



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210852

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 27/48

(22) Přihlášeno 29 12 78
(21) (PV 9200-78)

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 09 83

(75)

Autor vynálezu

NOVOTNÝ LADISLAV ing., PRAHA

(54) Způsob určování přítomnosti nebo/a koncentrace nebo/a adsorpčního chování povrchově aktivních látek v roztocích

Vynález se řadí do oboru elektroanalytické chemie, popř. do fyzikální chemie mezifázových rozhraní. Řeší problém způsobu určování přítomnosti nebo/a koncentrace nebo/a adsorpčního chování povrchově aktivních látek v koncentracích menších než $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l s použitím polarizovatelného mezifázového rozhraní roztok-rtuť. Podstatou vynálezu je postup, při kterém se měřený roztok během měření uvádí do vířivého nebo laminárního pohybu vzhledem k čidlu, přičemž se v polarizovatelném mezifázi rtuť-roztok postupně ve směru ustavování adsorpční rovnováhy, popř. až do jejího dosažení, hromadí adsorbující se složky a vzniklé změny fyzikálně-chemické veličiny, zejména doba kapky, diferenciální kapacita elektrické dvojvrstvy a povrchová hustota náboje, se měří a ze změn měření zjištěných se usuzuje na přítomnosti nebo/a koncentraci zkoumané povrchově aktivní látky. Přitom je výhodné (z důvodu vyšší reprodukovatelnosti měření), aby se pohyb roztoku vždy před okamžikem snímání hodnoty fyzikálně-chemické veličiny přerušil.

Vynález je využitelný zejména v oblasti povrchové chemie, biochemie, resp. bioelektrochemie (při studiu adsorpčních procesů a struktury látek), chemie vody a farmacie (při kontrole čistoty vod a solí) a jinde.

Předmětem vynálezu je způsob určování přítomnosti, koncentrace a adsorpčního chování silně povrchově aktivních látek ve velmi zředěných roztocích pod koncentrační mezí $1,10^{-4}$ mol/l s použitím polarizovatelné rtuťové elektrody.

Ve světové technice je známo zavedení polarografických měření na bázi polarizovatelné rtuťové elektrody (J. Heyrovský, J. Kůta: Základy polarografie, Praha 1962). Předností použití polarizovatelné rtuťové elektrody v elektrochemických měřeních je zvláště obvykle vyhovující reprodukovatelnost experimentů, která se osvědčila zejména při zjišťování závislosti proudu na napětí (potenciálu elektrody), závislosti proudu na čase, závislosti povrchového napětí na potenciálu, závislosti diferenciální kapacity na potenciálu, tj. Realizace takové elektrody bývá nejčastěji v podobě malého rtuťového menisku, nacházejícího se uvnitř nebo na ústí kapiláry vnitřního průměru zpravidla 0,01 mm až 0,03 mm, v podobě z kapiláry pravidelně odkapávajících rtuťových kapek, v podobě stacionární rtuťové kapky, apod.

Neustále rostoucí význam má studium adsorpčního chování různých látek - jak elektroneutrálního, tak iontového charakteru na polarizovatelném rozhraní dvou nemísitelných fází, zvláště na rozhraní kov-roztok. Rtuťová elektroda se ukázala pro tyto účely jako velmi vhodná elektrochemická čidlo. Důvodem k tomu je především ušlechtilý charakter rtuti (malá chemická reaktivita), dokonalá hladkost povrchu a možnost obnovování povrchu (R. Pedriali ad.: J. Elektroanal. Chem., 51 /1974/ 395).

Díky těmto vlastnostem vyznačují se výše zmíněná polarografická měření poměrně vysokou citlivostí, takže je s nimi možno:

1. Zjišťovat přítomnost adsorptivních látek v roztocích, jejichž povrchová aktivita je v nepřítomnosti adsorptivních látek zanedbatelná.
2. Sledovat chování povrchově aktivních látek v elektricky nabitým mezifázím, určovat jejich základní adsorpční a geometrické parametry jako jsou volná enthalpie adsorpcce, orientace v adsorbovaném stavu, průřez částice, apod. (J. Kůta, ad.: Collection Cz. Chem. Com. 40 /1975/ 225).

Měření uvedená pod bodem 1 se dosud zakládala na poznatku, že se přítomnost povrchově aktivní látky projevuje potlačováním tzv. polarografických maxim II. druhu (T. A. Krujkova ad.: Polarografičeskij analiz, Moskva 1959).

Sledování změn tvaru a výšky polarografických maxim II. druhu se ukázala být asi o řád citlivější (což představuje dolní mez asi $1,10^{-5}$ mol/l) než dosud nejcitlivější rovnovážná mezifázová měření - elektrokapilární, kapacitní aj. - využívající poznatku, že se na elektricky nabitým povrchu rtuti může naadsorbovat při daném potenciálu nanejvýš určité rovnovážné kvantum povrchově aktivní látky, odpovídající její koncentraci uvnitř roztoku. Měření uvedená pod bodem 2 lze s použitím posledně uvedeného principu provádět v oboru koncentrací povrchově aktivní látky pro něž platí, že $c \geq 3,10^{-5}$ mol/l.

* Za ustavené adsorpční rovnováhy je obecně naadsorbované kvantum silně adsorptivní látky (u níž je adsorpční koeficient beta přibližně řádově větší než 10^2 až 10^3 l/mol) Γ (mol/cm²), připadající na plošnou jednotku mezifází, v koncentračním rozsahu dvou až tří řádů přibližně lineární a v rozsahu čtyř až šesti řádů přibližně hyperbolickou funkcí koncentrace uvnitř roztoku c (mol/l) (L. Nvotný: Kandidátská dizertační práce - připravovaná - ÚFCH - Praha 1979).

Veličina Γ se zpravidla vypočte ze změřených změn diferenciálních kapacit jednotkové plochy mezifází, popřípadě ze změn změřených mezifázových napětí, odpovídajících přechodu z čistého roztoku, obsahujícího povrchově aktivní látku v koncentraci c . Nenulové změny naměřených hodnot, tzn. kladné Γ , svědčí o přítomnosti aktivní látky v roztoku.

V praxi se někdy dosud pro určení koncentrace a přítomnosti povrchově aktivní látky

využívá přibližně lineární závislosti výšek maxim křivek diferenciálních kapacit na koncentraci (H. Jehring: Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie, Berlin 1974). Maximální citlivost je opět asi $1,10^{-4}$ mol/l.

Závislost rovnovážného pokrytí Γ na c se při daném potenciálu a daných ostatních podmínkách nazývá adsorpční izotermou (J. O. M. Bockris, B. E. Conway: Modern Aspects of Electrochemistry, No 3, London 1964, str. 150 od./).

Zajištění průběhu izotermy je a bylo vždy jedním ze základních cílů experimentálního výzkumu adsorbující se látky, neboť lze matematickým zpracováním $\Gamma - c$ závislosti získat základní termodynamické i geometrické parametry dané částice - viz bod 2 (viz např. J. Kůta, I. Smoler: Collection Czech. Chem. Commun, 40, 1975, 225).

Velký zájem, zvláště v poslední době, je o studium chování bílkovin a vůbec biologicky významných látek v elektricky nabitým mezifázím rtuť-roztok (viz. např. V. Brabec, ad.: Biophys. Chem., 8 1978, 151 - 162).

U dosud známých způsobů zjišťování přítomnosti silně povrchově aktivní látky ($\beta > 10^2$ až 10^3 l/mol) a proměřování jejího adsorpčního chování s použitím rtuťové polarizovatelné elektrody se všeobecně projevují nedostatky základního významu. Jestliže jsou tyto látky přítomny v koncentracích menších než asi $1,10^{-4}$ mol/l, tzn. jestliže je i v takto zředěných roztocích koncentrací c odpovídající rovnovážný stupeň pokrytí $\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}}$ (kde $\Gamma_{\max}$ je počet molů naadsorbovaných částic na jednotku plochy mezifáze ve stavu úplného nasycení povrchu adsorbovanou látkou) větší než asi 0,01, nejčastěji bývá u silně adsorptivních látek při těchto koncentracích $\Theta \approx 0,8$ až 1.

Pokud jde o měření mezifázových veličin, není často možno zjistit žádné experimentální změny, nebo lze získat hodnoty s velmi špatnou reprodukovatelností. Je-li jako čidlo použita obnovovaná rtuťová kapka, nestačí se během života kapky na jejím povrchu ustavit adsorpční rovnováha, takže se přítomnost silně adsorptivní látky pod koncentrací asi $1,10^{-5}$ mol/l obvykle neprojeví. Podobné problémy vyvstávají při měřeních s použitím rtuťového menisku, přičemž je v těchto případech získání správných výsledků dále ztíženo probíhající konkurenční adsorpcí na stěnách kapiláry v okolí menisku. Rovněž při použití stacionární kapkové elektrody je možno pozorovat rušivý vliv adsorbovaných filmů na povrchu čidel v blízkosti kapky.

Lze říci, že nebyl doposud nalezen způsob měření, s jehož použitím by bylo možno určit adsorpční chování povrchově aktivních látek ($\Gamma - c$ křivky, atd.) - popř. vůbec jejich přítomnost - v roztocích pod koncentrací $1,10^{-5}$ mol/l.

Ani sledování změn zmíněných polarografických maxim nevyhovuje, neboť je takto možno získat pouze kvalitativní informace o přítomnosti či nepřítomnosti povrchově aktivní látky a to jen do nejnižší koncentrace asi 1 až $1,10^{-5}$ mol/l, což představuje v případě silně adsorptivních látek nedostatečnou citlivost. Tato metoda vyžaduje mimo to práci s čistými koncentrovanými roztoky solí, to značí, že klade nároky na vysokou čistotu chemikálií. Tzv. "chemická čistota" nestačí.

Řešení problému je splněno tímto vynálezem, jehož předmětem je způsob určování přítomnosti nebo/a koncentrace nebo/a adsorpčního chování povrchově aktivních látek v koncentracích menších než $2,10^{-4}$ mol/l s použitím polarizovatelného mezifázového rozhraní roztok-rtuť, vyznačující se tím, že se měřený roztok během měření uvádí relativně vůči čidlu do vířivého nebo laminárního pohybu, přičemž se v polarizovatelném mezifázím roztok-rtuť postupně ve směru ustavování adsorpční rovnováhy, popř. až do jejího dosažení, hromadí adsorbující se složky, a dochází tak k měřitelným změnám fyzikálně-chemických veličin s adsorpčním procesem souvisejících.

Vynález vychází z poznatku, že ve velmi zředěných roztocích silně adsorptivních látek dochází v těsné blízkosti povrchu elektrody vlivem silné adsorptivity k vyčerpání adsorptivní látky a k vytvoření široké difúzní vrstvy. Rychlost adsorpce, a tím i rychlost vytvoření rovnovážné adsorpční dvojvrstvy, je pak určována pomalým difúzním transportem k mezifázovému rozhraní. Čas potřebný k ustavení adsorpční rovnováhy se často stává neúnosně dlouhým jak z hlediska srovnatelnosti po sobě následujících experimentů, tak z hlediska možnosti uplatnění rušivého vlivu pomalu probíhající adsorpce na povrchu čidla, nádobky a příslušenství atp.

Přínos vynálezu spočívá především v urychlení celkového adsorpčního děje aplikací konvekce. Děje se tak tím, že se měřený roztok uvádí během měření podle potřeby přerušovaně nebo spojitě do vířivého pohybu nebo laminárního pohybu, přičemž je možno s výhodou použít magnetického míchání nebo míchání probubláním inertním plynem. Konvektivní pohyb účinně snižuje šířku difúzní vrstvy na povrchu elektrody, současně dochází ke zvýšení koncentračního spádu, a tím k urychlení transportu povrchově aktivní látky.

Pro daný měřený systém lze nalézt takové hydrodynamické podmínky, při nichž dojde k vytvoření adsorpční rovnováhy nejvýše během několika minut. Změny fyzikálně-chemických veličin, jako jsou doba kapky, mezifázové napětí, diferenciální kapacita apod., v porovnání s hodnotami, jež odpovídají téměř roztoku bez adsorptivní látky, ukazují na přítomnost adsorptivní látky, i když není ustavena adsorpční rovnováha. Z rovnovážných změn je možno známými postupy (P. Delahay: Double Layer and Electrode Kinetics, London 1966) určit Γ -c funkci.

V porovnání se stávajícím stavem adsorpčních měření umožňuje aplikace vynálezu určení přítomnosti - popř. koncentrace a adsorpčního chování silně povrchově aktivních látek (tj. látek s adsorpčním koeficientem $\beta > 10^3 \text{ l/mol}$) - až do nejnižších koncentrací, řádově asi 10^{-7} až 10^{-8} l/mol , což představuje zvýšení citlivosti měření o 3 až 4 koncentrační řády a dále určení průběhu izoterm a dalších závislostí v prakticky nejpotřebnější koncentrační oblasti, pro niž stupeň pokrytí povrchu mezifázového rozhraní θ je mezi 0 a 0,8. Ze známého průběhu Γ -c jako kalibračního grafu (nebo jiné odpovídající funkce) pro danou látku a ze změřených změn Γ (popř. jiných veličin) lze pro tutéž látku určit g .

Velká přitažlivost aplikace navrženého způsobu je motivována též skutečností, že se mezi silně adsorptivní látky řadí bílkoviny, cukry, lipidy a vůbec biologicky i jinak významné látky. Rovněž stopové příměsi, projevující se jako rušivé nečistoty, mají často silně adsorpční charakter.

Uplatnění navrženého způsobu lze nalézt v různých oborech výzkumu i praxe, např. při určování iontového poloměru velkých iontů v roztoku, při určování adsorpčního chování bílkovin a dalších látek v elektrickém poli (též určování průřezu molekul, orientace apod.), při určování přítomnosti nečistot v chemikáliích či v roztocích pod určitou stanovenou mez apod.

P ř í k l a d 1

Úkolem je porovnat co do čistoty neznámý vzorek chloridu sodného se srovnávacím vzorkem chloridu sodného (čistoty p. a.)

Do skleněné temperované nádoby objemu asi 2 ml se umístí rtuťová kapající kapková elektroda (např. podle Novotného a kol.: A. O. č. 185 982) a zasune nasycená kalomelová elektroda. Do nádoby nalijeme 5 % (váž.) porovnávací roztok, připravený z dvakrát destilované vody a pevného chloridu sodného čistoty p. a. Po vhození míchací částečky pro magnetické míchání a vytemperování systému vložíme na kapkovou elektrodu z vnějšího zdroje -0,45 V (proti nasycené kalomelové elektrodě) a upravíme výšku zásobníku rtuti tak, aby doba kapky byla asi 60 s. S přesností $\pm 0,02$ s změříme dobu kapky bez použití míchání t_1 ,

a s použitím magnetického míchání t_2 , které je započato 3 s po utržení předcházející kapky a ukončeno např. po 48 s jejího růstu. Pro dobu kapky t_2 , změřenou při aplikaci míchání, platí $t_2 \leq t_1$. Získáme tak rozdíl $\Delta t = t_1 - t_2$.

Po výměně porovnávacího roztoku chloridu sodného za 5% (váž.) roztok, připravený z dvakrát destilované vody a chloridu sodného neznámé čistoty, změříme stejným postupem odpovídající hodnoty t'_1 , t'_2 a $\Delta t' = t'_1 - t'_2$. Obvykle je $t'_1 = t_1$; je-li $\Delta t' > \Delta t$, obsahuje neznámý vzorek chloridu sodného více povrchově aktivních nečistot než srovnávací chlorid sodný, $\Delta t' = \Delta t$ znamená stejný obsah a $\Delta t' < \Delta t$ znamená obsah menší. Hodnota $t'_1 < t_1$ ukazuje na značný obsah povrchově aktivních látek v neznámém vzorku chloridu sodného přímo.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob určování přítomnosti nebo/a koncentrace nebo/a adsorpčního chování povrchově aktivních látek v roztocích koncentrací menších než $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l s použitím polarizovatelného mezifázového rozhraní rtuť-roztok, vyznačující se tím, že se měřený roztok během měření uvádí vzhledem k čidlu do pohybu vířivého nebo laminárního, přičemž se v polarizovatelném mezifázi rtuť-roztok postupně ve směru ustavování adsorpční rovnováhy, popř. až do jejího dosažení, hromadí adsorbující se složky a vzniklé změny fyzikálně-chemické veličiny, zejména doba kapky, diferenciální kapacita elektrické dvojvrstvy a povrchová hustota náboje, se měří a ze změn měření zjištěných se usuzuje na přítomnost nebo/a koncentraci zkoumané povrchově aktivní látky.