



POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207870

(11)

(B1)

{51} Int. Cl.⁵

G 01 N 27/34

{22} Přihlášeno 06 11 79

{21} (PV 7546—79)

{40} Zveřejněno 31 10 80

{45} Vydáno 30 05 83

{75}

Autor vynálezu

NOVOTNÝ LADISLAV ing., Praha

{54} Kapilára, zejména pro fyzikálně-chemická, například polarografická měření

1

2

Vynález se týká kapiláry, vhodné zejména pro fyzikálně-chemická, např. polarografická měření. Přesněji řečeno, vynález se týká kapiláry, použitelné např. pro rtuťovou kapkovou elektrodu.

Ve světové technice je známo zavedení polarografie na bázi rtuťové kapkové elektrody, která se osvědčila zejména při analytických rozbořech roztoků, obsahujících stopové koncentrace kovových iontů, jako jsou Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , a další, při určování mechanismu a rychlostních konstant chemických reakcí, při studiu adsorpčního chování povrchově aktivních látek na elektricky nabitým rozhraní roztok/rtuť, při studiu mechanismu elektrolytického vylučování vodíku z vody a jinde (viz. J. Heyrovský a další: Základy polarografie, NČSAV, Praha [1962]).

Rtuťovou kapkovou elektrodu, používanou k tomuto účelu, tvoří např. kapilára o vnějším průměru v rozmezí 3 až 7 mm a o vnitřním průměru 0,04 až 0,1 mm, která je připojena trubicí z plastické hmoty nebo ze skla k zásobníku tekuté rtuť. Elektrody v tomto uspořádání se však v některých případech neosvědčily a byly proto provedeny pokusy o jejich zlepšení. Zjistilo se, že při použití citlivých polarografických metod, ja-

ko jsou elektrokapilární, kapacitní pulsní a jiné metody, způsobují kapiláry poruchy, které jsou zapříčiněny vnikáním roztoku do vnitřního prostoru kapiláry mezi rtuťový sloupec a vnitřní stěny, nepravidelným odkapáváním rtuťových kapek, zanášením vnitřního prostoru kapiláry adsorptivními nečistotami z roztoku, zanášením produkty elektrodové reakce apod.

Po ponoření ústí průběžného otvoru kapiláry do roztoku elektrolytu se stěny průběžného otvoru v tělese kapiláry a sloupec rtuť, které byly až do toho okamžiku suché, velmi brzy smočí, přičemž malé částičky roztoku, které vnikly do otvoru kapiláry, působí změnu doby odkápnutí (W. D. Cooke a kol.: Anal. Chem.; 33/1961/1209). R. de Levie pozoroval obdobné jevy při studiu elektrické dvojvrstvy metodou faradayické impedance (J. Electroanal. Chem.; 9/1965/117). Uvedl, že došlo ke zmenšení rušivých procesů v případě, že použil upravenou válcovou kapiláru, jejíž špička byla v posledních několika centimetrech délky vytažena. U této konstrukce dochází sice ke zlepšení stálosti pozadí, avšak stabilita kapky se snižuje. Projevuje se rovněž podstatné zvýšení vlivu čela kapiláry na elektrickou dvojvrstvu, což působí nepříznivě na výsledky

měření. Podobnou konstrukci kapiláry vyzkoušeli F. Chao-Ortega (J. des Recherches C.N.R.S.; N° 58/1962/) pro studium vlivu zpětného tlaku na tvar polarografických křivek a J. Koryta a spol. (J. Electroanal. Chem.; 20/1969/327) pro zmenšení polarografického zbytkového proudu.

Uvedené rušivé jevy zůstaly však neodstraněny.

C. Barker (Anal. Chem. Acta; 18/1958/118) upravil špičku kapiláry do tvaru kuličky. I když dosáhl snížení kapilární odezvy, nenalezla jeho kapilára širšího použití. Experimenty ukázaly, že do vnitřního prostoru kapiláry tohoto typu proniká poměrně snadno měřený roztok, zvláště je-li na rtuťovou kapku vloženo příliš negativní napětí, např. -2 V (proti nasycené kalomelové elektrodě), takže dochází k narušování průtoku rtuťové kapilárou a popřípadě i k přerušení elektrického obvodu.

Dalším pokrokem je kapilára podle Novotného a kol. (ČSA.O. 185 982), u níž je spodní část průběžného otvoru v tělese kapiláry rozšířena ve tvaru zaoblené dutiny, nejčastěji hruškovitého tvaru. Touto úpravou se zvyšuje stabilita a reprodukovatelnost kapky, avšak pouze za určitých předpokladů. Především je třeba používat suchou rtuť, neboť v opačném případě dochází k narušování rtuťového sloupce uvnitř kapiláry, což vede ke změnám v průtokové rychlosti rtuť, nepravidelnostem v době odkápnutí, k přerušování elektrického obvodu apod. Zhoršení reprodukovatelnosti ve funkci kapiláry je možno pozorovat rovněž při práci v nevodných, zejména organických prostředích, jsou-li na rtuťovou kapku vkládány příliš záporné hodnoty elektrických napětí, např. zápornější než $-2,5$ V (proti nasycené kalomelové elektrodě). Dále se ukázalo, že posledně zmíněný typ kapiláry není vhodný pro fyzikálně-chemická měření, při nichž se určuje průtoková rychlost rtuťové kapilárou z rychlosti posunu rtuťového menisku v dolní rozšířené části. Nevhodnost použití je dána nestejností průřezu dutiny uvnitř kapiláry.

Nepříznivý vliv vlhkosti, popř. oxidů na povrchu používané rtuť je možno v praxi často pozorovat při použití všech dosud užívaných typů kapilár. Zvláště patrný je tento vliv na funkci válcovitých, místně zúžených kapilár (viz J. Jehring: J. Electroanal. Chem.; 20/1969/33).

Výzkumem se dospělo k závěru, že uvedené nevýhody lze zčásti nebo zcela odstranit navržením zlepšené konstrukční úpravy kapiláry podle tohoto vynálezu.

Podstatou kapiláry, vhodné zejména pro polarografická a jiná fyzikálně chemická měření, kde nejméně část průběžného sou-

osého otvoru v tělese kapiláry je rozšířena ve formě dutiny a spodní díl průběžného otvoru je alespoň zčásti kónický, podle vynálezu spočívá v tom, že část dutiny, nacházející se ve spodní části průběžného otvoru v tělese kapiláry, je válcovitého tvaru, který na horním konci přechází do kónického zúžení, navazujícího na horní část průběžného otvoru kapiláry, přičemž se tato horní část směrem vzhůru zužuje a její kóničnost je mezi $1:100\,000$ a $1:50$.

Vynález využívá poznatku, že je-li tato kapilára použita pro rtuťovou kapkovou elektrodu, nevznikají nebo jsou alespoň ve značné míře omezeny nereprodukovatelné změny v hmotnosti kapky, popř. v době odkápnutí. Zcela nebo ve značné míře nedochází ke změnám v rychlosti průtoku rtuťové kapilárou, i když nebyla rtuť předem sušena. To zvyhodňuje její použití pro provozní měření, u nichž se obvykle vlhkost rtuť nekontroluje.

Zmenšení nepříznivého vlivu vlhkosti je způsobeno kónickým zúžením horní části průběžného otvoru, jehož orientace směrem vzhůru zapříčiňuje, že vlhkost, stržená přitékající rtuť ze zásobníku do vnitřního prostoru kapiláry je vlivem kapilárních sil na horním konci vypuzována vně kapiláry. Podobným způsobem lze vysvětlit i menší rychlost zanášení kapiláry podle tohoto vynálezu mechanickými i chemickými nečistotami, obsaženými v používané rtuť, v porovnání s rychlostí zanášení dosud používaných typů kapilár.

U této konstrukce se rovněž do značné míry omezuje možnost vzniku dutin roztoku uvnitř kapiláry, především v místě, kde prochází rozšířená dutina do horní části průběžného otvoru. Tím se snižuje nebezpečí omezování průtokové rychlosti rtuť a přerušování elektrického okruhu. Rovněž ekonomická dostupnost navrhovaného typu kapiláry je v porovnání s dosud užívanými typy vyšší vzhledem k tomu, že může být jako výchozího materiálu použito poměrně dobře dostupných silnostěnných teploměrných kapilár.

Konstrukční úprava kapiláry podle vynálezu je výhodná zvláště pro fyzikálně-chemická, např. polarografická měření, jako například pro křivky elektrický proud - elektrické napětí, elektrický proud - čas elektrický potenciál kapky - čas. apod. Její širší použitelnost je — při zachování velmi dobrých funkčních vlastností — zvýšena tím, že má část rozšířeného otvoru v tělese kapiláry válcovitý tvar. Z rychlosti pohybu menisku rtuť nebo jiné kapaliny je možno určovat např. průtokovou rychlost kapaliny, hydrodynamický přetlak apod. Z toho důvodu se může kapilára uplatnit rov-

něž při měřeních fyzikálních, jako jsou měření rychlosti změn tlaků, hustot, mezipovrchových napětí kapalina-kapalina a jinde.

Na přiloženém výkresu je znázorněn příklad provedení kapiláry podle vynálezu, kde v tělese kapiláry **1** je vnitřní průběžný otvor **2**, který je ve spodní části rozšířen ve for-

mu zčásti zaoblené dutiny **3** jejíž válcovitá část **4** přechází kónickým zúžením **5** do horní — směrem vzhůru se zužující — části **6** průběžného otvoru **2**, jejíž kóničnost je přibližně 1 : 5 000, tzn. že změna vnitřního průměru na délce 5 cm činí 0,001 cm. Oblast ústí kapiláry je rovněž kónicky zúžena.

Předmět vynálezu

Kapilára, zejména pro fyzikálně-chemická například polarografická měření, kde nejméně část průběžného sousého otvoru v tělese kapiláry je rozšířena ve formě dutiny a spodní díl průběžného otvoru je alespoň zčásti kónický, vyznačená tím, že část (4)

dutiny (3), nacházející se ve spodní části průběžného otvoru (2) v tělese kapiláry (1), je válcovitého tvaru, který na horním konci přechází do kónického zúžení (5), navazujícího na horní část směrem vzhůru zužuje a její kóničnost je mezi 1 : 100 000 a 1 : 50.

1 výkres

