberá väčšinu objemu priestoru pracovnej elektródy a dosiahne sa vysoký pomer A/V. Ak sa použije platinová sieťka 18 cylindrického tvaru o priemere 32 mm, väčšinu priestoru pracovnej elektródy zaberá sklené miešadlo 17 valcového tvaru a priemere 28 až 29 mm navlečené na teflónový valec 16 na hriadeľ 15.

Soľný mostík referenčnej elektródy je tvorený kanálikom 5 v teflónovej stene oddelujúcej priestor pracovnej a pomocnej elektródy. Kanálik ústi do priestoru pracovnej elektródy medzi dvoma z otvorov s fritami a je uzatvorený poréznym grafitom. Dno 11 nádoby je opatrené trojcestným kohútom 12 pre privádzanie inertného plynu a vetva 13 slúži na vypúšťanie roztoku.

Na naplnenie nádoby roztokom slúži valcový otvor 4 o priemere 1 cm, ktorý je vyvrtaný vertikálne pozdĺž priestoru pracovnej elektródy a je s ňím spojený. Počas vlastnej elektrolyzy je tento otvor celkom vyplnený osobitným teflónovým valčekom tak, aby pracovný priestor zachoval pôvodný tvar valca a aby sa jeho objem zbytočne nezvyšoval.

Spomenuté súčasti coulometrickej nádoby sa nachádzajú v dutom valci, ktorý tvorí jadro nádoby b. Jadro je vložené do ďalšieho dutého valca, ktorý vytvára plášť nádoby c. Priestor uzatvorený medzi plášťom a jadrom je priestorom pomocnej elektródy 8. Pomocná elektróda má cylindrický tvar a je realizovaná platinovou sieťkou príslušného priemeru, alebo šiestimi grafitovými elektródami 19 umiestnenými oproti spojnému otvorom s fritami a prepojenými navzájom platinovým drôtom 20; hrubší Pt-drôt tvorí kontakt 21. Roztok v pomocnom priestore je miešaný prúdom inertného plynu privádzaným v troch symetricky rozložených miestach. Na vypúšťanie roztoku z pomocného priestoru slúži kohút 14 tesne vsunutý do otvoru 10.

Prebublávanie roztoku prúdom inertného plynu je umožnené cez dno 11 nádoby pomocou trojcestného kohúta 12, ktorý sa súčasne používa aj na vypúšťanie roztoku z vetvy 13. Na privádzanie inertného plynu nad roztok počas elektrolyzy slúžia otvory kanáliku 3 v teflónovej stene. Tento otvor ústi do priestoru pracovnej elektródy vo výške 5 cm nad dnom nádoby.

Takto konštruovaná nádoba slúži na potenciostatické coulometrické stanovenie elektroaktívnych látok, ako aj na zistenie mechanizmu a určenie kinetických a rovnovážnych parametrov chemických reakcií spriahnutých s elektrolytickým procesom.

Vysokoefektívnu coulometrickú nádobku podľa vynálezu je možné využiť na rýchle a selektívne potenciostatické stanovenie elektroaktívnej zložky a na štúdium mechanizmu, kinetiky a rovnováh chemických reakcií spriahnutých s procesom elektrolýzy.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Vysokoefektívna coulometrická nádobka s homogénnou distribúciou potenciálu na pracovnej elektróde, pozostávajúca z hlavice, jadra, plášťa a vyznačujúca sa tým, že hlavica a jadro sú opatrené vertikálne vytvoreným kanálikom (5), ktorý ústí do priestoru (7) pracovnej elektródy (18) a je uzatvorený grafitom, otvorom (4) pre pridávanie vzorky, ktorý je spojený s priestorom (7) pracovnej elektródy (18), otvormi (3) pre prívod inertného plynu do priestoru (8) pomocnej elektródy (19) a otvorom (6) pre prívod inertného plynu nad elektrolyzovaný roztok, pričom priestor (7) pracovnej elektródy (18) a priestor (8) pomocnej elektródy (19) sú spojené symetricky rozmiestnenými horizontálnymi otvormi (9) vytvorenými po obvode steny jadra, ktoré sú vyplnené fritou zo sintrovaného skla ku ktorým je súso umiestnená pomocná elektróda (19) a v priestore (7) je uložená pracovná elektróda (18), v ktorej je umiestnené sklenné miešadlo (17), jeho priemer je o 0,5 až 5 mm menší ako je priemer pracovnej elektródy (18).

1 výkres

257455

