RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **222680**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **405149**

(51) Int.Cl.
G01N 27/28 (2006.01)
G01N 27/403 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **28.08.2013**

(54) **Urządzenie do monitorowania zmian stężenia jonów w roztworach rozdzielonych przegrodą porowatą lub jonowymienną**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
02.03.2015 BUP 05/15

(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
TERESA BŁAŻ, Kraków, PL
ANDRZEJ LEWENSTAM, Kraków, PL
JAN MIGDALSKI, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Elżbieta Postołek

PL 222680 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do monitorowania zmian stężenia jonów w roztworach rozdzielonych przegrodą porowatą lub jonowymienną metodą potencjometryczną lub/i woltamperometryczną, przeznaczone w szczególności do analizy klinicznej, biochemicznej, oraz ochrony i monitoringu środowiska.

W badaniach obszaru dwóch cieczy rozdzielonych porowatą przegrodą lub jonowymienną membraną istotnymi są czasowe zmiany stężenia jonów a także procesy uwalniania lub wychwytu jonów przez testowane tworzywo. Zmiany te mogą być spowodowane różnym stężeniem jonów lub składem elektrolitów po obu stronach przegrody/membrany lub wynikać ze specyficznych właściwości materiału membrany/przegrody. W badaniach potencjometrycznych znane są urządzenia zawierające dwudzielny korpus z dwoma komorami badawczymi, szczelnie rozdzielonymi przegrodą porowatą lub jonowymienną, do których to komór dołączone są przewody doprowadzające i wylotowe roztworów, a przestrzenie komór zamknięte są ogniwami elektrochemicznymi. Jednym z urządzeń o takiej konstrukcji jest potencjometryczny sensor chloru według opisu polskiego zgłoszenia wynalazku nr P-400130.

Znane jest również rozwiązanie planarnego, wieloelektrodowego ogniwa o cylindrycznej obudowie z jonoselektywnymi i referencyjnymi mikroelektrodami, przedstawione w publikacji T. Błaż, B. Baś, J. Kupis, J. Migdalski, A. Lewenstam, Electrochem. Comm. 34 (2013) 181. Ogniwo to stosowane było do równoczesnego oznaczania zawartości kilku jonów metodą stykową w próbkach o objętości 20–30 μL.

Rozwiązanie według niniejszego wynalazku, podobnie jak w powyżej opisanych, zawiera dwudzielny korpus z dwoma komorami badawczymi rozdzielonymi od siebie przegrodą oraz zamkniętymi przez wieloelektrodowe ogniwa elektrochemiczne, które mają elektrody podłożowe osadzone równolegle i w symetrycznym rozstawieniu względem osi walcowej obudowy. Czołowe powierzchnie elektrod wskaźnikowych pokryte są warstwą receptora lub warstwą referencyjną, która zlicowana jest z czołową powierzchnią kontaktową. Do każdej z komór badawczych przyłączone są przewody doprowadzające i wylotowe roztworu. Istota wynalazku polega na tym, że urządzenie ma podstawę, w której na obu końcach zamocowane są dwie śruby mikrometryczne w poziomym i współosiowym usytuowaniu oraz skierowane członami ruchomymi do siebie. Śruby mikrometryczne połączone są przez sztywne sprzęgi obrotowo-liniowe z tylnymi ściankami obudów dwóch ogniw elektrochemicznych, które osadzone są suwliwie i uszczelnione w otworach dwudzielnego korpusu, z dwoma komorami badawczymi.

Korzystnym jest, gdy przewody doprowadzające i wylotowe roztworów do/z komór badawczych mają postać elektrod rurkowych zakończonych przyłączami dla elastycznych przewodów. Elektrody rurkowe osadzone są w obudowach przeciwlegle i możliwie blisko zewnętrznej krawędzi na średnicy powierzchni kontaktu, a ponad to włączone są elektrycznie w obwody pomiarowe przewodnictwa elektrolitycznego.

Również korzystnym jest wykonanie urządzenia, w którym jedna z połówek dwudzielnego korpusu jest sztywno połączona do podstawy w położeniu współosiowym z osiami śrub mikrometrycznych, natomiast druga połówka zamocowana jest śrubami do pierwszej.

W optymalnym wykonaniu ogniwa elektrochemiczne mają po cztery mikroelektrody wskaźnikowe i dwie mikroelektrody referencyjne o średnicy 0,7 do 1,0 mm oraz po dwie stalowe elektrody rurkowe o średnicy wewnętrznej 0,7 mm.

Urządzenie według wynalazku umożliwia prowadzenie pomiarów z wysoką dokładnością, przy bardzo małych – rzędu kilku do kilkudziesięciu mikrolitrów – objętościach komór badawczych, precyzyjnie regulowanych śrubami mikrometrycznymi z zachowaniem ustalonej, początkowej pozycji położenia powierzchni kontaktowej ogniw. W efekcie przy ilościowo nawet niewielkim przepływie jonów występuje duża zmiana ich stężenia i w konsekwencji wyraźna zmiana potencjału elektrod wskaźnikowych. Pomiary mogą być prowadzone w warunkach statycznych lub przy przepływie roztworów przez komory badawcze obu ogniw. Planarność ogniw zapewniona jest przez zlicowanie warstw receptorów lub warstw referencyjnych na czołach elektrod wskaźnikowych z powierzchnią kontaktową.

Rozwiązanie według wynalazku przybliżone jest opisem przykładowego wykonania urządzenia pokazanego na rysunku. Poszczególne figury rysunku przedstawiają: Fig. 1 wzdłużny przekrój pionowy urządzenia, Fig. 2 widok perspektywiczny obudowy ogniwa, Fig. 3 schemat nanoszenia przez nakraplanie warstw receptorowych i/lub referencyjnych na powierzchnie czołowe elektrod podłożowych,

Fig. 4 elementy składowe ogniwa elektrochemicznego w ujęciu perspektywicznym, natomiast Fig. 5 i 6 przedstawiają przykładowe wyniki badania zmian potencjału jonoselektywnych elektrod chlorkowych i sodowych wywołane dwukierunkowym przepływem jonów.

Urządzenie zawiera podstawę 14, w której na obu końcach zamocowane są dwie śruby mikrometryczne 7a i 7b w poziomym, współosiowym usytuowaniu – członami ruchomymi skierowane do siebie. W środku, między śrubami mikrometrycznymi 7a i 7b znajduje się dwudzielny, chemoodporny korpus 8a, 8b z dwoma komorami badawczymi 13a, 13b, które rozdzielone są od siebie przegrodą/membraną 10. Komory badawcze 13a i 13b zamknięte są przez wieloelektrodowe, planarne ogniwa elektrochemiczne 5a, 5b. Dwudzielny korpus złożony jest z dwóch tulejowo-pierścieniowych połówek 8a i 8b, skręconych ze sobą śrubami 11 w położeniu współosiowym otworów wewnętrznych. Jedna połówka 8a jest sztywno połączona śrubami 15 z podstawą 14 urządzenia w położeniu współosiowym z osiami śrub mikrometrycznych 7a, 7b. Przegrodę 10 zaciśniętą między czołami połówek 8a i 8b dwudzielnego korpusu stanowi membrana wykonana z dowolnego materiału porowatego lub jonowymiennego, przykładowo membrana porowata polietersulfonowa typu PES. Każde z dwóch ogniw elektrochemicznych 5a i 5b, o takich samych wymiarach i budowie, ma cylindryczną obudowę 3 wykonaną z żywicy epoksydowej, w której równolegle do osi osadzonych jest po 6 dyskowych mikroelektrod podłożowych 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f wykonanych z drutu złotego, srebrnego lub platynowego o średnicy 0,7 do 1,0 mm. Elektrody wskaźnikowe 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f rozmieszczone są obwodowo w symetrycznym rozstawieniu, a ich czołowe powierzchnie modyfikowane są warstwami receptora lub warstwami referencyjnymi 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f. Warstwy te muszą być dokładnie zlicowane z czołową powierzchnią kontaktową Pk ogniw, aby mogły być one zbliżane do przegrody 10 na regulowane śrubami mikrometrycznymi 7a i 7b minimalne odległości rzędu 0,05 do 0,1 mm. W warunkach, gdy sumaryczna grubość nakładanych na elektrody 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f warstw mediacyjnej i membrany PVC – wytwarzanych przez kolejne naniesienie techniką elektropolimeryzacji lub nakraplania zawiesiny PEDOT-PSS warstwy polimeru przewodzącego i następne nakroplenie membrany z modyfikowanego PVC – przekracza 0,03 mm, czoła elektrod wskaźnikowych zagłębione są pod powierzchnią kontaktową Pk na głębokość równą sumarycznej grubości tych warstwy.

W obudowę 3 pomiędzy podzielone na dwie trójkowe grupy elektrod wskaźnikowych/referencyjnych 1a, 1b, 1c i 1d, 1e, 1f wbudowane są dwie stalowe elektrody rurkowe 4a i 4b, usytuowane przeciwlegle na średnicy powierzchni kontaktu Pk i możliwie blisko zewnętrznej krawędzi. Elektrody rurkowe 4a i 4b przeznaczone są do doprowadzenia i odpływu roztworów do i z komór badawczych 13a i 13b a także do pomiaru przewodnictwa elektrolitycznego. Elektrody rurkowe 4a i 4b o średnicy wewnętrznej 0,7 mm zakończone są przyłączami 12 dla elastycznych przewodów instalacyjnych. Człony ruchome śrub mikrometrycznych 7a i 7b połączone są przez sztywne sprzęgi obrotowo-liniowe 6a i 6b z tylnymi ściankami obudów 3 obu ogniw elektrochemicznych 5a i 5b. Obudowy 3 osadzone są suwliwie i uszczelnione silikonowymi pierścieniami 9a i 9b typu „O” w otworach dwudzielnych korpusów 8a i 8b. Sprzęgi obrotowo-liniowe 6a i 6b eliminują ruch obrotowy obudów 3 podczas ich przesuwania z jednoczesnym utrzymywaniem orientacji pionowej dwóch elektrod rurkowych 4a i 4b.

Wykonane urządzenie według wynalazku zastosowano do badania przepływu jonów sodowych i chlorkowych przez porowatą przegrodę 10 membrany typu PES w warunkach stężeń roztworu chlorku sodu w obu komorach badawczych 13a i 13b odpowiednio 0,1 i 0,005 mol/L oraz przy zbliżeniu powierzchni kontaktowych Pk ogniw 5a i 5b do przesłony 10 na odległość 0,5 mm. Badania potwierdziły poprawność pracy elektrod referencyjnych stałością ich potencjałów, a występujące zmiany potencjału jonoselektywnych elektrod chlorkowych i sodowych wywołane dwukierunkowym przepływem jonów pozostawały w dobrej zgodności z bilansem masy przepływającej soli. Wyniki badania pokazane są na wykresach Fig. 5 i Fig. 6.

Wykaz oznaczeń na rysunku

1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f – elektrody wskaźnikowe
2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f – warstwa receptora lub warstwa referencyjna
3 – obudowa
4a, 4b – elektrody rurkowe
5a, 5b – ogniwa elektrochemiczne
6a, 6b – sprzęgi obrotowo-liniowe
7a, 7b – śruby mikrometryczne

8a, 8b – dwudzielny korpus
9a, 9b – uszczelki
10 – przegroda porowata lub jonowymienna
11 – śruby łączące połówki korpusu
12 – przyłącza elektrod rurkowych
13a, 13b – komory badawcze
14 – podstawa
15 – śruby łączące połówkę korpusu do podstawy
Pk – powierzchnia kontaktowa

Zastrzeżenia patentowe

1. Urządzenie do monitorowania zmian stężenia jonów w roztworach rozdzielonych przegrodą porowatą lub jonowymienną, zawierające dwudzielny korpus (8a, 8b) z dwoma komorami badawczymi (13a, 13b), rozdzielonymi od siebie przegrodą (10) oraz zamkniętymi przez wieloelektrodowe ogniwa elektrochemiczne (5a, 5b) mające elektrody wskaźnikowe (1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f) osadzone równolegle i w symetrycznym rozstawieniu względem osi walcowej obudowy (3) oraz których czołowe powierzchnie pokryte są warstwą receptora (2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f) lub warstwą referencyjną, zlicowaną z czołową powierzchnią kontaktową (Pk), przy czym do każdej z komór badawczych (13a, 13b) przyłączone są przewody doprowadzające i wylotowe roztworu, **znamienne tym**, że posiada podstawę (14), w której na obu końcach zamocowane są dwie śruby mikrometryczne (7a, 7b) w poziomym, współosiowym usytuowaniu, skierowane członami ruchomymi do siebie oraz które połączone są przez sztywne sprzęgi obrotowo-liniowe (6a, 6b) z tylnymi ściankami obudów (3) dwóch ogniw elektrochemicznych (5a, 5b), osadzonych suwliwie i uszczelnionych (9a, 9b) w otworach dwudzielnego korpusu (8a, 8b) komór badawczych (13a, 13b).

2. Urządzenie według zastrz. 1, **znamienne tym**, że przewody doprowadzające i wylotowe roztworów do/z komór badawczych (13a, 13b) mają postać elektrod rurkowych (4a, 4b) zakończonych przyłączami (12) dla elastycznych przewodów instalacyjnych, przy czym elektrody rurkowe (4a, 4b) osadzone są w obudowach (3) przeciwlegle i możliwie blisko zewnętrznej krawędzi na średnicy powierzchni kontaktu (Pk), ponadto włączone są w obwody pomiarowe przewodnictwa elektrolitycznego.

3. Urządzenie według zastrz. 1, **znamienne tym**, że jedna z połówek (8a) dwudzielnego korpusu (8a, 8b) jest sztywno połączona przez śrubę (15) do podstawy (14) w położeniu współosiowym z osiami śrub mikrometrycznych (7a, 7b), natomiast druga połówka (8b) zamocowana jest śrubami (11) do pierwszej (8a).

4. Urządzenie według zastrz. 1, **znamienne tym**, że ogniwa elektrochemiczne (5a, 5b) mają po sześć mikroelektrod wskaźnikowych (1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f) o średnicy 0,7 do 1,0 mm oraz po dwie stalowe elektrody rurkowe (4a, 4b) o średnicy wewnętrznej 0,7 mm.

Rysunki

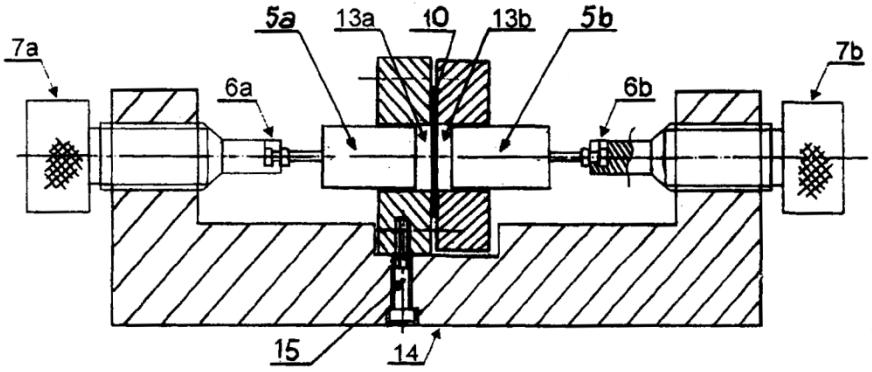

FIG.1

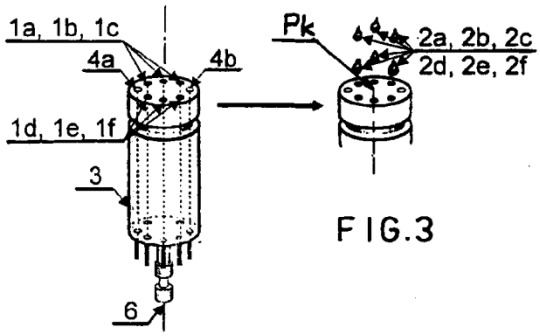

FIG.2

FIG.3

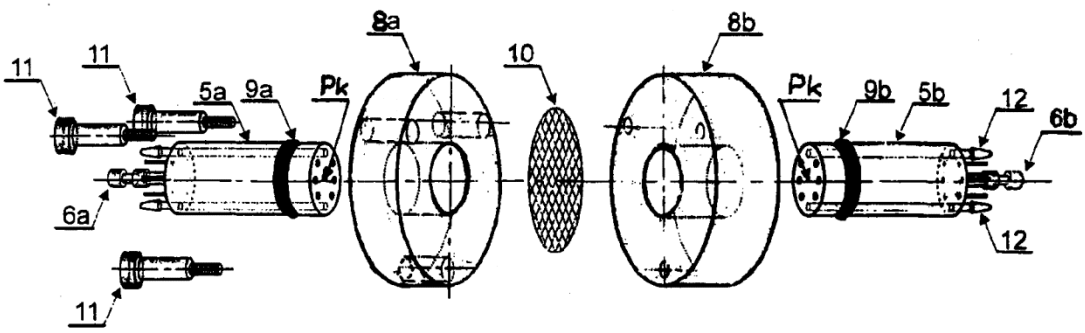

FIG.4

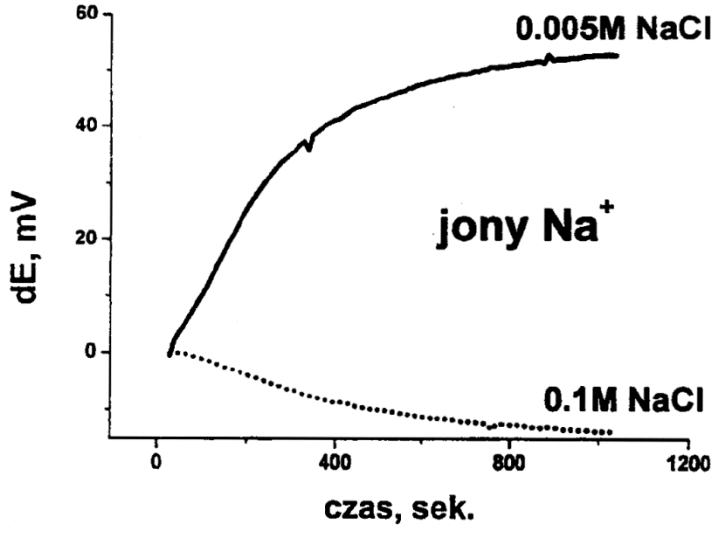

FIG.5

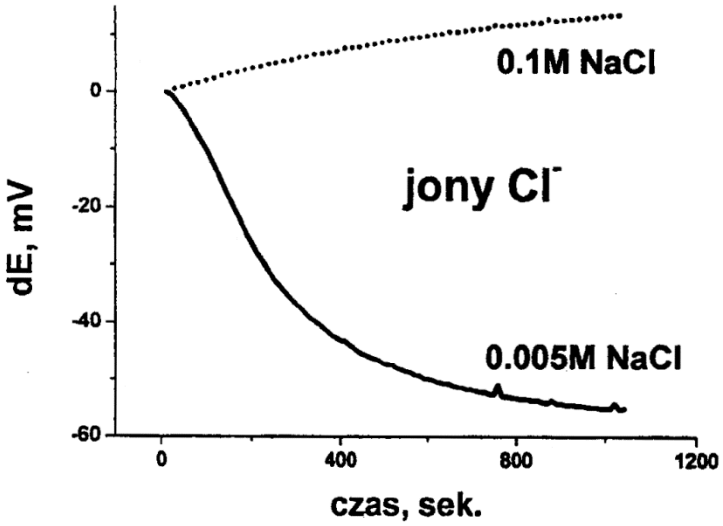

FIG.6

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