



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 772

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 08 78
(21) PV 5438-78

(51) Int. Cl.³ G 01 N 27/34

(40) Zveřejněno 30 05 80
(45) Vydáno 01 06 83

(75)

Autor vynálezu

NOVOTNÝ LADISLAV ing., PRAHA

(54)

Způsob vytváření stacionární kapkové elektrody

1

Předmětem vynálezu je způsob vytváření stacionární kapkové elektrody.

Ve světové technice je známa polarografie na bázi rtuťové kapkové elektrody, která byla zavedena pro vyhovující reprodukovatelnost elektrodových dějů, která se osvědčila zejména při zjišťování závislosti proudu na napětí (potenciálu elektrody), závislosti derivace proudu podle potenciálu na potenciálu, závislosti proudu na čase, závislosti potenciálu kapkové elektrody na čase, časové derivaci potenciálu na čase aj.

Rtuťovou kapkovou elektrodu, užívanou k tomuto účelu, tvoří zpravidla kapilára o vnějším průměru v rozmezí 3 až 7 mm a o vnitřním průměru 0,05 až 0,1 mm, z které vykapává rtuť v časové oblasti 3 sekund a která je spojena s rezervoárem rtuti například trubicí z gumy nebo z plastické hmoty. Charakteristickými veličinami kapiláry jsou průtoková rychlost rtuti vyteklé za 1 sekundu a doba kapky, to jest čas, který uplyne od začátku utváření kapky až do okamžiku odkápnutí (J. Heyrovský a kol.: Základy polarografie, NČSAV Praha /1962/ 31). Původně se předpokládalo, že kapilára rtuťové kapkové elektrody musí být svislá s přesností $\pm 5\%$. J. Smoler však dokázal (Chemické listy 47 /1953/ 1667), že lze velmi dobře používat i kapiláry vodorovné. V posledních desetiletích se počalo využívat visící kapkové rtuťové elektrody (F. Vydra a kol.: Electrochemical stripping analysis. E. Horwood Ltd. New York /1976/ 134), kde reprodukovatelnost kapky a tím i dosaži-

202 772

tejných výsledků je přímo závislá na pracovním systému a dalších parametrech. H. Gerischer (Z. physik. Chem. 203 /1953/ 302) a T. Berzins a kol. (J. Am. Chem. Soc. 77 /1955/ 6448) navrhli, aby kapka rtuti byla zavěšena na platinový nebo pozlacený drátek, protože by to však mohlo způsobit kontaminaci rtutě zlatem a tím i ovlivňování dějů probíhajících na elektrodě. V. Čermák (Chemické listy 52 /1958/ 413) a W. Kemula a kol. (Anal. Chem. Acta 18 /1958/ 104) doporučili, aby k zamezení takového nebezpečí kapilára byla doplněna malým rezervoárem rtuti, v němž se vzduchotěsně pohybuje mikrometrický šroub, jehož posuvným pohybem se z rezervoáru vytlačí kapka rtuti vhodné velikosti, která pak dostatečně pevně lpí k otvoru kapiláry, odkud může být snadno přenesena a opláchnuta. U metod tohoto systému byla docílena reprodukce kapky s přesností nejvýše 1 % (J. Vogel: nepublikovaná práce; citace: J. Heyrovský a kol. "Základy polarografie", NČSAV Praha /1962/ 31).

U dosud známých zařízení se všeobecně ještě projevují určité nedostatky, které ovlivňují přesnost a reprodukovatelnost měření. Jsou to zejména problém stability kapky, otázka exaktního zajištění její velikosti, její reprodukovatelnosti, otázka vlivu teploty prostředí i další stávající nebo vyvolané problémy, jako je difuze amalgamovaných atomů kovů vznikajících depolarizací do vnitřního prostoru kapiláry atd. Reprodukovatelnost kapky a i dosažených výsledků je proto přímo závislá na pracovním systému. Protože dosud známý postup, založený na vytlačování určitého objemu rtuti pomocí šroubu, má nedostatky, například u stacionární visící rtuťové elektrody typu HMDE (Hanging mercury drop electrode), kterou popsali W. Kemula a kol. (J. Electroanal. Chem. 1 /1959/ 92), se ve vodivé tekutině vytvářejí vzduchové dutiny, které narušují spolehlivost stanovení, a nepříznivě se projevují teplotní podmínky, ukázalo se jako účelné a výhodné, aby byla vyřešena nová metoda k vytváření stacionární visící elektrody, která bude použitelná nejen pro elektrodu na bázi rtutě, nýbrž i na základě dalších vhodných vodivých tekutin.

Uvedený cíl je splněn tímto vynálezem, jehož předmětem je způsob vytváření stacionární kapkové elektrody, jako je visící, o stanovené a reprodukovatelné velikosti, kde z rezervoáru se vodivá tekutina vede kapilárou, na jejímž spodním konci se vytváří stacionární kapka.

Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém se nit rtuti ve stanovené vzdálenosti od spodního konce kapiláry seškrtí a zabrzdí, popřípadě přeruší, načež po vytvoření stacionární kapky a ukončení jejího visu se postup opakuje. Vynález vychází z poznatku, že velikost kapky je přímo úměrná neměnné průtokové rychlosti vodivé tekutiny skrze kapiláru a v každém časovém úseku Δt je určena dobou životnosti kapky. Protože podle tohoto vynálezu po určeném časovém úseku Δt lze v podstatě okamžitě zastavit přítok vodivé tekutiny do kapky, aniž by při tom byl mechanicky ovlivněn její objem, může se vytvořit reprodukovatelná visící kapka, kde přesnost nastavení objemu, respektive hmotnosti, je určena dobou tvorby kapky. Výsledky z použití ukázaly, že lze snadno dosáhnout reprodukovatelnosti s chybou podstatně nižší nežli 1 %.

Postup podle vynálezu lze využít u kapilár různého typu a za různých pracovních podmínek. Rozdílem mezi dřívějším stavem práce a postupem podle vynálezu v podstatě tedy spočívá ve skutečnosti, že vodivá tekutina, jako je rtuť, byla dosud ze zásobníku vypuzována tlakem vyvíjeným pístem, který byl ovládán mikrometrickým šroubem. Regulace rychlosti postupu rtuť kapilárou byla řízena rychlostí a délkou posuvu šroubu, projevujícím se jako vypuzování rtuť. Naproti tomu podle tohoto vynálezu pohyb rtuť kapilárou se řídí nikoliv vypuzováním rtuť, nýbrž v určitém místě seškrcením průtoku rtuť kapilárou, to jest jejím brzděním a následujícím zastavováním. To je postup zcela opačného smyslu nežli podle dřívější pracovní metody. Postup podle tohoto vynálezu umožňuje i v případě manuálního ovládání vytvoření stacionární kapkové elektrody o předem stanovené velikosti, reprodukovatelné s chybou menší nežli 1 %, to jest pod mezí, která v současné době je ve světové technice zřídka kdy dosažena. To umožňuje opakovat polarografické záznamy při provádění anodické rozpouštěcí analýzy, záznamy křivek diferenciálních kapacit na visící kapce, cyklické voltametrie atd. Význam je patrný například pro kapacitní studie adsorptivních chování biologicky významných látek, jako bílkovin, živočišných cukrů, lipidů a dalších, v nabitě mezifázi soustav rtuť-zředěný roztok studované látky, nebo ve fázové soustavě nitrobenzen-voda obsahující zkoumanou látku. Aby bylo možno výsledky srovnávat, je ovšem před každou analýzou nutno zrušit pracovní kapku vodivé tekutiny a vytvořit novou, která s předchozí je shodná co do velikosti.

Vynálezem se odstraňuje nevýhoda dřívějších metod, kde za účelem reprodukce byly používány kapky rtuti zavěšené na platinovém nebo jiném podobném kontaktu, vzniklé nahromaděním rtuť kapající po určitou dobu z kapkové elektrody, ztížených chybami souvisejícími s průchodem zkratových proudů přes kontakt.

Jiným příkladem aplikační možnosti tohoto vynálezu je jeho použití pro anodickou rozpouštěcí analýzu. Předností metody v porovnání s dosud užívanými postupy je univerzální charakter použití, neboť se může pracovat jako s kapající kapkovou elektrodou i jako se stacionární visící kapkovou elektrodou o stejných parametrech.

Polarografie a měření diferenciálních kapacit se provádějí na kapající kapce, cyklická voltametrie se uskutečňuje na kapce visící. Výhody řešení jsou zřejmé z následujících příkladů provedení, které objasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad

Pracuje se s kapilárou Sial o průměru 0,05 mm, vyvedenou ze spodní části zásobníku, obsahujícího náplň rtuť, do níž zasahuje přívod elektrického proudu, a z kterého do kapiláry vytéká rtuťová nit, která v místě výtoku ze zásobníku je seškrcena vložkou vsunutelnou do kapiláry. Jakmile se na spodním konci otvoru kapiláry vytvoří visící stacionární kapka, jejíž objem je dán průtokovou rychlostí u a dobou tvorby kapky Δt , potom

$$V = u \cdot \Delta t / \rho$$

202 772

V případě, že průtoková rychlost m je $0,6 \text{ mg/s}$, doba tvorby kapky Δt jest 10 s a ρ je hustota rtuti rovná $13,6 \text{ g/cm}^3$, objem kapky V jest asi $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob vytváření stacionární kapkové elektrody, jako je visící, o stanovené a reprodukovatelné velikosti, kde z rezervoáru se vodivá tekutina vede kapilárou, na jejímž spodním konci se vytvoří stacionární kapka, vyznačený tím, že nit rtuti se ve stanovené vzdálenosti od spodního konce kapiláry seškrtní a zabrzdí, popřípadě přeruší, načež po vytvoření stacionární kapky a ukončení jejího visu se postup opakuje.