



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219475
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 27/30

(22) Přihlášeno 22 03 80
(21) (PV 1995-80)

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 08 85

(75)
Autor vynálezu NOVOTNÝ LADISLAV ing., PRAHA

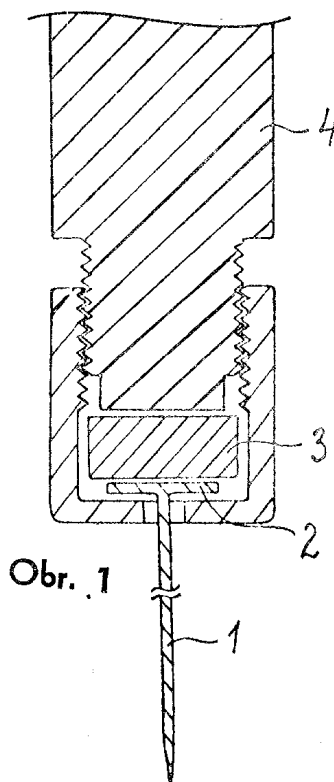
(54) Ovládací hlava zařízení, například pro stacionární kapkovou elektrodu

1

Vynález řeší problém konstrukce ovládací hlavy zařízení, např. pro stacionární kapkovou elektrodu, na bázi přerušování průtoku rtuti kapilárou. Podstatou řešení je konstrukce, u níž je vřetenem ventilu pružně usazeno v pohyblivé části ovládacího mechanismu, přičemž pružnost konstrukčního celku, tvořeného pohyblivou částí ovládacího mechanismu a vřetenem, je ve směru podélné osy vřetenem v rozmezí 0,001 až $2,1 \cdot 10^5$ MPa. Přitom může být vřetenem připevněno k pružné membráně, popřípadě může být vřetenem s membránou v dotyku a dále mohou být vřetenem nebo jeho spodní část spojeny s přívodním trnem pomocí pružné spojky.

Vynález je využitelný zejména při konstrukci zařízení na vytváření stacionární rtuťové kapky. Hlavními obory využití jsou analytická chemie, elektrochemie, fyzikální chemie mezifázových rozhraní, apod.

2



Předmětem vynálezu je ovládací hlava zařízení, např. pro stacionární rtuťovou kapkovou elektrodu. Přesněji řečeno, vynález se týká zvláště konstrukce pohyblivé části ovládací hlavy, v níž je uchyceno jehlové vřeteno.

V literatuře jsou popsány různé typy zařízení pro stacionární rtuťovou kapkovou elektrodu, používanou především pro analytické účely a pro účely výzkumné [F. Vydra a kol.: *Electrochemical stripping analysis*; E. Horwood, LTD, New York (1976)]. Podstatu elektrody tvoří rtuťová kapka o stálém povrchu, zpravidla visící na rtuťovém sloupečku, který se nachází uvnitř přírodní kapiláry. Metodou anodické rozpouštěcí analýzy, kdy je na kapku v roztoku vkládáno nejprve po určitou dobu značně záporné napětí, např. $-1,5$ V proti nasycené kalomelové elektrodě, a pak skokově napětí podstatně pozitivnější, např. $-0,2$ V, lze např. stanovit v roztoku stopové koncentrace 10^{-9} až 10^{-10} (gramekvivalent/) iontů Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Tl^{+} , a dalších.

Dosud používaná zařízení vytvářejí stacionární rtuťovou kapku visící nebo sedící na sloupečku rtuti, nejčastěji vytlačení rtuti z hermeticky uzavřeného zásobníku s použitím pístu [W. Kemula a kol.: *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 104]. Byla rovněž navržena zařízení, u nichž je sloupec rtuti v určité vzdálenosti od kapky přerušen, např. pomocí kapilárního kohoutu, jehlového ventilu, apod. [J. Heyrovský, J. Kůta: *Základy polarografie*; NČSAV, Praha (1962)].

První skupina zařízení, v současné době nejrozšířenější, umožňuje reprodukovatelnost kapek na ± 2 % až 6 %, vyjímecně pod ± 1 %, což jsou hodnoty poněkud horší než žádají potřeby současné analytické i výzkumné praxe (které vyžadují reprodukovatelnost lepší než $\pm 0,5$ až 1 %). Reprodukovatelnost funkce těchto zařízení zhoršuje mimo jiné vliv teplotních změn, netěsností apod.

U druhé skupiny zařízení je podstatně omezen vliv změn teploty okolí na objem kapky, neboť je u nich sloupeček rtuti spojující visící kapku se zásobníkem rtuti přerušen. Přesto není vždy docíleno požadované reprodukovatelnosti kapky. Tak např. A. Y. a Y. P. Gokhsteinovi (*Ž. fiz. chim.*, 36/1952/652) navrhli zařízení, u něhož je vstup do cylindrické kapiláry vnitřního průměru cca 0,5 mm a délky cca 50 mm na horním konci uzavírán jehlicí, která je ovládána elektromagnetickým relé. Vlivem zanedbatelného hydrodynamického odporu kapiláry a obecně uznávané reprodukovatelnosti reléového mechanismu (řádově v milisekundách) není reprodukovatelnost kapky — při době její tvorby řádově v desetinách sekundy — systematicky lepší než $\pm 0,5$ % až ± 1 %. Jak je v literatuře uvedeno (I. Smoler: *J. Electroanal. Chem.*, 51/1874/452), vyskytují se navíc běžně při použití cy-

lindrických kapilár velkých vnitřních průměrů (větší než cca 0,09 mm) nereprodukovatelnosti ve funkci kapiláry. Z hlediska stability kapky je dostatečně velký vnitřní průměr ústí kapiláry potřebný, z hlediska reprodukovatelnosti funkce samotné cylindrické kapiláry však naopak škodlivý.

Proto bylo navrženo zařízení na bázi ventilového přerušování průtoku rtuti kapilárou, u níž je spodní konec rozšířen do tvaru alespoň zčásti zaoblené dutiny kónicky se zužující směrem k ústí, jehož vnitřní průměr činí např. 0,16 mm. Kovové jehlové vřeteno, např. ocelové, dosedá do horní části kapiláry rozšířené do tvaru sedla. Horní část kapiláry, mající velký hydrodynamický odpor (vnitřní průměr např. 0,045 mm), udržuje nízkou a stálou průtokovou rychlost rtuti — např. 0,2 mg/s, dolní část kapiláry při vhodné volbě jejích geometrických parametrů umožňuje dlouhodobou stabilitu kapky.

S tímto typem zařízení bylo možno v řadě případů již při ručním ovládání zdvihu jehlového vřetena docílit požadované reprodukovatelnosti kapky do $\pm 0,5$ % až ± 1 procento. Přesto se často vyskytly případy — zvláště byl-li zdvih vřetene ovládnut pomocí motorku apd. — kdy došlo k náhlému zhoršení reprodukovatelnosti a postupně ke ztrátě funkčních vlastností zařízení. Životnost se navzájem u jednotlivých kusů zařízení při stejném způsobu ovládání vřetene velmi lišila a pohybovala se mezi hodinami až týdny. Podobné nepříznivé jevy bylo možno pozorovat i u výše uvedeného Gokhsteinova zařízení. Poměrně častý výskyt náhlého zhoršení reprodukovatelnosti zařízení na bázi ventilového přerušování průtoku rtuti a posléze též ztráta jeho funkčních vlastností byly vážnou překážkou jeho širokého uplatnění ve výrobní praxi a zavedení do sériové výroby.

Ukázalo se proto jako potřebné navrhnout takovou konstrukční úpravu, která by umožňovala zvýšit reprodukovatelnost a podstatně prodloužit životnost zařízení, a která by odstraňovala kolísání životnosti zařízení kus od kusu.

Uvedené cíle jsou splněny tímto vynálezem, jehož předmětem je ovládací hlava zařízení, zejména pro stacionární kapkovou elektrodu na bázi ventilového přerušování průtoku rtuti kapilárou. Podstatou vynálezu je konstrukční uspořádání ovládací hlavy, kde vřeteno ventilu je usazeno v pohyblivé části ovládacího mechanismu pružně, přičemž modul pružnosti v tahu konstrukčního celku tvořeného pohyblivou částí ovládací hlavy a vřetenem je ve směru podélné osy vřetena v rozmezí 0,001 až 2,1 $\cdot 10^5$ MPa. Při tom může být jehlové vřeteno připevněno k pružné membráně spojené s pohyblivou částí ovládacího mechanismu nebo může být upravena horní část jehlového vřetena v dotyku s membránou, která

je připevněna k pohyblivé části ovládacího mechanismu. Dále mohou být jehlové vřeteno nebo jeho spodní část spojeny s přívodním trnem pomocí pružné spojky z materiálu, jehož modul pružnosti v tahu je v rozmezí 0,001 až $2,1 \cdot 10^5$ MPa.

Vynález se zakládá na experimentálním poznatku, že životnost i reprodukovatelnost zmíněných zařízení, použitelných např. pro stacionární kapkovou rtuťovou elektrodu, fungujících na principu skokového přerušování průtoku rtuti kapilárou, způsobeného seškrcením rtuťového sloupce při dosednutí vřetena, zpravidla jehlového, závisí jednak na přitlačné síle, se kterou vřeteno dosedá do čela (nebo na čelo) kapiláry, jednak na pružnosti uspořádání při dosednutí vřetena.

Vynález vyhovuje obvyklým požadavkům praxe na dostatečně velkou přitlačnou sílu vřetena při dosednutí do čela (resp. na čelo) kapiláry a požadavkům na použití kovového vřetena (s výhodou jehlového) fungujícího jako přívodní elektrický kontakt ke rtuťové kapkové elektrodě. Současně však zabráňuje vzniku nežádoucích důsledků těchto požadavků — vzniku menších nebo větších povrchových trhlinek na styku kapiláry s dosedajícím vřetenem, jejichž důsledkem jsou pak již zmíněné nežádoucí jevy. Experimentální pozorování totiž ukázala, že zhoršení reprodukovatelnosti rtuťové kapky na více než ± 1 % až ± 2 % způsobují mikroskopické trhlinky na povrchu kapiláry, jejichž hloubka je řádově velikosti jednotek až desítek μm . Trhlinky se při dalším používání zařízení rychle zvětšují, přičemž se dále zhoršuje reprodukovatelnost a posléze dochází ke ztrátě funkčních vlastností zařízení.

Výzkumy ukázaly, že k těmto nežádoucím jevům při použití konstrukční úpravy podle tohoto vynálezu nedochází. Při tom je dlouhodobě zabezpečena reprodukovatelná funkce zařízení, např. i v případě, že je skokového přerušování toku rtuti docíleno do sedání kuželovitého hrotu ocelového jehlového vřetena do skleněné kapiláry, jejíž horní konec je rozfouknutím upraven do nálevkovitého sedla. Díky konstrukčnímu uspořádání hlavy podle vynálezu je při dosednutí vřetena vyvinuta dostatečně velká přitlačná síla, mající za následek prakticky okamžité přerušování toku rtuti kapilárou i při značné výšce rtuťového sloupce nad kapilárou (např. 50 cm až 60 cm), avšak současně nepřekračuje tato síla meze, za níž dochází k trvalému porušení povrchu kapiláry. Všechny v současné době pro tyto účely používané kapiláry jsou z důvodů pevnosti i chemické odolnosti skleněné. Mini-

mální pružnost konstrukčního uspořádání v okamžiku dosednutí vřetena musí být větší než je pružnost běžně použitelných kovů — přímo použitelné jsou však jen kovy a slitiny, které jsou prakticky inertní vůči rtuti, jako platina, železo, chrom, a podobně. Kovové vřeteno může být též chráněno alespoň zčásti plastickým povlakem, pryží apod. Může mít též s výhodou funkci elektrického kontaktu.

Konstrukčním uspořádáním podle tohoto vynálezu dochází k podstatnému zlepšení funkčních vlastností uvedeného typu zařízení, použitelných např. pro stacionární rtuťovou kapkovou elektrodu, obnovovanou kapající i obnovovanou stacionární rtuťovou kapkovou elektrodu. Tímto vynálezem je dořešen problém konstrukce zařízení do stupně, na kterém může být — berou-li se v úvahu všechny dosud získané poznatky — zahájena případně i sériová výroba.

Na výkrese jsou znázorněny čtyři příklady konstrukčního uspořádání ovládací hlavy zařízení, například pro stacionární kapkovou elektrodu na bázi přerušování průtoku rtuti kapilárou. Na obr. 1 je v řezu znázorněno uložení vřetena v pohyblivé části ovládacího mechanismu s použitím pružné vložky, na obr. 2 je znázorněno spojení vřetena s pohyblivou částí ovládacího mechanismu pomocí pružné membrány, obr. 3 ukazuje konstrukční uspořádání, v němž je vřeteno v dotyku s membránou a na obr. 4 je znázorněno spojení vřetena nebo jeho spodní části s přívodním trnem.

Na obr. 1 je znázorněno uložení vřetena 1, jehož horní část je upravena do tvaru stykové plochy 2, v pohyblivé části ovládacího mechanismu 4 s použitím pružné vložky 3, např. ze silikonového kaučuku. Na obr. 2 je znázorněno uspořádání, kde spojení vřetena 1 s pohyblivou částí ovládacího mechanismu 4 je provedeno přitlačným způsobem pomocí pružné membrány 5, např. ocelové. Na obr. 3 je uvedena konstrukce, kde horní část 6 vřetena 1 je v dotyku s membránou 7, např. silikonovou, která je připevněna pomocí šroubků k pohyblivé části ovládací hlavy 4. Na obr. 4 je znázorněna konstrukce, kde vřeteno 1 nebo jeho spodní část jsou spojeny s přívodním trnem 8 pomocí pružné spojky 9, např. ze silikonového kaučuku, která je umístěna mezi kroužky 10, např. ocelovými, a do které zasahují hroty 11.

Hlavním oborem využití vynálezu jsou elektrochemické metody, zejména metody elektroanalytické a polarografické. Jsou to např. anodická rozpouštěcí analýza, diferenční pulsní polarografie, cyklická voltametrie a další.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Ovládací hlava zařízení, například pro stacionární kapkovou elektrodu, na bázi přerušování průtoku rtuti kapilárou, vyznačená tím, že vřeteno (1) ventilu je pružně usazeno v pohyblivé části ovládacího mechanismu (4), přičemž modul pružnosti v tahu konstrukčního celku, tvořeného pohyblivou částí ovládacího mechanismu a vřetenem, je ve směru podélné osy vřetena v rozmezí 0,001 až $2,1 \cdot 10^5$ MPa.

2. Ovládací hlava zařízení podle bodu 1, vyznačená tím, že vřeteno (1) je připevněno k pružné membráně (5), například ocelové, která je připevněna k pohyblivé části ovládacího mechanismu (4).

3. Ovládací hlava zařízení podle bodů 1 a 2, vyznačená tím, že vřeteno (1) je svou horní částí (6) v dotyku s membránou (7), například silikonovou, připevněnou k pohyblivé části ovládacího mechanismu (4).

4. Ovládací hlava zařízení podle bodů 1 až 3, vyznačená tím, že vřeteno (1) nebo jeho spodní část jsou spojeny s přívodním trnem (8) pomocí pružné spojky (9) z materiálu, například ze silikonového kaučuku, jehož modul pružnosti v tahu je v rozmezí 0,001 až $2,1 \cdot 10^5$ MPa.

1 list výkresů

