



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262 711

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 12 85
(21) PV 10094-85

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 27/26

(40) Zveřejněno 16 08 88
(45) Vydáno 2.1.1990

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK JIŘÍ RNDr. DrSc., PRAHA

(54)

Způsob kontinuálního amperometrického měření
stopových koncentrací fluoridů ve vodě

Řešení se týká způsobu kontinuálního amperometrického měření stopových koncentrací fluoridů ve vodě, vhodného zejména k plynulé kontrole koncentrace fluoridů v upravované pitné vodě. Způsob spočívá v plynulém směšování analyzované vody s vodným roztokem slabé organické kyseliny a povrchově aktivní látky, například gelatiny, a v měření elektrolytického proudu při elektrolýze této směsi s hliníkovou indikační anodou za intenzivního probublávání vzduchem. Oproti dosavadním obdoby-
ným metodám se vyznačuje podstatně vyšší citlivostí a reprodukovatelností.

262 711

Předmětem vynálezu je způsob kontinuálního amperometrického měření stopových koncentrací fluoridů ve vodě, vhodný zejména k plynulé kontrole koncentrace fluoridů v upravované pitné vodě.

Způsob měření je založen na metodě spočívající v sledování elektrolytického proudu při elektrolýze vzorku vody s přídavkem slabé organické kyseliny, například bonzoové nebo octové, s použitím čistého hliníku jako materiálu anody. K měření slouží elektrolyzér s nejméně dvěma elektrodami (anodou a katodou), na které se vkládá konstantní stejnosměrné napětí; při kterém anoda sloužící tu jako indikační elektroda (dále jen indikační anoda) nabývá potenciálu, při němž na ní probíhá požadovaná elektrochemická reakce, tj. anodická oxidace hliníku na hliníkové ionty, reagující okamžitě s přítomnými fluoridy za vzniku rozpustné komplexní sloučeniny. Mírou koncentrace fluoridů je elektrolytický proud limitovaný uvedeným elektrochemickým dějem na indikační anodě.

Dosavadní amperometrické metody založené na tomto principu nebývají při použití běžných aparatur dostatečně citlivé a neposkytují výsledky vždy zcela reprodukovatelné, což bývá zaviněno některými proměnlivými povrchovými jevy na hliníkové indikační anodě. Metody využívající iontově selektivních elektrod, v posledních letech velmi rozšířené, jsou vhodné ke krátkodobým měřením fluoridů v laboratořích, avšak při dlouhodobých kontinuálních měřeních v provozu dávají výsledky nedostatečně reprodukovatelné.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob kontinuálního amperometrického měření stopových koncentrací fluoridů ve vodě, založený na sledování elektrolytického proudu při elektrolyze roztoku, obsahujícího slabou organickou kyselinu, například benzoovou nebo octovou, s indikační anodou z čistého hliníku a s nejméně jednou další elektrodou, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se k elektrodám plynule přivádí analyzovaná voda a vodný roztok obsahující kromě uvedené slabé organické kyseliny elektrochemicky inaktivní povrchově aktivní látku, například gelatinu o koncentraci 0,002 až 0,2 % *hmot.* přičemž se protékající elektrolyzovaný roztok, jímž je směs obou kapalin, u indikační anody intenzívně probublává vzduchem. Přítomnost poměrně velké koncentrace přidávané povrchově aktivní látky způsobuje, že se ostatní povrchové jevy nemohou prakticky uplatnit, což se zřetelně projevuje podstatným zlepšením reprodukovatelnosti měření. Intenzívní probublávání elektrolyzovaného roztoku u hliníkové indikační anody vzduchem pak má za následek značné zvýšení přísunu fluoridových iontů z analyzované vody k povrchu této anody, a tím i značné zvýšení citlivosti měření. Vhodný průtok každé z obou kapalin je 0,1 až 2 ml za minutu; větším průtokem se dosahuje větší citlivosti měření, avšak též větší spotřeby chemikálií.

K provádění měření uvedeným způsobem slouží zařízení, které společně obsahuje průtokový elektrolyzátor s indikační anodou z čistého hliníku, s katodou umístěnou v prostoru odděleném od indikační anody diafragmou, s přívody kapalin a plynu u indikační anody a s jediným společným elektrolytem, jímž je směs analyzované vody a uvedeného roztoku organické kyseliny (s povrchově aktivní látkou), a mimo elektrolyzátor zdroj konstantního napětí 0,2 až 0,7 V s kladným pólem připojeným ke katodě a záporným pólem připojeným k indikační anodě.

Průtokový elektrolyzátor zhotovený ze skla nebo z plastické hmoty, například z plexiskla, sestává z nejméně dvou elektrodových prostorů (z nichž každý má objem asi 5 ml), oddělených diafragmou a kanálkem na společný průtok plynu a elektrolyzovaného roztoku. První elektrodový prostor je navíc opatřen přívodem analyzované vody, přívodem roztoku organické kyseliny s příslušnou povrchově aktivní látkou a přívodem vzduchu a poslední pro-

stor kanálkem na společný odvod vzduchu a roztoku. V prvním elektrodovém prostoru je umístěna indikační anoda (roubík, drát nebo plech) z čistého hliníku a v dalším katoda z uhlíku (roubík) nebo ušlechtilého kovu, například z platiny nebo palladia (plech nebo drát). Obě elektrody jsou ponořeny do společného elektrolyzovaného roztoku protékajícího elektrolyzérem. Je důležité, aby přívod vzduchu do prvního elektrodového prostoru elektrolyzérou ústil pod hladinou elektrolyzovaného roztoku, aby roztok u indikační anody mohl být vzduchem dostatečně míchán (probubláván).

Dalšími částmi zařízení jsou: zásobník roztoku ze skla nebo chemicky odolné plastické hmoty (o objemu asi 0,5 až 5 litrů), dvě čerpadla kapalin (případně kapiláry se zařízením na stálý přetlak) o výkonu 0,1 až 2 ml za minutu na čerpání vzorku analyzované vody a roztoku do prvního elektrodového prostoru průtokového elektrolyzérou, čerpadlo o výkonu asi 100 ml za minutu na přívod vzduchu rovněž do prvního elektrodového prostoru elektrolyzérou, zdroj konstantního napětí 0,2 až 0,7 V, například, monočlánek s děličem o odporu asi 1000 ohmů, a vhodný měřič proudu, například registrační mikroampérmetr, jehož ztráta napětí (přes celou škálu) nepřesahuje 20 mV, zařazený sériově do obvodu s indikační anodou.

Funkce jednotlivých částí zařízení a způsob měření jsou patrné z následujícího příkladu, popisujícího kontinuální amperometrické měření stopových koncentrací fluoridů v upravované pitné vodě. Do průtokového elektrolyzérou s dvěma elektrodovými prostory, navzájem oddělenými diafragmou a kanálkem na průtok plynu a kapaliny, s indikační anodou z čistého hliníku (drátem o průměru 2 mm a délce 40 mm), umístěnou v prvním prostoru, a s katodou z uhlíku (roubíkem o průměru 6 mm a délce 56 mm), umístěnou v druhém prostoru, je ze zásobníku roztoku čerpadlem o výkonu asi 0,2 ml za minutu čerpán vodný roztok obsahující 0,2 % hmot. kyseliny benzoové a 0,02 % hmot. gelatiny. Roztok do elektrolyzérou vstupuje přívodem kapaliny v prvním elektrodovém prostoru u indikační anody. Současně je tamtéž čerpadlem vody o přibližně stejném výkonu (0,2 ml za minutu) přiváděna upravovaná pitná voda. Aby její dopravní zpoždění bylo malé, je voda odebírána z trubice, která je umístěna v co nejmenší vzdálenosti

od čerpadla a elektrolyzáru a skrze kterou se voda nechává protékat dostatečně rychle. Vzduch (čistý, neobsahující fluoridy) vstupuje přívodem plynu do spodní části prvního elektrodového prostoru a dále kanálkem do druhého prostoru, nasáván čerpadlem o výkonu asi 100 ml za minutu, umístěným za elektrolyzérem. Směs obou kapalin je vzduchem u obou elektrod intenzívně míchána. Vzduch i kapalinová směs opouští elektrolýzu kanálkem na společný odvod plynu a kapaliny v druhém elektrodovém prostoru. Na elektrody je z vnějšího zdroje (monočlánek s děličem o odporu 1000 ohmů) přiváděno konstantní napětí asi 0,5 V přes registrační mikroampérmetr. Uhlíková katoda, spojená s kladným pólem zdroje, je depolarizována redukcí části kyslíku obsaženého v přiváděném vzduchu, případně též redukcí vodíkových iontů, a tím udržována na elektrodovém potenciálu, jehož hodnota se sice mění s velikostí protékajícího elektrolytického proudu, ne však tolik, aby se této katody nedalo použít jako elektrody referentní. Hliníkové indikační anodě, spojené se záporným pólem zdroje, je oproti katodě udílen elektrodový potenciál o 0,5 V negativnější, při kterém na ní dochází k požadované elektrochemické reakci limitující velikost protékajícího elektrolytického proudu. Elektrolytický proud, úměrný koncentraci fluoridů v analyzované vodě, je měřen a registrován registračním mikroampérmetrem. Při průtoku analyzované vody elektrolyzárem 0,2 ml za minutu odpovídá koncentraci 1 mg F^- v litru proud asi 8 μA . Zařízení se cejchuje měřením provedeným s čistou destilovanou vodou, k níž bylo přidáno známé množství fluoridu sodného.

Zařízení je poměrně velmi jednoduché, zhotovitelné za snadno dostupných součástí. Jeho obsluha je nenáročná; při trvalém nepřerušovaném provozu spočívá hlavně v občasné kontrole tzv. zbytkového proudu (měřením provedeným s čistou vodou bez fluoridů) a v dolévání roztoku do zásobníku.

Popsaná metoda je pro svou citlivost vhodná nejen k plynulé kontrole koncentrace fluoridů v upravované pitné vodě, ale i k měření ve vodách na fluoridy podstatně chudších.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

262 711

Způsob kontinuálního amperometrického měření stopových koncentrací fluoridů ve vodě, založený na sledování elektrolytického proudu při elektrolýze roztoku, obsahujícího slabou organickou kyselinu, například benzoovou nebo octovou, s indikační anodou z čistého hliníku a s nejméně jednou další elektrodou, vyznačený tím, že se k elektrodám plynule přivádí analyzovaná voda a vodný roztok obsahující kromě uvedené slabé organické kyseliny elektrochemicky inaktivní povrchově aktivní látku, například gelatinu o koncentraci 0,002 až 0,2 % hmot., přičemž se protékající elektrolyzovaný roztok, jímž je směs obou kapalin, u indikační anody intenzívně probublává vzduchem.