

# SYSTÉM UNIVERZÁLNÍ RTUŤOVÉ ELEKTRODY S MINIATURIZOVANÝM TUŽKOVÝM ČIDLEM

LADISLAV NOVOTNÝ

*UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha, e-mail:ladislav.novotny@jh-inst.cas.cz*

*Věnováno prof. RNDr. PhMr. Robertu Kalvodovi, DrSc. k jeho 75. narozeninám*

Došlo dne 30.VII.2000

**Klíčová slova:** sestava miniaturizované rtuťové elektrody, voltametrie, polarografie

## Úvod

Rozvoj rtuťových elektrod představuje nedílnou součást rozvoje polarografické, voltametrické a další příbuzné elektrochemické metodiky a instrumentace<sup>1-6</sup>. Zvláště výrazně se projevil v průběhu posledních dvaceti let, zahájený zejména průmyslovým zavedením statické rtuťové kapkové elektrody SMDE (resp. obnovované visící HMDE) americké a české proveniencí<sup>7-10</sup> počátkem 80. let. Rozdílné konstrukce obou typů systémů odrážely rozdíly v jejich celkovém pojetí. Americké zařízení (SMDE, P.A.R., Princeton, USA), využívalo přerušování toku rtuti kapilárou (s horní přírubou a vodivým povlakem) pomocí přítlačného vřetena, při jeho relativně velkých přítlačných silách, vysoké osové symetrii a odpovídající robustnosti uzávěru. Česká statická rtuťová elektroda<sup>8-10</sup> SMDE-1, zavedená poprvé v r. 1981 v rámci polarografického analyzátoru PA 3 (Laboratorní přístroje, Praha) u jehož zrodu stál prof. R. Kalvoda, byla naopak založena na užití speciálně upravených kapilár, na malých přítlačných silách, miniaturizovaných uzávěrech a pružně uložených komponentách uzávěrů, bez vysokých nároků na symetrii systému.

Trendem v konstrukci elektroanalytických analyzátorů se v 80. letech staly větší laboratorní (nepřenosné) komplexy<sup>15</sup> se zabudovaným počítačem či řídicí jednotkou. Nahrávala tomu i tehdy poměrně vysoká cena osobních počítačů (PC). Měřicí celky byly více méně stacionární, seřizované při instalaci na uživatelském pracovišti. Tomu též zejména na počátku 80. let odpovídal zdánlivě jediný světový trend rozvoje poměrně robustních laboratorních elektrodových systémů, tvořících součást popsanych analyzátorů. Ve skutečnosti byla však již tehdy vedle zmíněného směru nastartována<sup>8-13</sup> nová česká koncepce mobilních, komponentních a miniaturizovaných sestav. Ta pak, jak další vývoj ukázal, ovlivnila a dosud ovlivňuje aktuální konstrukční pojetí, vlastnosti a využití příslušných typů rtuťových i nertuťových elektrod, elektrodových systémů, odpovídajících analyzátorů a elektrochemických celků (např. systém<sup>16-19</sup> PC-ETP).

Cílem tohoto sdělení je informace o koncepci, schématu

a základních funkčních parametrech komponentního elektrodového systému s miniaturizovanou rtuťovou tužkovou elektrodou (UM $\mu$ E), využitelného samostatně s generátorem pulsů nebo v kombinaci s komerčně dostupným Eko-Tribo polarografem či jinými typy elektrochemických a dalších systémů.

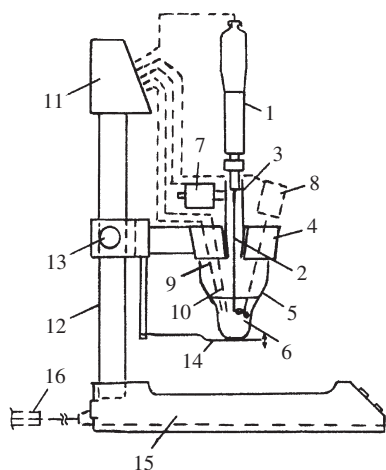
Česká koncepce rozvoje elektrodových a měřicích systémů je a od prvopočátku byla zaměřena především na vývoj jednak nepřenosných celků pro laboratorní využití, jako zmíněná SMDE-1, samostatně či v rámci polarografických analyzátorů (např. PA3, PA4, CPA, SPA1, EDLC, ad.)<sup>18</sup> a jednak přenosných miniaturizovaných sestav, včetně miniaturizované tužkové elektrody.

Zmíněné původní „stolní“ elektrody SMDE byly určeny pro přípravu visících rtuťových kapek o průměru cca 0,5 až 1 mm. Vzhledem ke svým konstrukčním parametrům nedovolovaly však tvorbu kapek malých průměrů okolo 0,1 mm. Ukázalo se, že funkční parametry těchto systémů jsou limitovány např. setrvačností poměrně velkých ovládacích mechanismů, klepátek, s tím spojených vibrací a rezonancí, příliš velkými aktuálními rozměry uzávěrů kapilár, použitými parametry kapilár atd. Česká koncepce řešila tyto problémy v jednotlivých, i když souběžných etapách. Mezi první patřila orientace na méně robustní konstrukce elektrodového bloku (plexisklového, kovového, ap.) „kazetového“ typu<sup>8-10</sup>, představujícího část elektrodového systému, ovládaného podle potřeby zabudovaným nebo externím zdrojem pulsů, osobním počítačem apod.<sup>11-14</sup> Spolu se zlepšením kvality elektrodových uzávěrů došlo tak k omezení uvedených nežádoucích faktorů a k rozšíření využitelnosti zařízení i na oblast mini- až semimikroelektrod s průměry okolo 0,1 mm a většími. Tyto výsledky byly a jsou využívány např. v tuzemských zařízeních UM $\mu$ E, Tribo II/2, PPS-1 či laboratorní minipolarograf<sup>18</sup>.

Výzkumný náskok se u českých zařízení projevoval též např. rozsahem funkčních parametrů elektrodových módů, zahrnujících již od počátku možnosti realizovat rostoucí, krokově rostoucí, stacionární, statické elektrody, mini- a semimikroelektrody, za speciálních podmínek i smršňující se elektrody (s komprimovaným mezifázovým rozhraním) a obnovované meniskové elektrody<sup>8-14</sup>.

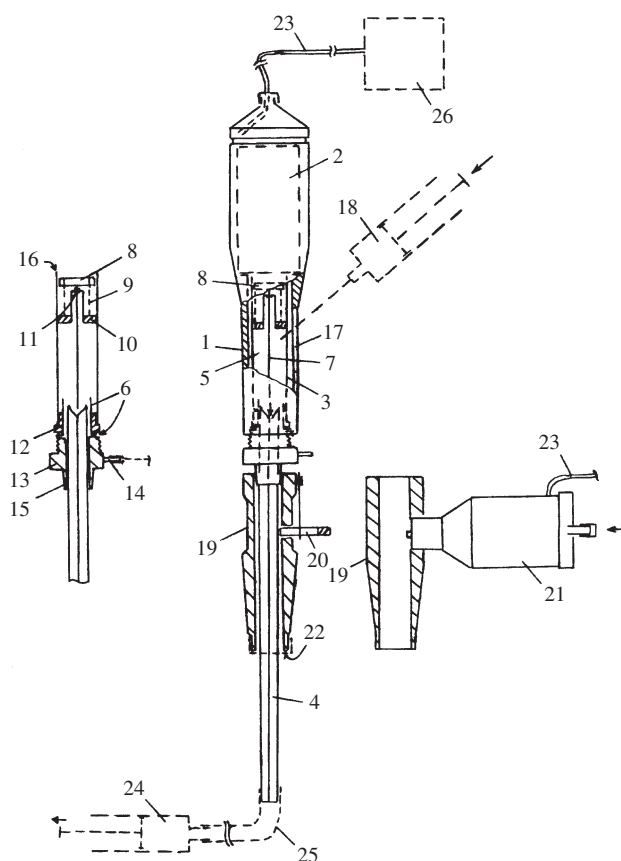
## Příklad řešení elektrodového systému a rtuťové tužkové elektrody

Jak je patrné z obr. 1, je miniaturizovaná tužková elektroda 1 s kapilárou 2 přes přechodový segment 3 a hlavu nádoby 4 zasunuta do vnitřního prostoru měrné nádoby 5 s roztokem 6. K přechodovému segmentu 3 je připevněno miniklepátko 7 a hlavou nádoby 4 jsou do roztoku 6 zasunuty míchadlo 8, přívod dusíku 9, referentní a pomocné elektrody 10 a příp. další příslušenství. Komponenty 1, 7, 8, 9, a 10 jsou připojeny k panelu hlavy 11 stojanu 12, opatřeného posuvem 13 systému hlavy nádoby 4 s nastavitelným přítlačným segmentem 14. V podstavě stojanu 15 a částečně též v hlavě 11 jsou umístěny elektronické obvody a prvky pro ovládání UM $\mu$ E spojené s měřicím systémem či s převodníkovou kartou 16 zasunutou

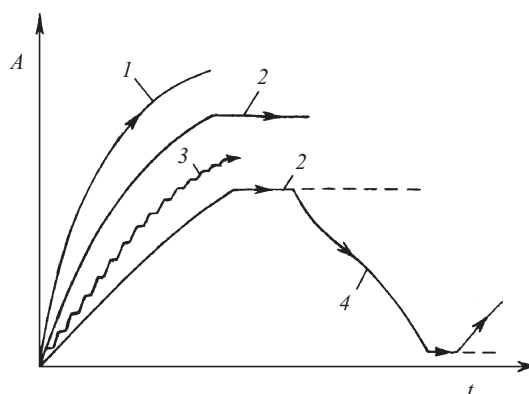
Obr. 1. Příklad uspořádání elektrodového systému (UM $\mu$ E)

(popř. zabudovanou) v řídicí jednotce osobního počítače PC stolního typu, laptopu nebo notebooku. Podle potřeby může UM $\mu$ E zahrnovat též i ke stojanu 12 připevněný držák s externím zásobníkem rtuti, spojeným s miniaturizovaným zásobníkem rtuti uvnitř tužkové elektrody 1. Podstava stojanu 15, která je opatřena odnímatelnou sběrnou miskou, je přitom se stojkou stojanu 12 spojena rozebíratelně; prostor nad nádobkou 4 může být chráněn krytem.

Příklad miniaturizované tužkové elektrody ilustruje obr. 2. Duté tělo elektrody 1 obsahuje elektromagnet 2 ventilu a zasunutou ampuli 3 s kapilárou 4, s vnitřním zásobníkem 5 a s miniaturizovaným systémem uzávěru horního ústí kapiláry 1. Systém uzávěru může být tvořen drátkovou jehlou 7 spojenou s terčem 8, gumičkou 9 a tvarovaným těsněním 10 s horním kluzným uzávěrem 11, kterým jehla 7 prochází. Přívod 6 prochází zátkou 12, ke které je jeho dolní konec přitlačen elektricky vodivým přitlačným šroubem 13 s elektrickým kontaktem 14 pro polarizaci elektrody, opatřeným ve spodní části trubkovitým výstupkem 15. Horní okraj 16 ampule 3 dosedá k fixovanému elektromagnetu 2. Zařízení je sestaveno a zaplněno rtutí tak, že při aktivaci elektromagnetu 2 např. řídicím systémem UM $\mu$ E, externím zdrojem pulsů, apod. dojde k přiskočení feromagnetického terče 8 k tělu elektromagnetu 2 a tím i k otevření jehlového uzávěru v horním (nálevkovitém) ústí kapiláry 4 po dobu aktivace elektromagnetu 2. Skončení aktivace elektromagnetu má za následek opětné dosednutí drátkové jehly 7 do sedla kapiláry 4 a tím přerušení toku rtuti kapilárou. Případné zaplňování kapiláry 4 rtutí se provádí při zvednutém terči 8 s jehlou 7 a za pomoci odsávací 24 s odnímatelnou hadičkou 25. Po straně těla elektrody 1 je vytvořen průzor 17, který slouží ke sledování hladiny rtuti ve vnitřním zásobníku 5 a k jejímu opatrnému doplňování např. injekční stříkačkou 18. Obvykle průsvitnou plastickou stěnu ampule 3 je pak třeba opatrně propíchnout injekční jehlou tak, aby nedošlo k deformaci drátkové jehly 7 a tvarovaného těsnění 10. Otvor po vpichu injekční jehly může být pak přelepen např. izolepou (nejlépe s nalepenou pěnovkou) a podle potřeby využíván ke stejnému účelu opakovaně. Tužková elektroda 1 je zasunuta do měřeného média přímo, nebo přes přechodový segment 19 s mechanickým 20 nebo elektromagnetickým 21 klepátkem zasazeným do hlavy ná-



Obr. 2. Příklad konstrukce miniaturizované tužkové elektrody

Obr. 3. Příklady závislosti plocha elektrody  $A$  vs. čas  $t$  pro rostoucí (1), stacionární (2), krokově rostoucí (3) a kompresně-expanzní (4) módy, realizovatelné pomocí popsaného elektrodového systému

dobky a podle potřeby opatřeným uzavírací membránou 22. Elektromagnet 2 a elektromagnetické klepátko 21 jsou napájecími přívody 23 podle potřeby spojeni s ovládacím zařízením či zdrojem pulsů 26.

Testovací měření potvrdila využitelnost popsaného elektrodového systému v závislosti na příslušnosti v rostoucích, stacionárních, krokově rostoucích a kompresně-expanzních módech, poskytujících různé závislosti plochy na čase (obr. 3),

označených úseky 1, 2, 3 a po modifikaci též průběhem 4 závislostí plocha elektrody  $A$  vs. čas  $t$ .

Nejčastěji je dnes přitom využíván režim stacionárních a statických rtuťových mini- a semimikroelektrod (MmE, MsμE) při průměrech okolo 0,1–0,2 mm. Celý cyklus mechanického obnovení elektrody, její elektrochemické předúpravy a další polarizace v rámci aplikovaného režimu měření lze tak řídit a opakovat pomocí PC resp. zadaných parametrů měření, apod.

## Závěr

Popsaná koncepce elektrodových systémů významně přispívá k dalšímu rozvoji elektrochemické metodiky a instrumentace, včetně poznávání a využívání nových elektrod a mikroelektrod, režimů s řízenou kompresí a expanzí plochy elektrody, apod. Tato koncepce se mj. významně uplatňuje i při další typové a generační inovaci českých elektrochemických analyzátorů. Četné poznatky lze přitom analogicky využít i pro systémy s rozhraním fází kapalina/kapalina a kapalina/plyn<sup>11,12,18</sup>, pro konstrukci řady nertuťových popř. kombinovaných čidel, pro popis mezifázových dějů na nertuťových elektrodách a rozhraních (analogicky k elektrodám rtuťovým), atd.

*Autor děkuje za finanční podporu grantu GAČR č. 204/97/K084.*

## LITERATURA

- Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. NČSAV, Praha 1962.
- Kalvoda R.: Fresenius' J. Anal. Chem. 349, 565 (1994).
- Wang J.: *Analytical Electrochemistry*. VCH, New York 1994.
- Novotný L., v knize: *Electrochemistry for Environmental Protection* (Štulík K., Kalvoda R., ed.), str. 49. UNESCO ROSTE, Venice 1996.
- Volke J.: Chem. Listy 91, 1043 (1997).
- Galus Z.: *Fundamentals of Electrochemical Analysis*. E. Horwood, Warsaw 1994.
- Peterson N. M. : Am. Lab. 11, 69 (1979).
- Novotný L.: AO 202316, AO 202772 a AO 220439.
- Novotný L.: *Kandidátská disertační práce*. ÚFCH J. Heyrovského ČSAV, Praha 1981.
- Novotný L.: *Proceedings 2nd J. Heyrovský Memorial Congress, Prague 1980*, str. 129.
- Novotný L.: US 5173101 a 5294324.
- Novotný L.: *Electroanalysis* 8, 135 (1996).
- Novotný L.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 362, 184 (1998).
- Novotný L., Heyrovský M.: *Croat. Chem. Acta* 70, 151 (1997).
- Metrohm : *Operating Manual for a Model VA Stand*. Metrohm, Herisau 1984.
- POLARO-SENSORS: *Dokumentace k Eko-Tribo polarografu PC-ETP*, Praha 1994.
- Novotný L.: *Vodní hospodářství a ochrana ovzduší* 9, 16 (1994).
- Novotný L.: *Doktorská disertační práce*. ÚFCH J. Heyrovského AV ČR, Praha 1998.
- Dřevínek M., Herout M., Heyrovský M., Jakubetzová A., Kalvoda R., Kopanica M., Navrátil T., Německá I., Novotný F., Novotný L., Šestáková I., Yosypchuk B., Zlatušková B.: *Aktuální informační materiály k PC-ETP*. POLARO-SENSORS, Praha 2000.

**L. Novotný** (UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Universal Mercury Electrode System with a Miniaturized Pen-Type Sensor**

A unit multimode and multipurpose mercury electrode with a miniaturized pen-type sensor is described providing growing, stationary, step-by-step growing, compression and other controlled compression-expansion electrode regimes.