RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **222675**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **404985**

(51) Int.Cl.
G01N 27/403 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **05.08.2013**

(54) **Wieloelektrodowe ogniwo do pomiarów potencjometrycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
16.02.2015 BUP 04/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.08.2016 WUP 08/16

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
BOGUSŁAW BAŚ, Kraków, PL
BEATA PACZOSA-BATOR, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Elżbieta Postołek

PL 222675 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest wieloelektrodowe ogniwo do pomiarów potencjometrycznych, stosowane w analizie klinicznej, badaniach biochemicznych, ochronie i monitoringu środowiska oraz zautomatyzowanych systemach pomiarowych.

W analizie potencjometrycznej wykorzystuje się elektrody wskaźnikowe selektywnie reagujące siłą elektromotoryczną na obecność w próbce jonu potencjałotwórczego. Wartość potencjału elektrody wskaźnikowej dostarcza informacji o stężeniu analitu w próbce. W ogniwach potencjometrycznych wynikiem jest sygnał ustalany jako różnica potencjału elektrody wskaźnikowej i elektrody referencyjnej, charakteryzującej się potencjałem stałym lub podlegającym niewielkim zmianom.

Znane są elektrody wskaźnikowe stałego kontaktu, w których membrana selektywna nakładana jest bezpośrednio na dobrze przewodzące podłoże metaliczne lub węglowe. Specyficzna warstwa pośrednia o mieszanym, jonowo-elektronowym przewodnictwie, skutecznie ogranicza dryft i oscylację potencjału. Jedna z tego rodzaju elektrod przedstawiona w polskim opisie patentowym PL 199238 zawiera płytkę dielektryka pokrytą obustronnie miedzią. Po stronie aktywnej na warstwę miedzi nałożone są kolejno: warstwa srebra, wytworzona na niej warstwa chlorku srebra i jonoczuła membrana polimerowa, natomiast po stronie kontaktowej warstwa miedzi pokryta warstwą srebra. W płytce dielektryka wykonany jest metalizowany wewnątrz przelotowy otwór, stanowiący kontakt elektryczny pomiędzy obiema powierzchniami płytki. W innej tego rodzaju jonoselektywnej elektrodzie wskaźnikowej stałego kontaktu, przedstawionej w opisie patentowym EP2159572, jako warstwę pośrednią jon-elektron wykorzystano nanorurki węglowe. Podobnie w elektrodzie według opisu US5840168 podłoże takie wykonano z przewodzącej i porowatej masy węglowej.

Powszechnie znanymi są chlorosrebrowe elektrody referencyjne zanurzone w wodnym roztworze chlorku potasu wypełniającym pojemnik zamknięty porowatym spiekiem ceramicznym.

W artykule autorstwa Anastasova-Ivanov Salzitsa, Mattinen Ulriika, Radu Aleksandar, Bobacka Johan, Lewenstam Andrzej, Migdalski Jan, Danielewski Marek, Diamand Dermont, pt. „Development of miniature Allsolid state potentiomrtric sensing system. Sensors and Actuators B: Chemical ISSN 0925–4005 2010, vol. 146, s. 199–205, dotyczącym badań środowiskowych, przedstawione jest ogniwo z kilkoma jonoselektywnymi elektrodami wskaźnikowym wykonanymi ze złota, platyny lub węgla, i jedną wspólną dla nich chlorosrebrową elektrodą referencyjną stałego kontaktu. Każda z mikroelektrod wskaźnikowych połączona jest elektrycznie z przyporządkowanym jej wtórnikiem napięciowym. Wszystkie elektrody zespolone są w jednej, chemoodpornej obudowie.

Ogniwo potencjometryczne według niniejszego wynalazku, podobnie jak w powyżej opisanych ma zespolone w chemoodpornej obudowie – o płaskiej powierzchni kontaktu z próbką – kilka jonoselektywnych mikroelektrod wskaźnikowych stałego kontaktu, wykonanych ze złota, platyny lub węgla, oraz chlorosrebrową elektrodę referencyjną, która zanurzona jest w wodnym roztworze chlorku potasu, wypełniającym pojemnik wydrążony w obudowie oraz zamknięty przez ceramiczny, przepuszczalny spiek zlicowany z powierzchnią kontaktu. Każda z mikroelektrod wskaźnikowych połączona jest z przyporządkowanym jej wtórnikiem napięciowym, a wyjścia tych wtórników doprowadzone są do sumatora. Istota wynalazku polega na tym, że w obudowie od strony powierzchni kontaktu wykonane jest gniazdo w którego dnie osadzone są czoła co najmniej czterech mikroelektrod wskaźnikowych, z których jedna usytuowana jest w geometrycznym środku wielokąta foremnego a pozostałe w jego narożach. Każda z tych elektrod wskaźnikowych ma powierzchnię czołową pokrytą indywidualną warstwą mediacyjną o silnie rozwiniętej powierzchni, korzystnie sadzą. Wszystkie elektrody wskaźnikowe przesłonięte są jedną, wspólną, jonowymienną warstwą receptora, wypełniającą gniazdo aż do zrównania z powierzchnią kontaktu.

Korzystnym jest wykonanie ogniwa według wynalazku mającego pięć elektrod wskaźnikowych wykonanych z drutu o średnicy 0,5 do 1,0 mm, których powierzchnie czołowe pokryte są warstwą mediacyjną z sadzy o grubości od 60 nm do 100 μm. Warstwa mediacyjna wykonana jest przez nakroplenie lub naparowanie roztworu sadzy w łatwo lotnym rozpuszczalniku, zwłaszcza roztworu utworzonego przez zdyspergowanie 0,05 do 200 mg sadzy w 1 ml tetrahydrofuranu.

Korzystnym jest również, gdy warstwę receptora stanowi modyfikowana membrana PCW o grubości 0,3 do 0,5 mm, wykonana przez cykliczne nakrapianie i suszenie aż do zrównania jej powierzchni zewnętrznej z powierzchnią kontaktu ogniwa.

W ogniwie według wynalazku wysoką dokładność pomiaru uzyskuje się gdy chlorosrebrowa elektroda referencyjna zanurzona jest w wodnym roztworze chlorku potasu o stężeniu 2,5 do 3,5 mol/dcm^3.

Ogniwo o budowie wynalazku, z płaską, planarną powierzchnią kontaktu z próbką, umożliwia wykonywanie pomiarów w bardzo cienkich warstwach roztworów, nawet poniżej 0,1 mm, o objętości rzędu 10–20 μl. Krytycznym parametrem charakteryzującym każdą jonoselektywną elektrodę wskaźnikową jest jej czułość wyrażana stosunkiem 59,16 mV/n, gdzie n jest ładunkiem jonu potencjałotwórczego, w stosunku do którego warstwa receptora wykazuje aktywność chemiczną. W wyniku, przy oznaczaniu jonów dwu- i trójwartościowych czułość elektrody jonoselektywnej maleje odpowiednio 2 i 3-krotnie. Przy wielu, n-elektrodach w ogniwie, które przy symetrycznym rozmieszczeniu i wspólnej warstwie receptora pracują w identycznych warunkach, a generowane przez nie potencjały transformowane są w odrębnych wtórnikach napięciowych i następnie dodawane w jednym wspólnym sumatorze napięć stanowi, że czułość oznaczenia wzrasta n-krotnie. Warstwa receptora, korzystnie modyfikowanej membrany PCW o grubości 0,3 do 0,5 mm gwarantuje satysfakcjonującą trwałość ogniwa.

Rozwiązanie ogniwa według wynalazku przybliżone jest opisem przykładowego wykonania pokazanego na rysunku w widoku perspektywicznym z fragmentem schematu elektrycznego.

Obudowa 7 ogniwa 8 wykonana z żywicy epoksydowej, polimetakrylanu metylu, teflonu lub z materiału ceramicznego, ma kształt walca o średnicy 8 mm, którego jedna powierzchnia czołowa stanowi powierzchnię kontaktu Pk z próbką, a z drugiej powierzchni czołowej wyprowadzone są styki elektrod. Wewnątrz obudowy 7, w usytuowaniu równoległym do osi walca, zalane jest pięć elektrod wskaźnikowych 1a, 1b, 1c, 1d i 1e, których górne końce zlicowane są z powierzchnią dna walcowego gniazda 9, wykonanego od strony powierzchni kontaktu Pk na głębokość 0,4 mm. Mikroelektrody wskaźnikowe 1a, 1b, 1c, 1d i 1e wykonane są z drutu złotego o średnicy 0,7 mm, z których jedna – oznaczona jako 1c – usytuowana jest w geometrycznym środku wielokąta foremnego a pozostałe 1a, 1b, 1c, 1d w narożach tego wielokąta. Powierzchnie czołowe elektrod wskaźnikowych 1a, 1b, 1c, 1d, 1e pokryte są indywidualnie warstwami mediacyjnymi 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, z sadzy o grubości około 50 μm. Warstwy mediacyjne 2a, 2b, 2c, 2d, 2e wykonane są przez nakroplenie roztworu zdyspergowania 50 mg sadzy w 1 ml tetrahydrofuranu. Gniazdo 9 wypełnione jest warstwą receptora 3 z modyfikowanej membrany PCW, która powierzchnią zewnętrzną zlicowana jest z powierzchnią kontaktu Pk, a powierzchnią wewnętrzną wspólnie przesłania wszystkie elektrody wskaźnikowe 1a, 1b, 1c, 1d i 1e. W obudowie 7 od strony czoła styków elektrycznych wydrążony jest zbiorniczek 6, w którym znajduje się elektroda referencyjna 11 wykonana z drutu srebrnego pokrytego warstwą chlorku srebra, zamocowana w korku 12. Zbiorniczek 6 wypełniony jest wodnym roztworem chlorku potasu 13 o stężeniu 3 mol/dm^3, oraz zamknięty jest zlicowanym z powierzchnią kontaktu Pk przepuszczalnym spiekiem 10. Każda z mikroelektrod wskaźnikowych 1a, 1b, 1c, 1d i 1e połączona jest z przyporządkowanymi wtórnikami napięciowymi 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, których sygnały wyjścia 4a–4e doprowadzone są do sumatora 5. W wyniku czułość ogniwa 8 odpowiada teoretycznej czułości pojedynczej elektrody wskaźnikowej pomnożonej przez zabudowaną ich ilość 5.

Zastrzeżenia patentowe

1. Wieloelektrodowe ogniwo do pomiarów potencjometrycznych, zawierające zespolone w chemoodpornej obudowie – o płaskiej powierzchni kontaktu z próbką – kilka jonoselektywnych mikroelektrod wskaźnikowych stałego kontaktu, wykonanych ze złota, platyny lub węgla, oraz chlorosrebrową elektrodę referencyjną, zanurzoną w wodnym roztworze chlorku potasu, wypełniającym zbiorniczek wydrążony w obudowie oraz zamknięty przez ceramiczny, przepuszczalny spiek zlicowany z powierzchnią kontaktu, przy czym każda z mikroelektrod wskaźnikowych połączona jest z przyporządkowanym jej wtórnikiem napięciowym, a wyjścia tych wtórników doprowadzone są do sumatora, **znamienne tym**, że w obudowie (7) od strony powierzchni kontaktu (Pk) wykonane jest gniazdo (9) w którego dnie osadzone są czoła co najmniej czterech mikroelektrod wskaźnikowych (1a, 1b, 1c, 1d, 1e), z których jedna usytuowana jest w geometrycznym środku wielokąta foremnego a pozostałe w jego narożach, a każda z tych elektrod wskaźnikowych (1a, 1b, 1c, 1d, 1e) ma powierzchnię czołową pokrytą indywidualną warstwą mediacyjną (2a, 2b, 2c, 2d, 2e) o silnie rozwiniętej powierzchni, korzystnie sadzą, natomiast wszystkie te elektrody przesłonięte są jedną, wspólną, jonowymienną warstwą receptora (3) wypełniającą gniazdo (9) aż do zrównania z powierzchnią kontaktu (Pk).

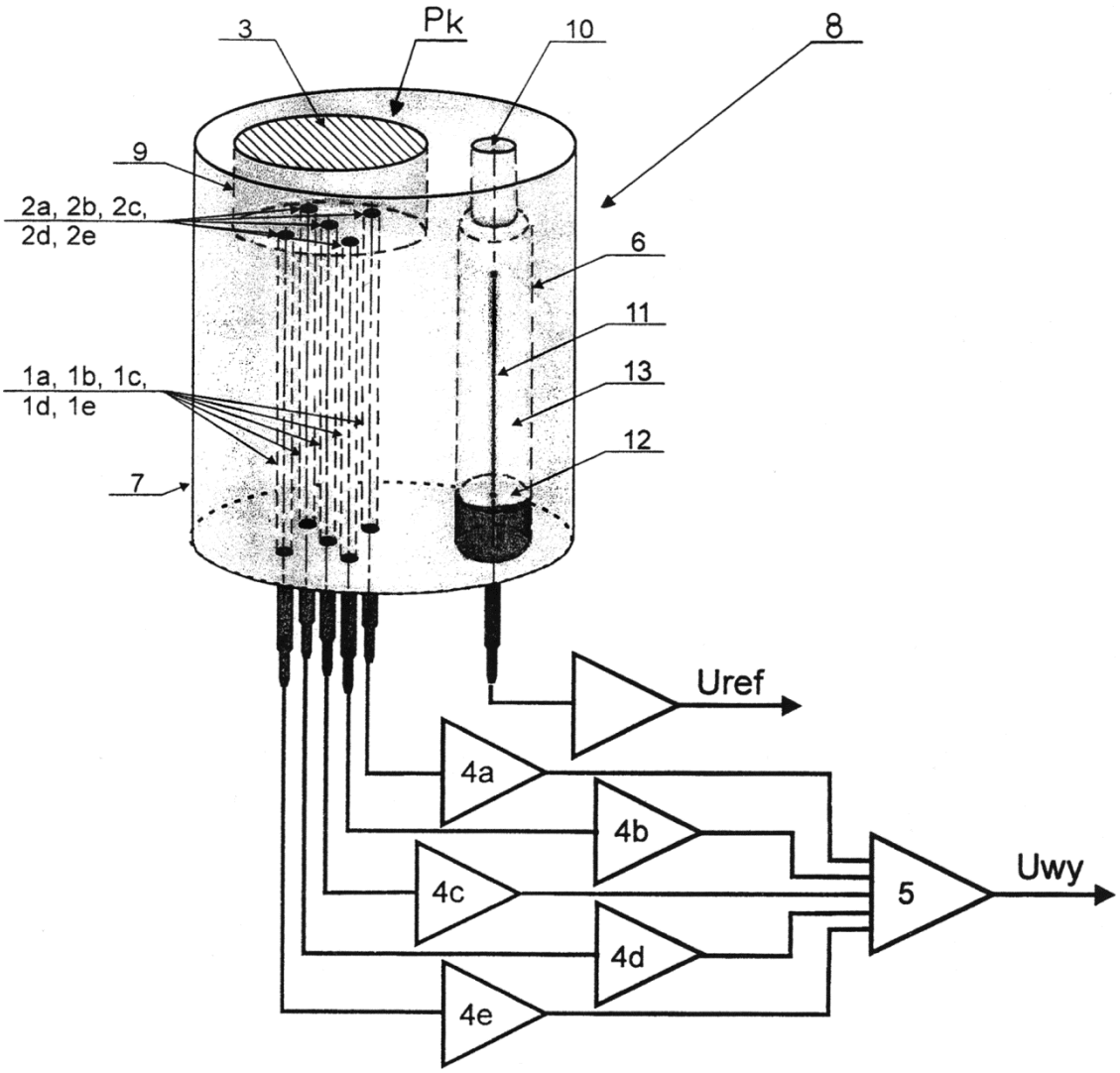
2. Ogniwo według zastrz. 1, **znamienne tym**, że ma pięć elektrod wskaźnikowych (1a, 1b, 1c, 1d, 1e) wykonanych z drutu o średnicy 0,5 do 1,0 mm, których powierzchnie czołowe pokryte są warstwą mediacyjną (2) z sadzy o grubości od 60 nm do 100 μm, wykonaną przez nakroplenie lub naparowanie roztworu sadzy w łatwo lotnym rozpuszczalniku.

3. Ogniwo według zastrz. 2, **znamienne tym**, że roztwór sadzy utworzony jest przez zdyspergowanie 0,05 do 200 mg sadzy w 1 ml tetrahydrofuranu.

4. Ogniwo według zastrz. 1, **znamienne tym**, że warstwę receptora (3) stanowi modyfikowana membrana PCW o grubości 0,3 do 0,5 mm, wykonana przez cykliczne nakrapianie i suszenie aż do zrównania jej powierzchni zewnętrznej z powierzchnią kontaktu (Pk) ogniwa (8).

5. Ogniwo według zastrz. 1, **znamienne tym**, że chlorosrebrowa elektroda referencyjna (11) zanurzona jest w wodnym roztworze chlorku potasu o stężeniu 2,5 do 3,5 mol/dcm^3.

Rysunek



Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)