RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **206043**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **373271**

(51) Int.Cl.
G01N 27/30 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **01.03.2005**

(54) **Elektroda odniesienia do pomiarów elektroanalitycznych, zwłaszcza potencjometrycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.09.2006 BUP 18/06

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.06.2010 WUP 06/10

(73) Uprawniony z patentu:
LEWENSTAM ANDRZEJ, Kraków, PL
BŁAŻ TERESA, Kraków, PL
MIGDALSKI JAN, Kraków, PL
DUDA LUDOMIR, Magdalenka, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ANDRZEJ LEWENSTAM, Kraków, PL
TERESA BŁAŻ, Kraków, PL
JAN MIGDALSKI, Kraków, PL
LUDOMIR DUDA, Magdalenka, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Jerzy Woźnicki

PL 206043 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest elektroda odniesienia do pomiarów elektroanalitycznych, zwłaszcza potencjometrycznych, przeznaczona do analiz w rozpuszczalnikach amfiprotycznych, w tym do analiz materiałów biologicznych, płynów ustrojowych, wód naturalnych, wód przemysłowych, ścieków, i innych substancji o charakterze jonowym, oraz do pomiarów biomedycznych.

W pomiarach potencjometrycznych sygnał jest mierzony, jako różnica potencjałów pomiędzy elektrodą wskaźnikową, która jest czuła na substancję oznaczaną, i elektrodą odniesienia. Elektroda odniesienia używana w pomiarach elektroanalitycznych, w tym potencjometrycznych, powinna się charakteryzować stałym lub podlegającym niewielkim zmianom w czasie potencjałem, niezależnym od zmian matrycy i stężeń jonów w roztworze badanym, w szczególności stężeń jonów oznaczonych i roztworów używanych do kalibracji. W literaturze opisane są różne elektrody odniesienia, w tym klasyczne dziś elektrody, jak standardowa elektroda wodorowa, kalomelowa i chlorosrebrowa. Wśród podstawowych wad tych elektrod wymienia się konieczność użycia roztworów o wysokich stężeniach albo gazów, potrzebę periodycznej obsługi, ich nieprzydatność we współczesnych wysoce zautomatyzowanych technikach analitycznych o dużej przepustowości, trudność w ich miniaturyzacji i nieprzydatność w nanotechnologiach. W celu uniknięcia tych trudności często stosuje się różne rozwiązania wspomagające. Jednym z nich jest użycie mostka elektrolitycznego zawierającego wyciekające sole a realizowanego na przykład przez porowate spieki ceramiczne, albo pomiar w reżimie otwartego kontaktu roztworów i przepływu soli między nimi. Oba rozwiązania są źródłem dodatkowego, pasożytniczego i trudnego do oszacowania efektu, znanego, jako potencjał dyfuzyjny, powstającego wskutek wycieku soli, który musi być kompensowany. Drugie rozwiązanie wymaga nadto dodatkowych rozwiązań wymuszających przepływ, na przykład dodatkowej pompy perystaltycznej. Innym rozwiązaniem jest rozproszenie soli (elektrolitów) mostka w warstwie je podtrzymującej wytworzonej z użyciem polimeru o właściwości izolatora, to jest polimeru nieprzewodzącego. [T.Sokalski, M.Maj-Żurawska, A.Hulanicki, A.Lewenstam, Electroanalysis, 1999,9,632-636; „Optimization of a reference electrode with constrained liquid junction for the measurements of ions"].

Podobne rozwiązania przedstawione zostały także w opisach patentowych US 4908117 oraz US 2002065332, które dotyczą modyfikacji konstrukcji elektrody chlorosrebrowej. Warunkiem utrzymania stałej wartości potencjału takich elektrod jest stałe stężenie jonów chlorkowych w warstwie kontaktującej się z podłożem Ag/AgCl i stabilizujący potencjał wyciek soli z tej warstwy do roztworu badanego, realizowany przez ograniczony wypływ soli o bliskiej ruchliwości kationu i anionu (na przykład KCl) zapewniający zrównoważony udział kationu i anionu soli w tworzeniu potencjału elektrody odniesienia (układ klucza elektrolitycznego). Autorzy obydwu patentów stosują tradycyjny układ klucza elektrolitycznego zapewniając wyciek oraz jego ograniczenie przez rozproszenie elektrolitów (sole chlorkowe) w wyselekcjonowanych porowatych polimerach nieprzewodzących. Przedstawione w tych opisach stałe membrany funkcjonują prawidłowo tylko po naniesieniu ich na podłoże srebra pokryte chlorkiem srebra.

Jeszcze innym rozwiązaniem jest dodatek do roztworu badanego jonów, które współdziałają z elementem potencjałotwórczym elektrody odniesienia, nie zaburzając sygnału elektrody wskaźnikowej, znane, jako elektroda pseudoreferencyjna. [D.Diamond, E.McEnroe, A.Lewenstam, Electroanalysis, 1994,6,962-971; „Evaluation of a new reference electrode junction materiał for ISEs"].

W układach pomiarowych stosowane są elektrody jonoselektywne (ISE) z warstwą aktywną wytworzoną z życiem stałych membran krystalicznych, membran z tworzyw sztucznych, innego materiału wzbogaconego rozproszonym w nim układem chemicznym dobranym pod kątem zwiększenia selektywności i zakresu stosowalności elektrody lub polimeru przewodzącego (PP). Warstwy te mogą być osadzone na podłożu przewodzącym elektronowo, w tym na podłożu z węgla szklistego, szkła przewodzącego, polimeru przewodzącego lub podłoża metalicznego.

Wiadome jest, że polimery przewodzące zawierające skoniugowane układy wiązań podwójnych, takie jak polianilina, polipirol, politiofen czy ich pochodne, wykazują mieszane przewodnictwo elektronowo-jonowe, które może być modyfikowane przez domieszkowanie przeciwjonami. W zależności od rodzaju zastosowanego przeciwjonu, filmy skoniugowanego polimeru przewodzącego mogą wykazywać czułość na stężenie jonów (kationów lub anionów) obecnych w roztworze, z którym się kontaktują.

Wiadome jest też, że w roztworach amfiprotycznych, takich jak woda, określone pary kwas-zasada stabilizują stężenie jonów wodorowych, wytwarzając bufor pH. Niektóre spośród buforów pH

mogą mieć dodatkowo wywołane właściwości umożliwiające ich efektywne zastosowania w przypadku wieloskładnikowych analiz, polegające na tym, że nie wiążą jonów obecnych w próbkach biologicznych i nie wchodzą w reakcje uboczne z niektórymi składnikami matrycy, na przykład nie reagują z gazami. Takie właściwości mają bufory biologiczne.

Celem wynalazku jest wytworzenie materiału, będącego warstwą elektroaktywną elektrody odniesienia, działającego bez wycieku soli, który zachowuje się jak silny bufor pH, a zatem jest nieczuły na zmiany pH w zakresie buforowania i w konsekwencji nie zmienia swego potencjału w kontakcie z analizowanymi roztworami.

Elektroda odniesienia do pomiarów elektroanalitycznych, zwłaszcza potencjometrycznych, według wynalazku charakteryzuje się tym, że ma stałą elektroaktywną warstwę przewodzącą utworzoną przez polimer przewodzący i/lub warstwę włókien węglowych, w której rozproszone są cząsteczki związków posiadające grupy sulfonowe i grupy konstytutywne buforów pH zawierających grupy sulfonowe, zwłaszcza buforów biologicznych takich jak: kwas 2-morfolinoetanosulfonowy, kwas 3-morfolinopropanosulfonowy, kwas piperazyno-1,4-bis(2-etanosulfonowy), kwas 2-[4-(2-hydroksyetylo)-1-piperazynylo]-etanosulfonowy, kwas N-[tris(hydroksymetylo)metyl]-2-aminoetanosulfonowy, kwas 1-hydroksy-4-sulfobenzoesowy.

Korzystnym jest, jeżeli polimer przewodzący tworzący elektroaktywną warstwę przewodzącą jest polipirolem albo pochodną polipirolu, politiofenem albo pochodną politiofenu, polianiliną albo pochodną polianiliny, lub mieszaniną tych polimerów z innymi związkami elektroprzewodzącymi, przy czym cząsteczki związków posiadające grupy konstytutywne buforów pH rozproszone są w fazie polimeru przewodzącego.

Korzystnym jest także, jeżeli warstwę przewodzącą stanowi modyfikowany szkielet włókien węglowych, przy czym cząsteczki związków posiadające grupy konstytutywne buforów pH są związane ze szkieletem węglowym warstwy przewodzącej.

W korzystnym wykonaniu elektrody warstwa przewodząca ma grubość w zakresie 0,4 - 30 mikrometrów, jest osadzona jest na stałym podłożu przewodzącym, a ponadto jest stabilizowana przez kondycjonowanie w roztworach związków posiadających te same grupy konstytutywne buforów pH.

Przedstawione rozwiązanie realizuje nową koncepcję konstrukcji elektrody odniesienia, która odróżnia się od znanych rozwiązań brakiem układu klucza elektrolitycznego, zaś warstwy elektroaktywne będące istotą rozwiązania same z siebie stanowią układy odniesienia i funkcjonują prawidłowo po naniesieniu ich na dowolne podłoże przewodzące, wykonane na przykład z węgla szklistego, złota czy platyny.

Elektroda według wynalazku posiada stałą elektroaktywną warstwę przewodzącą (na tyle, aby możliwa była jej współpraca z jonometrami), która może być wytworzona elektrochemicznie na podłożu przewodzącym elektrody przez elektropolimeryzację z roztworu zawierającego monomer polimeru i modyfikatory wzięte w odpowiednich stężeniach, będące buforami pH, zwłaszcza buforami biologicznymi, albo warstwę przewodzącą wytworzoną chemicznie przez rozpuszczenie polimeru i modyfikatorów w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku, po jego krokowym odparowaniu z podłoża. Bufory te modyfikują fazę polimeru wskutek powstawania wiązania elektrostatycznego z naładowanymi przeciwnie do rdzenia polimeru grupami aktywnymi, wskutek wytwarzania wiązania kowalencyjnego z odpowiednio zmodyfikowanym fragmentem rdzenia polimeru przewodzącego lub mechanicznego rozproszenia w fazie polimeru. Elektroaktywna warstwa przewodząca może być otrzymana w postaci filmu z roztworów wodnych albo niewodnych zawierających monomer, dimer albo n-mer polimeru z grupy polipirolu i jego pochodnych, politifoenu i jego pochodnych, polianiliny i jej pochodnych oraz ich mieszanin użytecznych ze względu na cel wynalazku. W przypadku osadzania filmu w drodze elektropolimeryzacji stosuje się odpowiednie parametry prądu i potencjału, w tym osadzanie przy stałym (kontrolowanym) potencjale, lub przy stałym prądzie, lub przez stosowanie kontrolowanego potencjału lub prądu, zmieniającego się cyklicznie w czasie. W ten sposób uzyskuje się na podłożu filmy o kontrolowanej grubości. Zgodnie z prezentowanym tu wynalazkiem film o grubości 0,4-30 mikrometrów jest optymalny. W celu wzmocnienia właściwości buforowania pH film poddaje się kondycjonowaniu w buforze o odpowiednich właściwościach. Maksymalne zahamowanie czułości na zmiany pH uzyskuje się przez kondycjonowanie w roztworze zawierającym te same grupy konstytutywne w buforze i w warstwie elektroaktywnej.

Elektroaktywna warstwa przewodząca może być wykonana na bazie trwale modyfikowanych włókien węglowych, przy czym cząsteczki związków posiadające grupy konstytutywne buforów pH winny być związane z tą warstwą bądź inkorporowane w tę warstwę. Modyfikowanie grafitu, włókien węglowych lub tkaniny włókien polega na utlenieniu w silnym ciekłym lub gazowym utleniaczu na

przykład stężonym kwasie azotowym lub ozonie i powstaniu różnorodnych grup tlenowych pełniących rolę kwasowych lub zasadowych grup funkcyjnych (na przykład: grupy karboksylowe, hydroksylowe fenolowe, karbonylowe, chinonowe lub laktonowe). Tlenowe grupy funkcyjne mogą mieć charakter zasadowy lub kwasowy. Grupy te posiadają zdolność do wymiany i adsorbowania jonów o charakterze anionowym lub kationowym, mogą również tworzyć połączenia donorowo-akceptorowe, w tym z cząsteczkami związków posiadających grupy konstytutywne buforów pH. Elektrody w tym wykonaniu mogą być przydatne w specjalistycznych zastosowaniach.

W czasie pomiaru z zastosowaniem elektrody odniesienia według wynalazku, mogą być użyte roztwory amfiprotyczne zawierające jony będące przedmiotem oznaczeń, roztwory o pH w zakresie determinowanym właściwościami chemicznymi filmu i jego właściwościami buforowania, podobnie jak w przypadku buforów pH w roztworach wodnych. Nie jest jednak wymagane buforowanie pH roztworów badanych.

Pomiar z elektrodą odniesienia będącą przedmiotem wynalazku ma szereg zalet w porównaniu ze stosowanymi obecnie rozwiązaniami: elektroda działa zarówno w środowiskach wodnych jak i rozpuszczalnikach niewodnych, jest bezobsługowa i może być przechowywana „na sucho", charakteryzuje się dobrą trwałością i długim czasem poprawnego działania, daje się miniaturyzować i jest procesowalna, to znaczy pozwala na nadanie pożądanego kształtu powierzchni aktywnej. Ponadto nie wymaga stosowania w układzie pomiarowym mostka elektrolitycznego.

Używane w dalszej części opisu nazwy handlowe buforów biologicznych MES, MOPS, PIPES, HEPES, TES, SSA są zdefiniowane następująco:

MES: $C_6H_{13}NO_4S$ 2-Morpholineoethanesulfonic acid; kwas 2-morfolinoetanosulfonowy.

MOPS: $C_7H_{15}NO_4S$ 3-[N-morphoplino]propanesulfonic acid; kwas 3-Morfolinopropanosulfonowy.

PIPES: $C_8H_{18}N_2O_6S_2$ Piperazine-1,4-bis[2-ethanesulfonic]acid; kwas piperazyno-1,4-bis(2-etanosulfonowy).

HEPES: $C_8H_{18}N_2O_4S$ 2-[4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl]-ethanesulfonic acid; kwas 2-[4-(2-hydroksyetylo)-1-piperazynylo]etanosulfonowy.

TES $C_6H_{15}NO_6S$ N-[Tris(hydroxymethyl)methyl]-2-aminoethanesulfonic acid; kwas N-[tris(hydroksymetylo)metyl]-2-aminoetanosulfonowy.

SSA: $C_7H_6O_6S \cdot H_2O$ 1-Hydroxy-4-sulfobenzoic acid; kwas 1-hydroksy-4-sulfobenzoesowy.

Ponadto używane są następujące skróty innych związków chemicznych:

EDOT: 3,4-ethylenedioxythiophene; 3,4 etylenodioksytiofen, monomer.

PEDOT: polimer uzyskany poprzez polimeryzację EDOT.

PPy lub PMPy: polipirol lub poli(1-metylopirol) uzyskany przez polimeryzację merów odpowiednich związków.

Dla uproszczenia, jednostkę mol dm^{-3} zastąpiono w dalszym tekście przez M.

Elektroda według wynalazku jest przedstawiona bliżej w przykładzie wykonania i zastosowania objaśnionym na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia elektrodę odniesienia w kształcie pręta z naniesioną czołowo warstwą elektroaktywną, w przekroju osiowym,

fig. 2a przedstawia krzywą kalibracji filmu PEDOT-SSA w zakresie pH 3 - 6,

fig. 2b przedstawia krzywą kalibracji filmu PEDOT-SSA w zakresie pH 6 - 10,

fig. 3a przedstawia krzywą kalibracji filmów PEDOT-MES w zakresie pH 5,6 - 6,5,

fig. 3b przedstawia kalibrację odwrotną filmu PEDOT-MES w zakresie pH 6,5 - 5,6,

fig. 4a przedstawia krzywą kalibracji filmu MPPy-MOPS w zakresie pH 6,70 - 7,55,

fig. 4b przedstawia kalibracja odwrotną filmu MPPy-MOPS w zakresie pH 7,55 - 6,70,

fig. 5 ilustruje braku czułości filmów PEDOT-SSA przygotowanych do pracy w zakresie pH 6 - 10 na zmiany pH i na zmiany stężenia rozpuszczonego w roztworze tlenu,

fig. 6 przedstawia zmiany potencjału filmów PEDOT-SSA i PEDOT-MES w trakcie miareczkowania mieszaniny HCl+NaCl o pH = 5,7 za pomocą rozcieńczonego NaOH,

fig. 7 przedstawia porównawczo wybrane krzywe miareczkowania siarczanów jonami Pb(II) w środowisku wodno-metanolowym.

Przedstawiona na fig. 1 przykładowa elektroda odniesienia składa się ze stałej elektroaktywnej warstwy przewodzącej 1 osadzonej na podłożu przewodzącym w postaci pręta 2 umieszczonego w osłonie bocznej z tworzywa sztucznego 3. Osadzona na podłożu przewodzącym warstwa przewodząca 1 stanowi film referencyjny o grubości od 0,4 do 30 mikrometrów. Pole przekroju pręta 2 wynosi od 0,03 - 0,07 cm^2.

W celu wykonania elektrody odniesienia z warstwą przewodzącą stanowiącą polimer przewodzący, pręt 2, wykonany ze złota (Au) lub węgla szklistego (GC), po oczyszczeniu i przemyciu wodą został umieszczony w roztworze, z którego prowadzono elektropolimeryzację, jako dyskowa elektroda pracująca w układzie z elektrodą pomocniczą Pt o powierzchni ok. 2 cm^2 oraz elektrodą odniesienia Ag/AgCl/3M KCl. Elektrodę odniesienia dołączono za pośrednictwem klucza wypełnionego 0,1 - 1M roztworem kwasu 1-hydroksy-4-sulfobenzoesowego.

Do przygotowania roztworów, z których przeprowadzano elektropolimeryzację, wykorzystano bufory biologiczne MES, MOPS, PIPES, HEPES, TES, SSA i wybrane monomery polimerów przewodzących. Roztwór wysycano argonem i utrzymywano przepływ argonu nad roztworem także w trakcie nanoszenia filmu. Film był nakładany z roztworu na podłoże elektrody poprzez cyklowanie potencjału z szybkością 20 mV/s lub potencjostatycznie.

Po zakończeniu procesu nanoszenia, wyjęty z roztworu i dokładnie spłukaniu wodą film pozostawiono do wyschnięcia. W celu wzmocnienia właściwości buforowania pH film tworzący warstwę aktywną elektrody odniesienia był stabilizowany poprzez kondycjonowaniu w buforze posiadających te same grupy konstytutywne pH.

Warunki nanoszenia poszczególnych filmów referencyjnych były następujące:

P r z y k ł a d 1

Film PEDOT-SSA był nanoszony z roztworu zawierającego 0,01M EDOT i 3M lub 0,1M kwas 1-hydroksy-4-sulfobenzoesowego (SSA) poprzez cyklowanie potencjału w zakresie od 500 do 850 - 900 mV, tak aby gęstość prądu w ostatnim, 20 cyklu była zawarta w przedziale 1,1 -1,7 mA/cm^2.

P r z y k ł a d 2

Film PEDOT-MES był nanoszony potencjostatycznie z roztworu zawierającego 0,01M EDOT i 0,4M lub 1,33M MES. Proces nanoszenia prowadzono przy stałym potencjale +1050 mV przez okres 800 - 1600 sekund.

P r z y k ł a d 3

Film PEDOT-PIPES był nanoszony potencjostatycznie z roztworu zawierającego 0,01M EDOT i PIPES (roztwór nasycony, około 0,005M). Proces nanoszenia prowadzono przy stałym potencjale +1050 mV przez okres 600 - 1200 sekund.

P r z y k ł a d 4

Film PMPy-MES był nanoszony potencjostatycznie z roztworu zawierającego 0,1M MPy i 0,4M lub 1,33M MES. Proces nanoszenia prowadzono przy stałym potencjale +750mV przez okres 800 - 1600 sekund.

P r z y k ł a d 5

Film PMPy-MOPS był nanoszony potencjostatycznie z roztworu zawierającego 0,1M MPy i 0,8M MOPS. Proces nanoszenia prowadzono przy stałym potencjale +950 mV przez okres 800 - 1600 sekund.

P r z y k ł a d 6

Film PMPy-PIPES, był nanoszony potencjostatycznie z nasyconego roztworu PIPES (około 0,005 M) i 0,1 M MPy. Proces nanoszenia prowadzono przy stałym potencjale +900 mV przez okres 600 - 1200 sekund.

W analogicznych warunkach nanoszono i przygotowywano do pomiarów filmy zawierające inne bufory biologiczne. Właściwości elektrochemiczne tak wytworzonych elektrod odniesienia były porównywalne (stabilność potencjału vs pH, wpływ redox, czas życia). Pomiędzy pomiarami elektrody były zanurzone w odpowiednim buforze pH. Podczas 8 miesięcy użytkowania nie stwierdzono pogorszenia ich funkcjonalności.

Niektóre charakterystyki i aspekty praktycznego wykorzystania wybranych elektrod odniesienia w pomiarach elektroanalitycznych, w tym w miareczkowych oznaczeniach siarczanów w środowisku wodno-metanolowym przedstawione są poniżej.

Na fig. 2a i 2b pokazane są przykładowe krzywe kalibracji w uniwersalnych buforach pH dla filmów PEDOT-SSA, przygotowanego do pracy w zakresie pH 3 - 6 (fig. 2a), lub w zakresie pH 6 -10 (fig. 2b). Potwierdzają one zredukowaną czułość pH filmów. Dla porównania pokazano zmiany potencjału elektrody szklanej.

Przedstawione na fig. 3a i 3b przykładowe krzywe kalibracji w uniwersalnych buforach pH dla filmów PEDOT-MES, także potwierdzają zredukowaną czułość pH w zakresie buforowani MES. Fig. 3a przedstawia krzywą kalibracji w zakresie pH 5,6 - 6,5, natomiast fig. 3b kalibrację odwrotną w zakresie pH 6,5 - 5,6. Dla porównania pokazano zmiany potencjału elektrody szklanej.

Przykładowe krzywe kalibracji filmów MPPy-MOPS w buforach pH, wykonane w zakresie buforowania MOPS, także potwierdzają zredukowaną czułość pH filmów. Fig. 4a przedstawia krzywą kalibracji w zakresie pH 6,70-7,55, natomiast fig. 4b kalibrację odwrotną w zakresie pH 7,55 - 6,70. Dla porównania pokazano zmiany potencjału elektrody szklanej.

Fig. 5 ilustruje zredukowaną czułość filmów PEDOT-SSA przygotowanych do pracy w zakresie pH 6-10 na zmiany pH i na zmiany stężenia rozpuszczonego w roztworze tlenu. Dla porównania pokazano zmiany potencjału elektrody szklanej i platynowej elektrody redoks. W miejscach wskazanych strzałkami rozpoczynano wysycanie badanych roztworów argonem. Filmy te podczas pomiarów charakteryzowały się bardzo dobrą stabilnością potencjału zarówno przy zmianach pH jak i stężenia rozpuszczonego w roztworze tlenu. Na fig. 6 pokazane są zmiany potencjału filmów PEDOT-SSA i PEDOT-MES w trakcie miareczkowania mieszaniny HCl + NaCl o początkowym pH = 5,7 za pomocą NaOH. Dla porównania pokazano zmiany potencjału elektrody szklanej. Zakres zmian pH obejmuje zakres buforowania MES, nie obejmuje natomiast zakresu buforowania SSA.

Na fig. 7 przedstawione są krzywe miareczkowania siarczanów jonami Pb(II) w środowisku wodno-metanolowym zarejestrowane, gdy stosowano:

a) komercyjną jonoselektywną elektrodę ołowiową z membraną krystaliczną i film referencyjny PEDOT-SSA (krzywa Pb-ISE wobec filmu PEDOT-SSA)

b) film PPy-Calcon uczulony na jony Pb(II) i konwencjonalną elektrodę odniesienia Ag/AgCl/3MKCl z podwójnym kluczem (krzywa PPy-Calcon-Pb wobec Ag/AgCl)

c) film PPy-Calcon uczulony na jony Pb(II) i film referencyjny PEDOT-SSA (krzywa PPy-Calcon-Pb wobec filmu PEDOT-SSA.

W innym wykonaniu elektrody odniesienia elektroaktywną warstwę przewodzącą 1 stanowi modyfikowany szkielet włókien węglowych. W celu przygotowania warstwy przewodzącej zawierającej związane z matrycą węglową cząsteczki związków posiadających grupy konstytutywne buforów pH, modyfikowane włókna węglowe były mielone, mieszane z odpowiednim związkiem posiadającym grupy konstytutywne buforów pH i delikatnie ogrzewane pod zwiększonym ciśnieniem. Otrzymany po tym etapie proszek wprowadzany był do roztworu polichlorku winylu (PCV) w odpowiednim rozpuszczalniku (na przykład w tetrahydrofuranie THF) lub do innego lepiszcza, a otrzymaną zawiesinę nanoszono na podłoże przewodzące wykonane z pręta 2 i pozostawiano do całkowitego odparowania rozpuszczalnika. W celu wzmocnienia właściwości buforowania pH film tworzący warstwę aktywną elektrody odniesienia był stabilizowany poprzez kondycjonowaniu w buforze posiadających te same grupy konstytutywne pH.

Elektroda odniesienia wykonana zgodnie z wynalazkiem może być stosowana do analiz i pomiarów w różnych metodach elektroanalitycznych, w tym w potencjometrii, w środowiskach amfiprotycznych (rozpuszczalnikach, parach, gazach, ciałach stałych), w zakresie buforowania wynikającego z właściwości warstwy elektroaktywnej. Jest szczególnie przydatna w potencjometrii bezpośredniej i miareczkowaniu potencjometrycznym, zwłaszcza w układzie pomiarowym ze wszelkimi elektrodami jonoselektywnymi. Może być także stosowana w układzie z klasycznymi elektrodami pomiarowymi, a także w układzie z kilkoma takimi samymi elektrodami odniesienia.

Elektroda odniesienia, wykonana zgodnie z wynalazkiem, zachowuje się w roztworach jak bufor pH. Wraz ze wzrostem ilości modyfikatora i grup aktywnych w polimerze przewodzącym zmniejsza się czułość elektrody na zmiany pH w zakresie wynikającym z właściwości buforujących tych grup. Zmniejszenie dokładności pomiaru możne wystąpić w przypadku wpływu redox oraz w skrajnych zakresach buforowania. Elektroda według wynalazku nadaje się do wykonywania analiz materiałów biologicznych, płynów ustrojowych (krew, mocz), wód naturalnych, wód przemysłowych, ścieków, i innych substancji o charakterze jonowym. Zespoły takich elektrod mogą być stosowana także do pomiarów różnic potencjału w badaniach biomedycznych, elektrokardiografii, encefalografii, i w podobnych zastosowaniach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektroda odniesienia do pomiarów elektroanalitycznych, zwłaszcza potencjometrycznych, **znamienna tym**, że ma stałą elektroaktywną warstwę przewodzącą (1) utworzoną przez polimer przewodzący i/lub warstwę włókien węglowych, w której rozproszone są cząsteczki związków posiadające grupy sulfonowe i grupy konstytutywne buforów pH zawierających grupy sulfonowe, zwłaszcza buforów

biologicznych takich jak: kwas 2-morfolinoetanosulfonowy, kwas 3-morfolinopropanosulfonowy, kwas piperazyno-1,4-bis(2-etanosulfonowy), kwas 2-[4-(2-hydroksyetylo)-1-piperazynylo]etanosulfonowy, kwas N-[tris(hydroksymetylo)metyl]-2-aminoetanosulfonowy, kwas 1-hydroksy-4-sulfobenzoesowy.

2. Elektroda według zastrz. 1, **znamienna tym**, że polimer przewodzący tworzący elektroaktywną warstwę przewodzącą (1) jest polipirolem albo pochodną polipirolu, politiofenem albo pochodną politiofenu, polianiliną albo pochodną polianiliny, lub mieszaniną tych polimerów z innymi związkami elektroprzewodzącymi, przy czym cząsteczki związków posiadające grupy konstytutywne buforów pH rozproszone są w fazie polimeru przewodzącego.

3. Elektroda według zastrzeżenia 6, **znamienna tym**, że warstwę przewodzącą (1) stanowi modyfikowany szkielet włókien węglowych, przy czym cząsteczki związków posiadające grupy konstytutywne buforów pH są związane ze szkieletem węglowym warstwy przewodzącej.

4. Elektroda według zastrz. 1, **znamienna tym**, że warstwa przewodząca (1) ma grubość w zakresie 0,4 - 30 mikrometrów.

5. Elektroda według zastrz. 1, **znamienna tym**, że warstwa przewodząca (1) jest osadzona na stałym podłożu przewodzącym.

6. Elektroda według zastrz. 1, **znamienna tym**, że warstwa przewodząca (1) jest stabilizowana przez kondycjonowanie w roztworach związków posiadających te same grupy konstytutywne buforów pH.

Rysunki

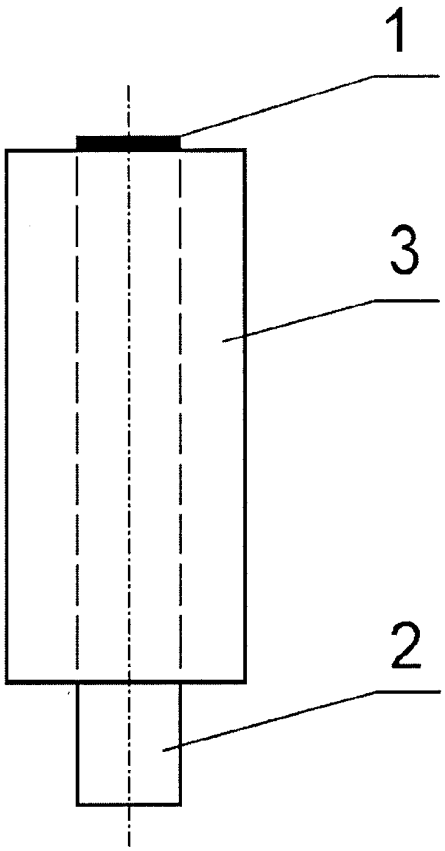

Fig. 1

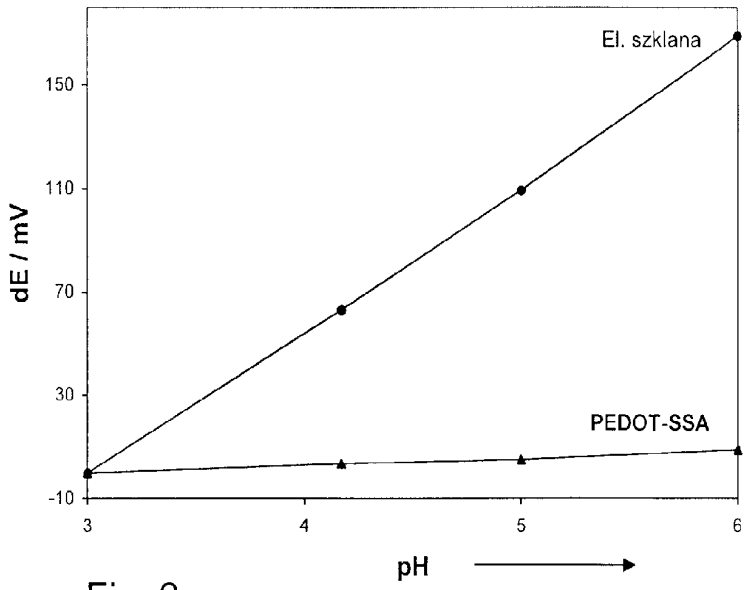
El. szklana
PEDOT-SSA
dE / mV
150
110
70
30
-10
3
4
5
6
pH

Fig. 2a

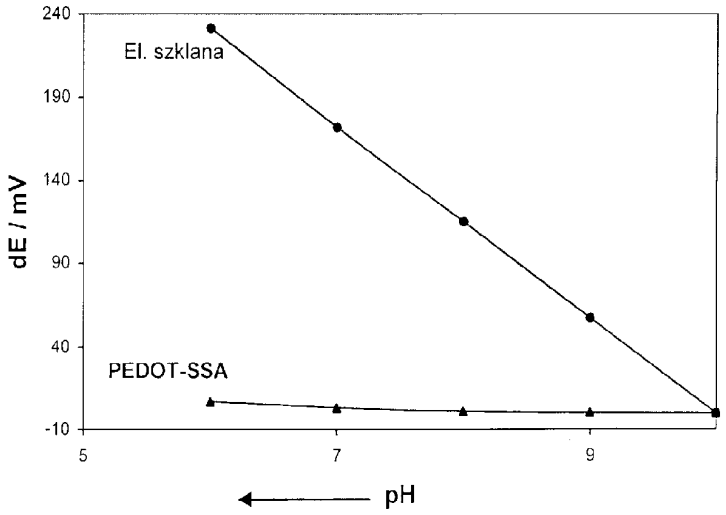
El. szklana
PEDOT-SSA
dE / mV
240
190
140
90
40
-10
5
7
9
pH

Fig. 2b

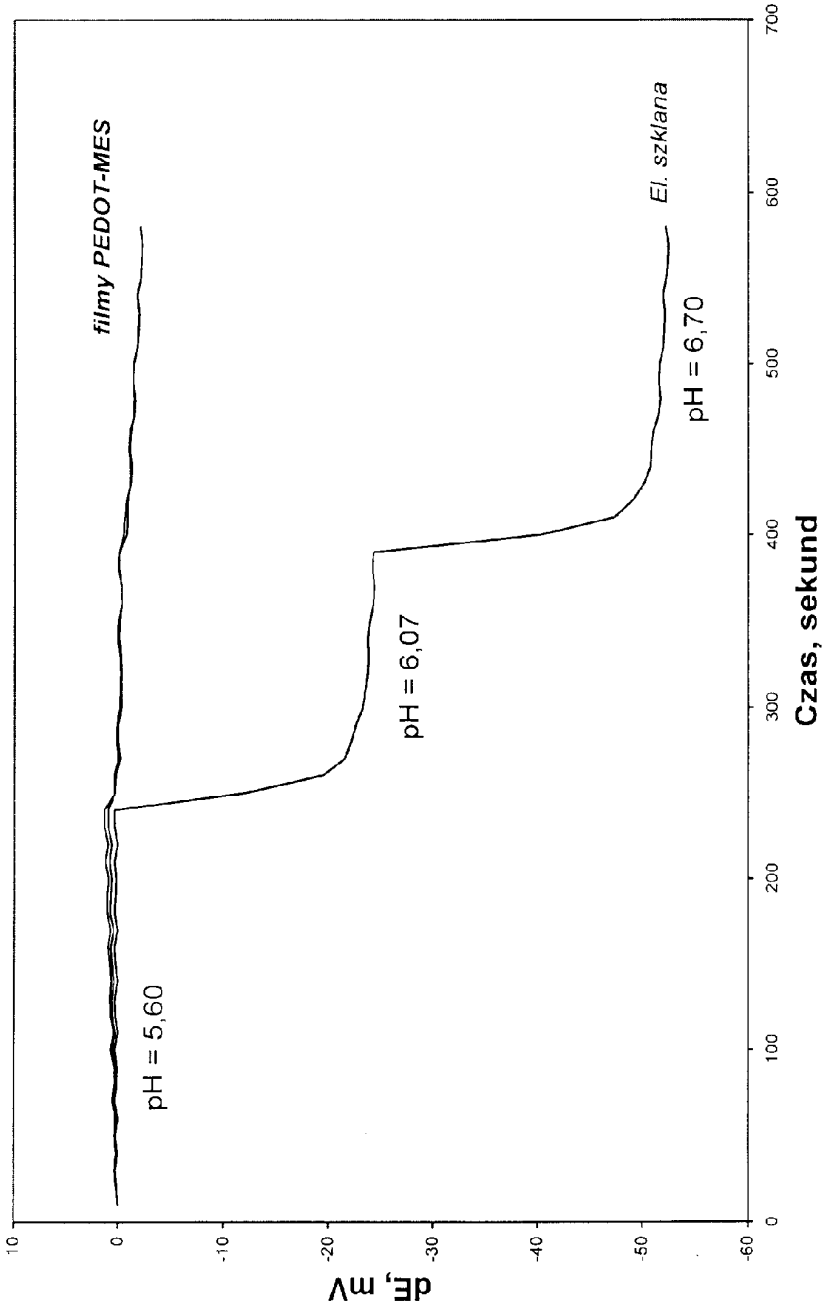
filmy PEDOT-MES
pH = 5,60
pH = 6,07
pH = 6,70
El. szklana
dE, mV
Czas, sekund
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
0
100
200
300
400
500
600
700

Fig. 3a

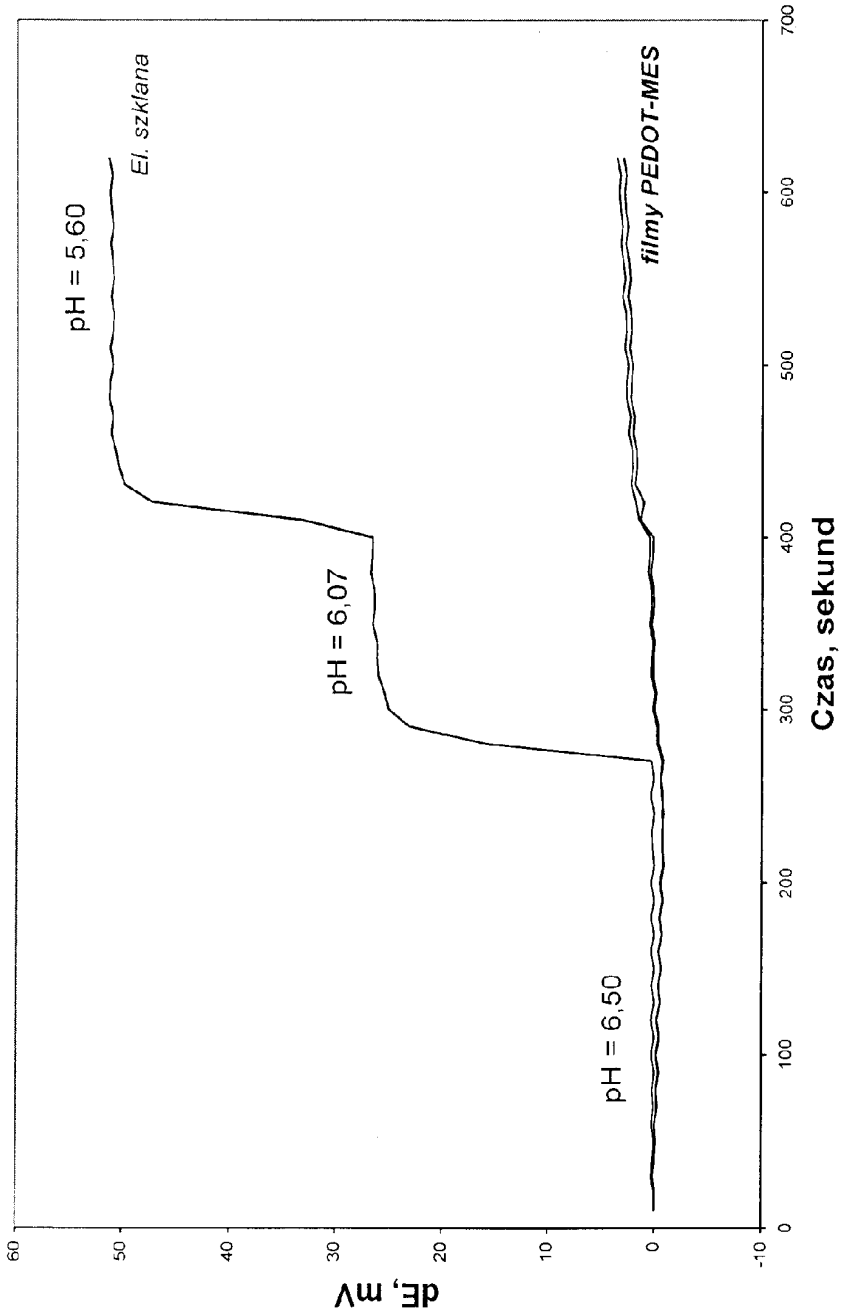
dE, mV
60
50
40
30
20
10
0
-10
0
100
200
300
400
500
600
700
Czas, sekund
pH = 5,60
El. szklana
pH = 6,07
pH = 6,50
filmy PEDOT-MES

Fig. 3b

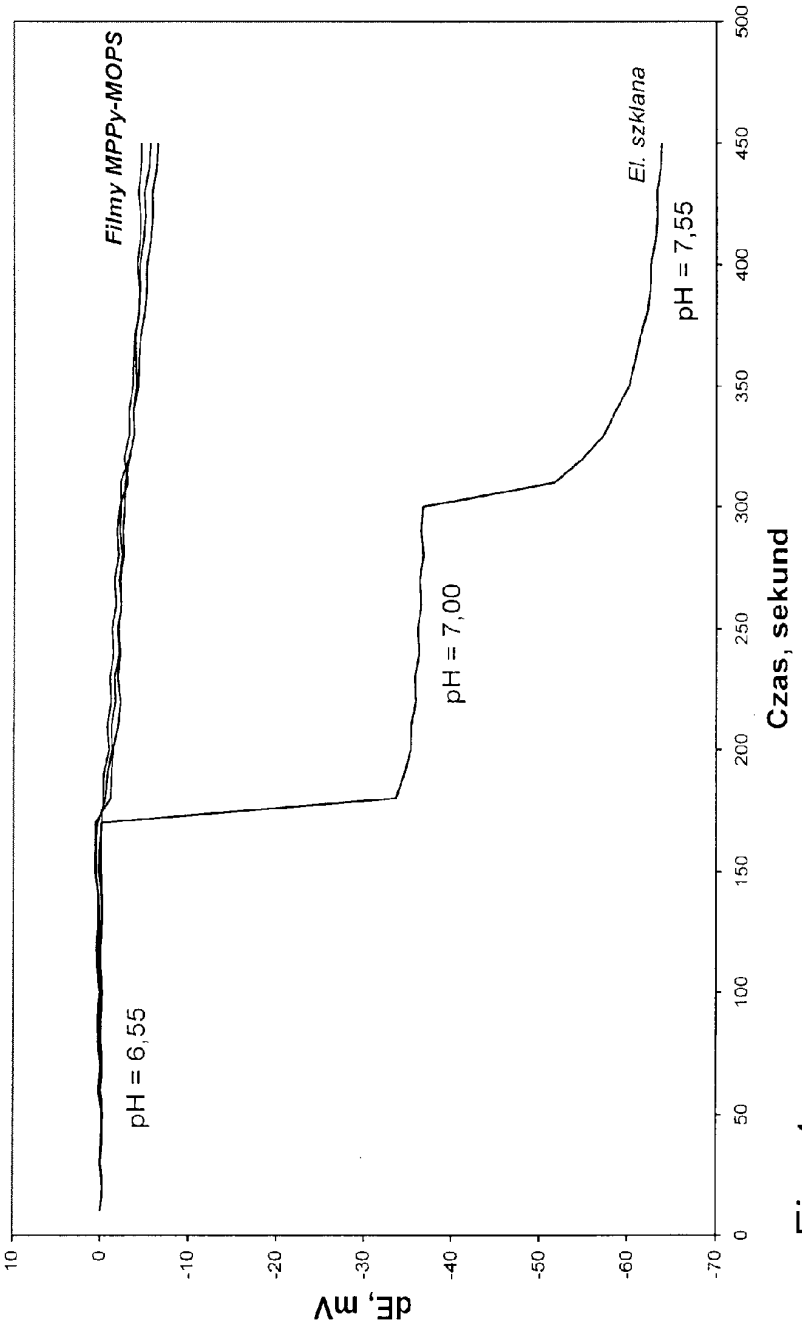
Filmy MPPy-MOPS
pH = 6,55
pH = 7,00
El. szklana
pH = 7,55
dE, mV
Czas, sekund
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500

Fig. 4a

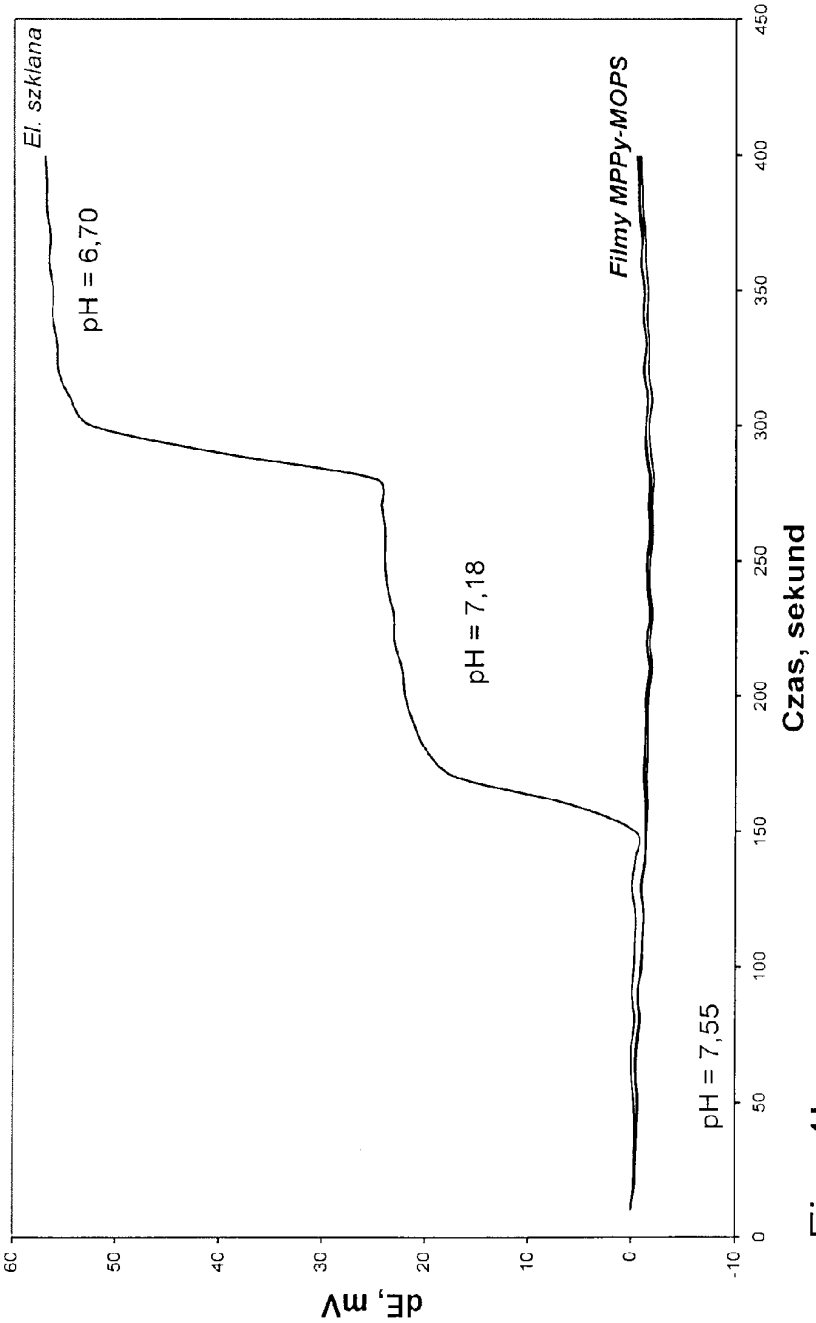
El. szklana
pH = 6,70
pH = 7,18
pH = 7,55
Filmy MPPy-MOPS
dE, mV
Czas, sekund
60
50
40
30
20
10
0
-10
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450

Fig. 4b

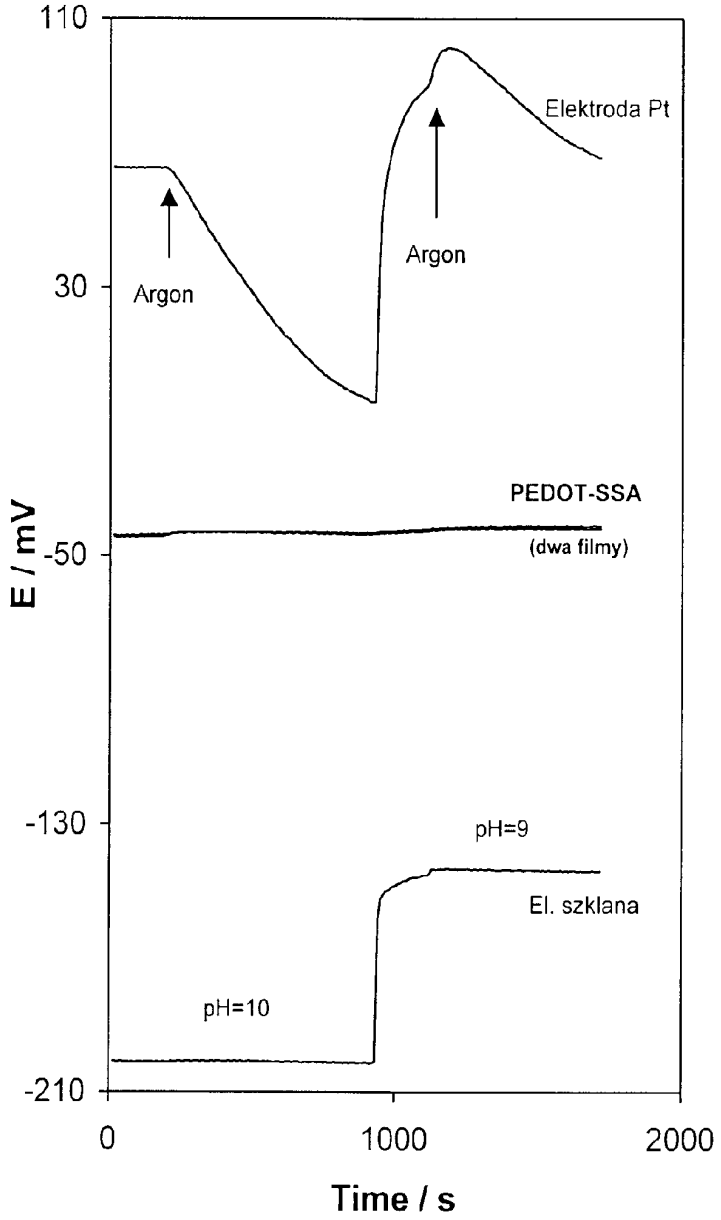
110
30
-50
-130
-210
E / mV
0
1000
2000
Time / s
Elektroda Pt
Argon
Argon
PEDOT-SSA
(dwa filmy)
pH=9
El. szklana
pH=10

Fig. 5

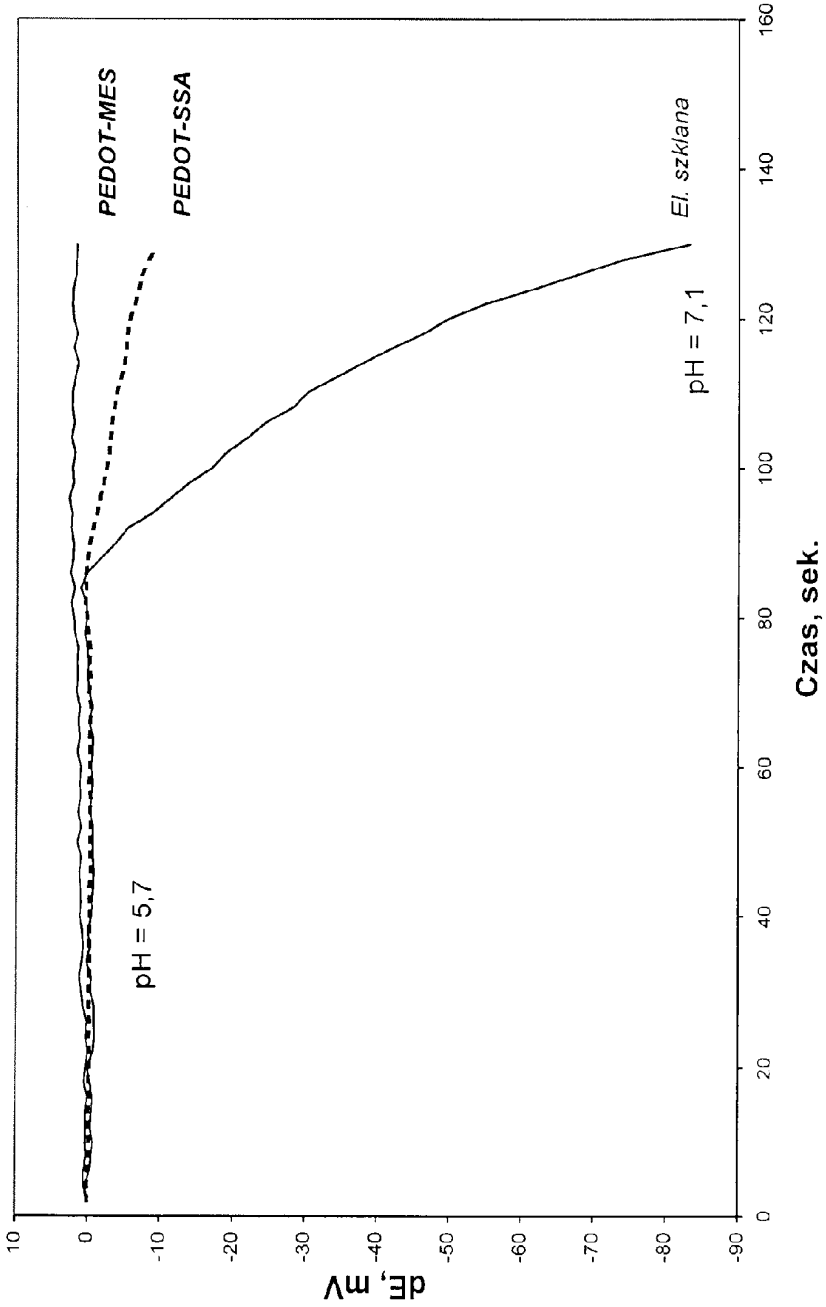
PEDOT-MES
PEDOT-SSA
El. szklana
pH = 5,7
pH = 7,1
dE, mV
Czas, sek.
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
0
20
40
60
80
100
120
140
160

Fig. 6

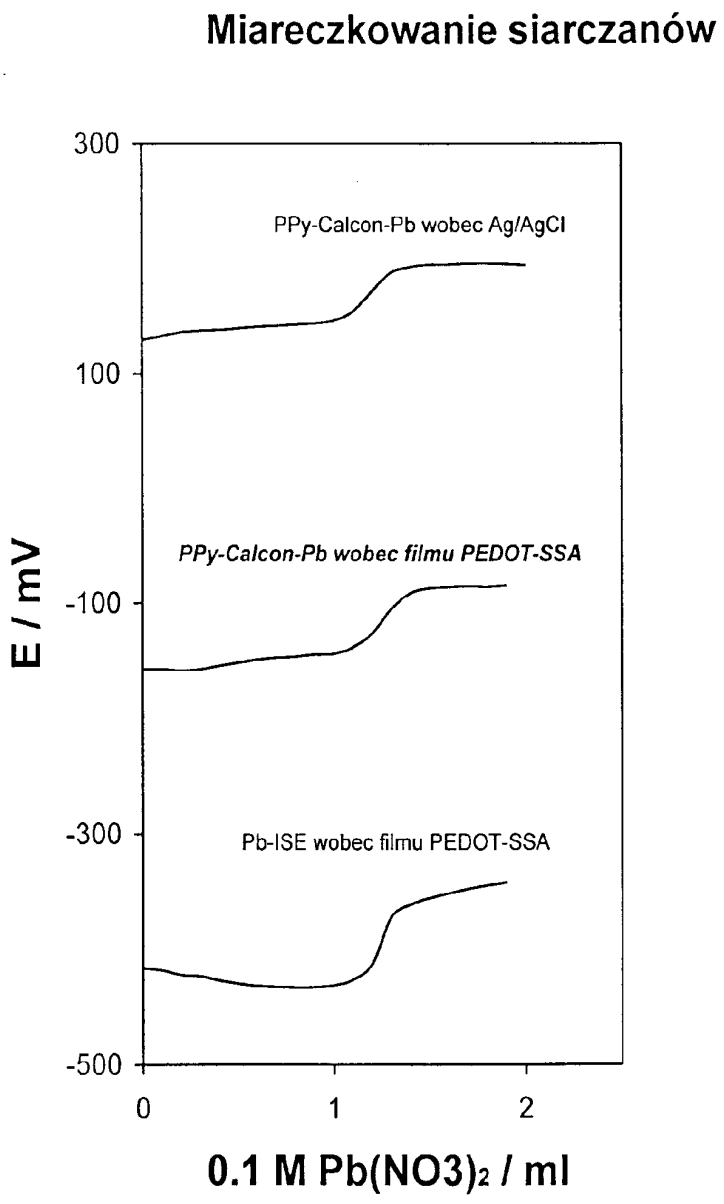
Miareczkowanie siarczanów
300
100
-100
-300
-500
E / mV
PPy-Calcon-Pb wobec Ag/AgCl
PPy-Calcon-Pb wobec filmu PEDOT-SSA
Pb-ISE wobec filmu PEDOT-SSA
0
1
2
0.1 M Pb(NO3)2 / ml

Fig. 7

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 4,00 zł.