



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

252424

(11) B₁

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 05 85
(21) PV 3527-85

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 27/06

(40) Zveřejněno 12 02 87

(45) Vydáno 25.06.88

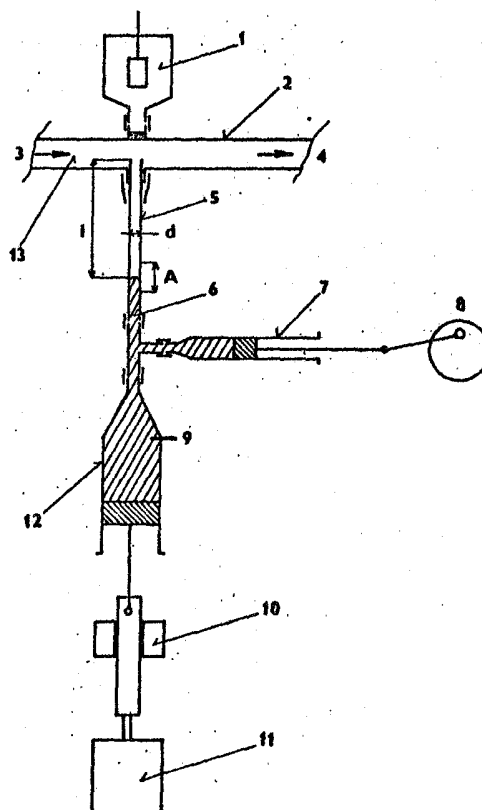
(75)
Autor vynálezu

TENYGL JIŘÍ ing. GSc., PRAHA

(54)

Způsob elektrochemické analýzy roztoků
a zařízení k provádění tohoto způsobu

Řešení se týká způsobu a zařízení k provádění elektrochemické analýzy roztoků na principu voltametrie, potenciometrie a coulometrie. Způsob elektrochemické analýzy roztoků spočívá v tom, že se do kapiláry, která je na začátku měření zcela naplněná rtutí, nasaje pohybem rtutového sloupce analyzovaný roztok a v kapiláře se provede elektrochemické měření proudu nebo potenciálu mezi rtutovým sloupcem v kapiláře, analyzovaným roztokem nasátým v kapiláře a referentní elektrodou ve styku s analyzovaným roztokem, přičemž rtutový sloupec v kapiláře během měření pulsuje vpřed a vzad. Zařízení k provádění způsobu sestává z nádoby na analyzovaný roztok, opatřené přítokem a odtokem analyzovaného roztoku, referentní elektrody, kapiláry ze skla nebo plasty, pulsátoru a zařízení k vytlačování a nasávání rtuti, přičemž kapilára je jedním koncem připojena k nádobce na analyzovaný roztok a druhým koncem k pulsátoru zařízení k vytlačování a nasávání rtuti a přívodu proudu.



Elektrochemická analýza na principu voltametrie a coulometrie se provádí se rtuťovými elektrodami různých konstrukcí, například se rtuťovou kapkovou elektrodou, stacionární rtuťovou kapkou, loupčovou rtuťovou elektrodou a řadou dalších. Analýza se provádí v nádobkách různých tvarů. Jedním ze základních požadavků kladených na konstrukci nádobek je, že je v nádobce třeba udržovat konstantní konvekci analyzovaného roztoku. Toho se dosahuje různými typy míchadel, prouděním analyzovaného roztoku podél elektrody nebo pohybem elektrody, například rotací. Při analýze malých objemů roztoků však vznikají obtíže s udržováním konstantní konvekce, odměřováním vzorku i konstrukcí nádoby. Měření se proto provádí s použitím nových měřicích principů, například v proudu vzorku segmentovaném bublinkami plynu nebo v proudu nepsného elektrolytu, do nějž se dávkuje odměřené množství vzorku (flow-injection analysis). Zařízení k provádění výše zmíněných nových měřicích principů je však dost složité a drahé.

Některé z nevýhod dosavadních způsobů analýzy jsou odstraněny ve způsobu elektrochemické analýzy podle vynálezu, jenž je vyznačen tím, že se do kapiláry, která je na začátku měření zcela naplněná rtutí, nasaje pohybem rtuťového sloupce analyzovaný roztok a v kapiláře se provede elektrochemické měření proudu nebo potenciálu mezi rtuťovým sloupcem v kapiláře, analyzovaným roztokem nasátlým v kapiláře a referentní elektrodou ve styku s analyzovaným roztokem, přičemž rtuťový sloupec v kapiláře během měření pulsuje vpřed a vzad. Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu je rovněž předmětem vynálezu. Sestává z nádoby na analyzovaný roztok, opatře-

né přítokem a odtokem analyzovaného roztoku a referentní elektrody, a je vyznačené tím, že k nádobce na analyzovaný roztok je jedním koncem připojena kapilára, která je druhým koncem připojena k pulsátoru, zařízení k nasávání a vytlačování rtuti a přívodu proudu.

Nového a vyššího účinku je dosaženo ve způsobu podle vynálezu tím, že kapilára nejen že vymezuje plochu indikační elektrody, ale současně slouží i jako nádobka o velmi malém objemu s přesně určenou geometrií. Vlivem kapilárních šíl adheruje analyzovaný roztok ke stěnám kapiláry, čímž se brání samovolné a nereprodukovatelné konvekci vlivem změn hustoty nebo teploty analyzovaného roztoku. Množství analyzovaného roztoku nasátého do kapiláry lze určit a odměřit s velkou přesností z polohy rtuťového sloupce v kapiláře. Pohybem rtuťového sloupce lze rovněž nasátý analyzovaný roztok z kapiláry kvantitativně vytlačit. Množství roztoku, který ulpí na stěnách kapiláry, je tak malé, že podstatně neovlivní výsledky další analýzy. Nádobku tedy není třeba mezi jednotlivými stanoveními vyplachovat základním elektrolytem nebo roztokem k analýze. Dalšího nového účinku je ve způsobu podle vynálezu dosaženo pulsací rtuťového sloupce v kapiláře vpřed a vzad. Pulsací rtuťového sloupce dochází k definované a reprodukovatelné konvekci rtuti i sloupce analyzovaného roztoku.

Pulsací rtuťového sloupce vpřed a vzad dochází k promíchávání rtuti ve sloupci rtuti. Tím dochází k narušování pasivujících vrstev na povrchu rtuťového sloupce a dále k promíchávání rtuti uvnitř rtuťového sloupce, a tím i ke zředování amalgam vznikajících redukcí iontů kovů na povrchu rtuťového menisku. To způsobuje regeneraci povrchu rtuťového sloupce, který slouží jako indikační elektroda.

Pulsace rtuťového sloupce vpřed a vzad se přenáší i na sloupec analyzovaného roztoku nasátého do kapiláry. Tím dochází k jeho reprodukovatelnému promíchávání, které způsobuje, že se definovaným způsobem zředuje vrstva vyčerpaného roztoku, která byla ve styku s povrchem rtuťového sloupce, s dalšími vrstvami roztoku v kapiláře. Tento jev umožňuje předpovídat časový průběh poklesu koncentrace stanovované látky v analyzovaném roztoku v kapiláře pomocí extrapolace hodnot proudu nebo potenciálu, získaných měření proudu nebo potenciálu rtuťového sloupce v kapiláře proti referentní elektrodě.

Vedle dříve popsané regenerace povrchu rtuťového sloupce způsobené jeho pohybem vpřed a vzad, lze povrch rtuťového menisku regenerovat periodickou polarizací k pozitivním potenciálům, kdy dojde k anodickému rozpouštění vyloučených amalgam.

V případě silného znečištění lze kontaminovanou rtuť zcela odstranit tím, že se vytlačí z kapiláry do protékajícího analyzovaného roztoku. Z analyzovaného roztoku se kontaminovaná rtuť zachytí v lapači rtuti, který není na výkresu znázorněn.

Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu je schematicky znázorněno na přiloženém výkresu. Sestává z referentní elektrody 1, která je spojena solným mostem s nádobkou 2 na analyzovaný roztok 13, opatřenou přítokem 3 a odtokem 4 analyzovaného roztoku 13. K nádobce 2 na analyzovaný roztok 13 je připojena kapilára 5 ze skla nebo průsvitného plastu. Zařízení podle vynálezu je na výkresu znázorněno v pracovní poloze, kdy je kapilára 5 vyplněna analyzovaným roztokem 13 a rtutí 6. Ke kapiláře 5 je připojen pulsátor 7 a zařízení 12 k vytlačování a nasávání rtuti 6. Pulsátor 7 a pohon pulsátoru 8 je znázorněn jako válec s pístem poháněným klikovou hřídelí malého motorku. Lze však použít i jiných typů pulsátorů, například pružné membrány, která je na jedné straně mechanicky nebo elektromagneticky stlačována a na druhé straně je ve styku se rtutí 6. Zařízení 12 k vytlačování a nasávání rtuti 6 je rovněž znázorněno jako píst s válcem, jehož posun vpřed a vzad obstarává šroub s maticí 10, poháněný krokovým motorkem 11. Lze však použít i jiných typů zařízení, která již byla zmíněna u pulsátoru 7, například membrány ovládané elektromagneticky nebo mechanicky. Do rtuti 6 zasahuje přívod 9 proudu a měření proudu nebo potenciálu se provádí mezi referentní elektrodou 1 a hladinou rtuti 6 v kapiláře 5, které jsou vodivě spojeny analyzovaným roztokem 13.

Vnitřní průměr d kapiláry 5 se volí v rozmezí 0,005 mm až 3 mm podle objemu roztoku, způsobu použití a principu elektrochemického měření. Při analýze nepatrného objemu analyzovaného roztoku řádu 10^{-9} litrů se volí kapilára s $d = 0,005$ až $0,01$ mm, pro běžnou analýzu 0,05 až 0,7 mm, a pro analýzu znečištěných roztoků 0,7 až 3 mm.

Amplituda A, frekvence f pohybu rtuti 6 v kapiláře 5 vpřed a vzad, poloha menisku rtuťového sloupce 4 v kapiláře 5 po nasátí analyzovaného roztoku, měřena od ústí kapiláry 5 do nádobky 2, se volí podle použitého způsobu měření a druhu vzorku a může být v roz-

mezí $A = 0,01$ až 100 d, $f = 0,05$ až 50 Hz, $l = 0,1$ až 1000 d.

Obvyklý tvar vnitřního průřezu kapiláry 5 ve směru její podélné osy je válcový. Lze však použít i kapiláry kónické nebo kapiláry, v níž je vyfouknuta jedna nebo více dutin kulového tvaru nebo tvaru rotačního elipsoidu. Kónický tvar vnitřního průřezu kapiláry nebo vyfouknuté dutiny přispívají k lepšímu promíchávání rtuti a analyzovaného roztoku uvnitř kapiláry.

Příklady měření se zařízením podle vynálezu

Příklad 1

Kontinuální voltametrické stanovení niklu v odpadních vodách

Z provozů galvanického pokovování Watsovou lázní odtéká oplachová voda, která je v podstatě asi tisíckrát zředěná galvanická lázeň a obsahuje asi $1 \cdot 10^{-3} \text{ M Ni}^{2+}$. Vzorek oplachové vody se směšuje s roztokem o složení $0,1 \text{ N NH}_4\text{OH}$, $0,1 \text{ N NH}_4\text{Cl}$, $0,1 \text{ N Na}_2\text{SO}_3$ a přitéká přítokem 3 do nádobky 2 na analyzovaný roztok, z níž odtéká odtokem 4. Před začátkem analýzy se zapne krokový motorek 11, který přes šroub s maticí 10 posunuje píst v zařízení 12 na vytlačování a zatahování rtuti 6 tak dlouho, až je kapilára 5 zcela vyplněna rtutí 6 a asi 5 mikrolitrů rtuti 6 přeteče z kapiláry 5 do nádobky 2 na analyzovaný roztok. Pak se krokový motorek 11 zastaví a změní se směr jeho otáčení. Píst v zařízení 12 na vytlačování a nasávání rtuti 6 se pohybuje opačným směrem a nasává rtut' 6 a analyzovaný roztok 13 do kapiláry 5. Krokový motorek 11 se otáčí tak dlouho, až hladina rtuti 6 v kapiláře 5 se sníží o čtyři hodnoty vnitřního průměru d kapiláry 5 pod její ústí. Kapilára 5 má vnitřní průměr $1,5$ mm. Amplituda A pulsátoru 7 se nastaví tak, aby byla 4 d. Frekvence f pohybu rtuti 6 vpřed a vzad se nastaví na 10 Hz. Spustí se pohon pulsátoru 8. Při činnosti pulsátoru 8 se posunuje hladina rtuti 6 v kapiláře 5 ze své dolní polohy $l = 4$ d pod ústím kapiláry do horní polohy, která je v úrovni ústí kapiláry $l = 0$. Pohybem rtuti 6 vpřed a vzad se analyzovaný roztok 13 nasává z nádobky 2 do kapiláry 5 a při zpětném pohybu rtuti 6 se vytlačuje z kapiláry 5 do nádobky 2. Mezi referentní nasycenou kalomelovou elektrodou 1 a přívodem 9 proudu je připojeno napětí $E = 1,4$ V se

záporným pólem připojeným k přívodu 9 proudu a měří se procházející proud, který je úměrný koncentraci Ni^{2+} v analyzovaném roztoku.

Příklad 2

Stanovení obsahu Cd^{2+} v jednotlivých vzorcích

Nádobka 2 se naplní asi 5 ml analyzovaného roztoku 13, obsahujícího $1 \cdot 10^{-2} \text{ M Cd}^{2+}$. Zařízení se připraví k analýze stejným postupem, který je popsán v příkladu 1 použitím vynálezu. Rtuť 6 se vytlačí z kapiláry 5, až přeteče asi 5 mikrolitrů do nádobky 2. Pak se hladina rtuti sníží na $l = 100$ d pod ústí kapiláry. Používá se kapilára 5 o vnitřním průměru $d = 0,5 \text{ mm}$. Zapne se pulsátor 8, jehož amplituda je $A = 1 \text{ d}$, frekvence $f = 5 \text{ Hz}$. Napětí E mezi referentní elektrodou 1 a přívodem 9 proudu se postupně mění na hodnoty, jež jsou uvedeny dále. Záporný pól je přiveden na přívod 9 proudu. Měří se prošlý elektrický náboj, tj. integrál proudu elektrolýzy i a času t .

Měření při napětí $E = 0,4 \text{ V}$

Při tomto napětí dochází pouze k redukci rozpuštěného kyslíku. Elektrolyzuje se podobu 5 minut. Při elektrolýze se redukuje vzdušný kyslík rozpuštěný v roztoku a proud elektrolýzy i postupně klesá. Za dobu 5 minut poklesne na asi 5% hodnoty v čase $t = 0$ při zapnutí proudu. Tím je kyslík z roztoku odstraněn do té míry, že neinterferuje s dalším měřením kadmia.

Měření při napětí $E = 1,0 \text{ V}$

Při tomto napětí dochází k redukci Cd^{2+} podle reakce $\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$. Vyredukované kadmium se rozpouští ve rtuti za tvorby amalgamy. Prošlý elektrický náboj se integruje po dobu 3 minut. Je úměrný množství kadmia ve sloupci roztoku 13 v kapiláře 5 nad hladinou rtuti 6, a tím i v analyzovaném roztoku 13 v nádobce 2. Objem tohoto sloupce roztoku 13 v kapiláře 5 závisí na d , l , A a lze jej určit výpočtem. Dá se však jednoduše určit kalibrací standardním roztokem. Podstatné je, že je při zachování stejných experimentálních podmínek dobře reprodukovatelný.

Měření při napětí $E = 0$ (odpojený zdroj napětí)

Po ukončení elektrolýzy při $E = 1,0$ V se odpojí vložené napětí a na referentní elektrodu 1 a přívod 9 proudu se připojí voltmetr s vysokým vstupním odporem minimálně 1 Mohm. Změří se tak potenciál rtuťového sloupce v kapiláře 5 proti referentní elektrodě 1. Potenciál je logaritmickou funkcí koncentrace vyloučené kadmiové amalgamy, a tím i logaritmickou funkcí koncentrace Cd^{2+} v analyzovaném roztoku. Z hodnoty potenciálu lze určit koncentraci Cd^{2+} v analyzovaném roztoku. Výpočet koncentrace Cd^{2+} v analyzovaném roztoku se provádí podle Nernstovy rovnice. Přesné hodnoty koncentrace Cd^{2+} zahrnující geometrii použité kapiláry se určí z výsledku kalibračního stanovení provedeného standardním roztokem. Získá se tak doplňující údaj o koncentraci kadmiových iontů v analyzovaném roztoku. Měření potenciálu, které bylo výše popsáno, je zvláště vhodné při stanovování nízkých koncentrací pod $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Cd^{2+} .

Měření při napětí $E = 0,1$ V

Po změření potenciálu se mezi referentní elektrodu 1 a přívod 9 proudu připojí napětí 0,1 V a integruje se procházející proud po dobu 5 minut. Při tomto napětí dochází k rozpouštění kadmiové amalgamy ze rtuti 6 v kapiláře 5. Prošlý elektrický náboj je úměrný množství kadmiové amalgamy vyloučené při měření při $E = 1,0$ V, a tím i koncentraci kadmiových iontů v analyzovaném roztoku 13. Získá se tak další doplňující údaj o koncentraci Cd^{2+} v analyzovaném roztoku 13. Výhodou tohoto anodického rozpouštění je - vedle výše zmíněného získání doplňujícího údaje - že se anodickým rozpouštěním rtuti 6 v kapiláře 5 vyčistí od vyloučeného kadmia, případně i jiných amalgamujících se kovů. Kadmium nebo jiné amalgamující se kovy se rozpouštějí ze sloupce rtuti 6 v kapiláře 5 do analyzovaného roztoku 13 v kapiláře 5.

Tím je měření ukončeno. Zastaví se pohon 8 pulsátoru 7 a zapne se krokový motorek 11, který přes šroub s maticí 10 posune píst zařízení 12 na vytlačování rtuti 6 tak, aby se hladina rtuti 6 v kapiláře 5 posunula právě k ústí kapiláry 5 do nádoby 2. Přetok rtuti 6 z kapiláry 5 do nádoby 2 není nutný, neboť byla předtím vyčištěna anodickým rozpouštěním. Při posunu rtuti 6 v kapiláře 5

došlo k vytlačení analyzovaného roztoku 13 z kapiláry 5 do nádoby 2. Kapilára 5 se tak vyčistila od analyzovaného roztoku 13. Zařízení je tak připraveno k dalšímu měření.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob elektrochemické analýzy roztoků, vyznačený tím, že se do kapiláry, která je na začátku měření zcela naplněná rtutí, nasaje pohybem rtuťového sloupce analyzovaný roztok a v kapiláře se provede elektrochemické měření proudu nebo potenciálu mezi rtuťovým sloupcem v kapiláře, analyzovaným roztokem nasátým v kapiláře a referentní elektrodou ve styku s analyzovaným roztokem, přičemž rtuťový sloupec v kapiláře během měření pulsuje vpřed a vzad.
2. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1, sestávající z nádoby (2) na analyzovaný roztok (13) opatřené přítokem (3) a odtokem (4) analyzovaného roztoku (13) a referentní elektrody (1), vyznačený tím, že k nádobce (2) na analyzovaný roztok (13) je připojena jedním koncem kapilára (5), která je druhým koncem připojena k pulsátoru (7), zařízení (12) k nasávání a vytlačování rtuti (6) a přívodu (9) proudu.

1 výkres

z52424

