

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236868**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409417**

(51) Int.Cl.

G01N 27/30 (2006.01)

G01N 27/333 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **08.09.2014**

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

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
14.03.2016 BUP 06/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
22.02.2021 WUP 04/21

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAN MIGDALSKI, Kraków, PL
ANDRZEJ LEWENSTAM, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Patrycja Rosół

PL 236868 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest bezobsługowa elektroda odniesienia do pomiarów elektroanalizy, zwłaszcza potencjometrycznych, stosowana do budowy kompletnych wieloelektrodowych mikroogni potencjometrycznych.

Zgodnie z definicją elektroda odniesienia stanowi półogniwo o potencjale dokładnie znanym i niezależnym od stężenia analitu: powinno zachowywać stały potencjał podczas przepływu niewielkiego prądu, mieć odtwarzalny i niski potencjał dyfuzyjny oraz szybko dochodzić do stanu równowagi. Standardowa elektroda chlorosrebrowa Ag/AgCl/KCl nie spełnia w pełni tych warunków i jest przedmiotem ciągłych badań i modyfikacji konstrukcji. Warunkiem utrzymania stałej wartości potencjału jest stałe stężenie jonów chlorkowych w warstwie roztworu kontaktującej się z podłożem Ag/AgCl. Kontakt elektryczny z badanym roztworem realizowany jest poprzez klucz elektrolityczny, który ogranicza wypływ soli chlorkowej z tej warstwy do badanego roztworu ale jest źródłem powstawania potencjału dyfuzyjnego, który zmienia potencjał elektrody odniesienia. W znanych bezobsługowych elektrodach odniesienia stosowano klucz elektrolityczny w postaci stałych membran z porowatych polimerów nieprzewodzących zawierających rozproszone sole chlorkowe i naniesionych na podłoże srebra Ag pokryte chlorkiem srebra AgCl.

Znane rozwiązanie miniaturowej elektrody odniesienia, przedstawione przykładowo w opisie wynalazku US 4,507,194, zawiera prętowe podłoże wykonane z metalicznego srebra Ag albo z innego materiału elektronowo przewodzącego z powierzchnią aktywną pokrytą warstwą srebra Ag. Powierzchnia aktywna elektrody osłonięta jest membraną polimerową, przykładowo z poliakryloamidu, poliwinylaminy, poliakrylonitrylu, polimetakrylonitrylu, zawierającą związki kompleksowe srebra z tymi polimerami oraz chlorek srebra. Membrana polimerowa uzyskana jest metodą nakraplania i odparowania koktajlu referencyjnego. Powierzchnie boczne podłoża są chemicznie izolowane osłoną z tworzywa sztucznego. Przeprowadzone pomiary różnych wykonanych elektrod według tego wynalazku wykazują korzystną niezależność potencjału od składu roztworu jednak przy znacznym rozrzucie wartości potencjału standardowego poszczególnych egzemplarzy elektrod, od około 200 do 500 mV.

Zadaniem niniejszego wynalazku jest opracowanie bezobsługowej, miniaturowej elektrody odniesienia o prostej konstrukcji i bardzo dobrej powtarzalności i stabilności potencjału. Podobnie jak w rozwiązaniach znanych, elektroda według niniejszego wynalazku ma podłoże z metalicznego srebra Ag albo z innego materiału elektronowo przewodzącego i którego powierzchnia aktywna pokryta jest warstwą srebra Ag. Na powierzchnię aktywną Ag naniesioną ma membranę polimerową, metodą nakraplania i odparowania koktajlu referencyjnego. Powierzchnie boczne podłoża ma chemicznie izolowane osłoną z tworzywa sztucznego. Istota wynalazku polega na tym, że membranę polimerową stanowi warstwa otrzymana z koktajlu referencyjnego który zawiera zmieszane w stosunku molowym 1:5 drobno sproszkowane sole bromkowe srebra AgBr i potasu KBr, oraz nanocząsteczki srebra Ag, wprowadzone do roztworu wyjściowego w ilości 0,1–0,3 g na 1 ml roztworu, przy czym roztwór wyjściowy złożony jest z poli(chlorku winylu) PVC, plastyfikatora sebacynianu bis(2-etyloheksylu) DOS i rozpuszczalnika, korzystnie tetrahydrofuranu THF, odpowiednio w ilościach: 1,00–1,65 g PVC, 1,65–2,40 g DOS, i uzupełnione rozpuszczalnikiem do objętości 25 ml.

Korzystnym jest gdy wprowadzane do koktajlu referencyjnego nanocząsteczki srebra Ag otrzymane są w wyniku reakcji fotochemicznego rozkładu AgBr, lub gdy uzyskane są one w wyniku reakcji redoks rozproszonej zawiesiny AgBr z reduktorem, zwłaszcza tetrabutylboranem tetrabutylamonium QB dodanym w ilości 2–25 mg na 1 ml koktajlu referencyjnego.

Również korzystnym jest, gdy nanocząsteczki srebra Ag wprowadzane są w postaci suspensji w alkoholu.

W optymalnym wykonaniu powierzchnia aktywna podłoża stanowi dysk o średnicy od 0,5 do 3 mm wykonany ze srebra Ag (+) albo z węgla szklanego GC, złota Au lub platyny Pt pokrytych warstwą srebra, natomiast osłona wykonana jest z poli(chlorku winylu) PVC.

Elektroda według wynalazku jest konstrukcyjnie i technologicznie prosta oraz cechuje się stabilną oraz powtarzalną wartością potencjału zawartą w przedziale -155 mV + -10 mV, mierzoną w stosunku do znanej elektrody chlorosrebrowej Ag/AgCl/3M KCl. Podczas długotrwałego użytkowania wielu przebadanych egzemplarzy prototypowych elektrod zmiany potencjału powodowane zmianami składu i stężenia roztworów nie przekraczały pojedynczych miliwoltów.

Rozwiązanie według wynalazku wyjaśnione jest opisem konstrukcji dwóch przykładowych wykonanych elektrod odniesienia pokazanych na rysunku. Fig. 1 rysunku przedstawia elektrodę z podłożem

z pręta srebrnego, Fig. 2 elektrodę z podłożem z węgla szklanego, złota albo platyny z powierzchnią czołową pokrytą warstwą srebra, a Fig. 3 ich przekroje poprzeczne według linii A-A.

Elektroda pokazana na Fig. 1 ma podłoże 1 w postaci pręta z metalicznego srebra Ag o średnicy 1,5 mm, którego pobocznica szczelnie objęta jest osłoną 4 z poli(chloroku winylu) PVC o średnicy zewnętrznej 8 mm. Zrównane ze sobą powierzchnie czołowe podłoża 1 i osłony 4 pokryte są membraną polimerową 3. Elektroda według wykonania z Fig. 2 odróżnia się od pokazanej na Fig. 1 tym, że prętowe podłoże 2 wykonane jest z materiału elektronowo przewodzącego, przykładowo z: węgla szklanego GC, złota Au lub platyny Pt, oraz tym, że jej czołowa powierzchnia aktywna pokryta jest warstwą srebra 5. W obu wykonaniach membrana polimerowa 3 tworzona jest na bazie koktajlu referencyjnego otrzymanego przez rozproszenie w 1 ml roztworu wyjściowego – zawierającego 1,24 g PVC i 2,06 g DOS uzupełnione rozpuszczalnikiem THF do objętości 25 ml – 0,226 g zmieszanych w stosunku molowym 1 : 5 drobnosproszkowanych soli AgBr z KBr oraz nanocząsteczek srebra, Ag. Po nakropleniu koktajlu referencyjnego na podłoże Ag, odparowaniu rozpuszczalnika i kondycjonowaniu w 2M roztworze KBr otrzymana elektroda odniesienia uzyskuje stabilną i powtarzalną wartość potencjału zawartą w przedziale $-155 \text{ mV} \pm 10 \text{ mV}$.

Poniżej, w tabelach 1 do 9 zamieszczono wyniki potwierdzające poprawne funkcjonowanie bezobsługowych elektrod odniesienia z membranami zawierającymi rozproszoną mieszaninę soli AgBr i KBr oraz nanocząsteczki srebra.

W tabelach stosowane są następujące oznaczenia elektrod:

I elektrody dyskowe z podłożem srebrnym Ag, pokryte membranami, w których nanocząsteczki srebra uzyskane były w wyniku:

- reakcji redoks rozproszonej zawiesiny AgBr z tetrabutylboranem tetrabutylamoniowym: **Ag/AgBr-QB**,
- wprowadzenia w postaci suspensji Ag w alkoholu : **Ag/AgBr-nano**,
- fotocchemicznego rozkładu AgBr : **Ag/AgBr-foto**,
wraz z numerem mierzonej elektrody,

II. elektrody dyskowe z podłożem z krystalicznego węgla GC lub ze złota Au, pokryte membranami w których nanocząsteczki srebra uzyskane były w wyniku:

- reakcji redoks rozproszonej zawiesiny AgBr z tetrabutylboranem tetrabutylamoniowym: **GC/Ag/AgBr-QB** lub **Au/Ag/AgBr-QB**,
- wprowadzenia w postaci suspensji Ag w alkoholu : **GC/Ag/AgBr-nano** lub **Au/Ag/AgBr-nano**,
- fotocchemicznego rozkładu AgBr: **GC/Ag/AgBr-foto** lub **Au/Ag/AgBr-foto**, wraz z numerem mierzonej elektrody,

Tab. 1 Szybkość ustalania się potencjału elektrod referencyjnych z membranami AgBr-nano naniesionymi na podłoża Ag, szklanego węgla pokrytego warstwą srebra GC/Ag oraz złota Au/Ag w trakcie ich pierwszego kontaktu z 2M roztworem KBr. Zmiany potencjału mierzono względem komercyjnej elektrody Ag/AgCl/3M KCl firmy Metrohm.

Czas kontaktu min.	Ag/AgBr-nano 8	Ag/AgBr-nano 5	GC/Ag/AgBr-nano 2	GC/Ag/AgBr-nano 40	Au/Ag/AgBr-nano 4
1	-158,8	-158,3	-157,0	-157,0	-157,0
17	-158,5	-158,4	-157,2	-157,8	-157,8
60	-158,7	-158,5	-157,2	-157,9	-158,2
85	-159,0	-158,5	-157,3	-158,1	-158,4
120	-159,1	-158,9	-157,3	-158,2	-158,4

Tab. 2 Szybkość ustalania się potencjału elektrod referencyjnych z membranami AgBr-foto naniesionymi na podłoża Ag w trakcie ich pierwszego kontaktu z 2M roztworem KBr. Zmiany potencjału mierzono względem komercyjnej elektrody Ag/AgCl/3M KCl firmy Metrohm. Zamieszczone w tabeli wartości potencjałów pobrano bezpośrednio z pliku zapisanego przez oprogramowanie pomiarowe

Czas kontaktu min.	Ag/AgBr-foto 20	Ag/AgBr-foto 23	Ag/AgBr-foto 24	Ag/AgBr-foto 26	Ag/AgBr-foto 27	Ag/AgBr-foto 28
1	-154,07	-159,49	-157,64	-156,83	-154,41	-154,15
2	-155,92	-159,9	-157,46	-156,71	-155,05	-154,33
6	-158,69	-161,29	-155,95	-155,17	-155,53	-154,68
15	-161,76	-162,23	-156,66	-154,74	-157,26	-155,66
30	-162,66	-163,06	-156,74	-155,21	-158,56	-157,11
1050	-156,52	-158,01	-157,21	-158,03	-156,38	-157,75

Tab. 3 Wartości potencjału elektrod referencyjnych z membranami AgBr-QB naniesionymi na podłoża Ag zmierzone podczas kalibracji elektrod w roztworach KCl. Kalibrację wykonano po 24 godzinach kondycjonowania elektrod w 2M roztworze KBr. Zmiany potencjału mierzono względem komercyjnej elektrody Ag/AgCl/3M KCl firmy Metrohm. Podobne lub mniejsze zmiany potencjału elektrod obserwowano podczas kalibracji wykonywanych w roztworach NaCl, KBr, KNO₃ lub CaCl₂.

	Ag/AgBr-QB 3	Ag/AgBr-QB 4	Ag/AgBr-QB 8	Ag/AgBr-QB 6	Ag/AgBr-QB 5	Ag/AgBr-QB 2
2M KBr	-152,6	-150,5	-152,7	-154,2	-159,3	-153,9
1M KCl	-152,6	-150,2	-152,7	-154,0	-159,1	-154,1
10 ⁻¹ KCl	-151,9	-150,2	-152,5	-154,1	-158,4	-153,9
10 ⁻² KCl	-152,0	-151,5	-152,5	-153,7	-157,8	-153,7
10 ⁻³ KCl	-152,3	-152,3	-153,4	-153,5	-157,6	-153,8
10 ⁻⁴ KCl	-153,1	-154,4	-152,9	-153,6	-157,9	-154,8
10 ⁻⁵ KCl	-154,1	-155,0	-153,4	-154,4	-158,5	-156,1
10 ⁻⁴ KCl	-152,6	-154,3	-153,1	-152,8	-157,4	-157,7
10 ⁻³ KCl	-152,5	-154,5	-153,5	-152,7	-157,4	-154,6
10 ⁻² KCl	-152,5	-154,8	-153,4	-152,5	-157,5	-154,1
10 ⁻¹ KCl	-152,6	-154,7	-153,6	-152,3	-157,7	-154,0
1M KCl	-152,2	-153,9	-153,2	-151,6	-157,9	-153,2
2M KBr	-151,4	-152,8	-152,5	-150,5	-157,1	-152,2

Tab. 4 Wartości potencjału elektrod referencyjnych z membranami AgBr-foto naniesionymi na podłoża Ag zmierzone podczas kalibracji elektrod w roztworach KCl. Kalibrację wykonano po 24 godzinach kondycjonowania w 2M roztworze KBr. Zmiany potencjału mierzono względem komercyjnej elektrody Ag/AgCl/3M KCl firmy Metrohm. Podobne wyniki uzyskiwano podczas kalibracji w roztworach NaCl, KBr, KNO₃ oraz CaCl₂. Zamieszczone w tabeli wartości potencjałów pobrano bezpośrednio z pliku zapisanego przez oprogramowanie pomiarowe

Stężenie KCl mol/l	Ag/AgBr-foto 20	Ag/AgBr-foto 23	Ag/AgBr-foto 24	Ag/AgBr-foto 26	Ag/AgBr-foto 27	Ag/AgBr-foto 28
1	-155,57	-156,82	-156,03	-157,83	-155,86	-157,83
10 ⁻¹	-155,43	-156,99	-155,94	-157,80	-155,91	-157,68
10 ⁻²	-155,13	-154,72	-155,31	-157,74	-155,97	-157,48
10 ⁻³	-154,90	-158,01	-155,57	-159,20	-157,57	-158,64
10 ⁻⁴	-154,61	-157,46	-155,72	-158,82	-157,54	-158,39
10 ⁻⁵	-155,97	-157,84	-156,24	-159,69	-157,65	-158,79
10 ⁻⁴	-154,78	-157,71	-156,18	-159,45	-157,32	-159,09
10 ⁻³	-155,43	-158,24	-156,94	-161,40	-157,98	-159,55
10 ⁻²	-154,20	-157,20	-156,04	-158,94	-155,86	-157,61
10 ⁻¹	-154,87	-157,28	-156,44	-158,33	-155,68	-157,48
1	-155,92	-157,90	-157,43	-158,36	-156,29	-157,75

Tab. 5 Stabilność potencjału elektrod referencyjnych z membranami AgBr-QB naniesionymi na podłoża Ag podczas kontaktu z wodą bidestylowaną. Elektrode odniesienia Ag/AgCl/3M KCl firmy Metrom zanurzano do wody tylko na czas wykonywania pomiaru (ok. 100 sekund). Po pomiarze elektrodę wyjmowano i wymieniano wodę bidestylowaną, w której zanurzone były testowane elektrody REF.

	Ag/AgBr-QB 3	Ag/AgBr-QB 4	Ag/AgBr-QB 8	Ag/AgBr-QB 6	Ag/AgBr-QB 5	Ag/AgBr-QB 2
2M KBr	-152,0	-152,0	-151,6	-155,0	-160,1	-153,5
Woda 10 min	-153,0	-154,5	-152,7	-154,2	-159,4	-152,9
Woda 120 min	-153,2	-155,3	-153,2	-154,0	-159,1	-153,6
Woda 170 min	-152,9	-155,7	-153,5	-153,9	-158,7	-153,7
Woda 240 min	-152,3	-155,5	-153,5	-153,7	-158,0	-153,6
2M KBr	-150,2	-152,7	-150,7	-152,7	-158,1	-149,9

Tab. 6 Test czułości redoks elektrod referencyjnych z membranami AgBr-nano naniesionymi na podłoża Ag, GC/Ag oraz Au/Ag. Pomiar wykonano w mieszaninie K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] o sumarycznym stężeniu 0.01M i podanych w tabeli stosunkach molowym. Po kalibracji redoks zmierzono dodatkowo potencjały tych elektrod w 1M roztworze KCl oraz w 2M roztworze KBr. Zmiany potencjału mierzone względem komercyjnej elektrody Ag/AgCl/3M KCl firmy Matrohm.

Stosunek molowy	Ag/AgBr-nano 8	Ag/AgBr-nano 5	GC/Ag/AgBr-nano 42	GC/Ag/AgBr-nano 40	Au/Ag/AgBr-nano 4
1 : 10	-154.0	-160.2	-153.4	-155.0	-152.6
1 : 1	-153.7	-159.8	-153.7	-154.3	-152.6
10 : 1	-153.4	-159.6	-153.0	-154.8	-151.8
1M KCl	-154.0	-158.2	-147.4	-147.2	-152.3
2M KBr	-153.2	-158.8	-148.4	-148.6	-151.8

Tab. 7 Wartości potencjału elektrod referencyjnych z membranami AgBr-QB i AgBr-nano naniesionymi na podłoża Ag, GCAg, AuAg zmierzone podczas kalibracji w serii wyszczególnionych w tabeli roztworów. Kalibrację wykonano po 5 dniach kondycjonowania elektrod w 2M roztworze KBr. W każdym z roztworów czekano 500 sekund na ustabilizowanie się potencjału, po czym elektrody splukiwano wodą i umieszczano w kolejnym roztworze. Membrany Br-QB elektrod D7 i D9 naniesiono na druty Ag w osłonie PVC poprzez ich 5-krotne zanurzenie w koktajlu. Dla porównania zamieszczono zmierzone równolegle zmiany potencjału komercyjnej elektrody Ag/AgCl firmy Mineral, Polska. Elektroda odniesienia Ag/AgCl/3M KCl firmy Metrom.

Badany roztwór	AgCl Mineral	GC/Ag/AgBr-QB 81	GC/Ag/AgBr-nano 82	GC/Ag/AgBr-QB 83	Au/Ag/AgBr-QB 3	GC/Ag/AgBr-nano 62
2M KBr	0.5	-151.0	-147.9	-151.4	-151.5	-149.5
3M KCl	0.6	-150.8	-147.6	-151.1	-151.2	-149.1
H ₂ O	-1	-146.2	-143.2	-146.9	-145.5	-144.9
10 ⁻² M NaCl	-2.2	-148.1	-145.2	-149.1	-147.2	-146.8
10 ⁻² M KCl	-2.6	-148.3	-145.3	-149.2	-147.4	-147.0
10 ⁻¹ M KCl	0.7	-149.2	-146.3	-150.0	-148.8	-147.9
10 ⁻² M HCl	2.1	-151.3	-148.9	-152.2	-151.2	-149.5
10 ⁻¹ M NaCl	0.2	-149.6	-146.9	-150.3	-149.0	-148.3
10 ⁻¹ M NaHCO ₃	0.6	-150.0	-147.3	-150.5	-149.2	-148.6
10 ⁻¹ KBr	0.9	-151.3	-148.7	-150.2	-149.1	-148.7
10 ⁻³ M KOH	-5.9	-150.5	-151.5	-153.8	-146.2	-149.1
3M KCl	0.5	-150.5	-148.0	-150.6	-150.3	-149.0

Tab. 8 Wartości potencjału elektrod referencyjnych z membranami AgBr-foto naniesionymi na podłoża Ag zmierzone podczas kalibracji w serii wyszczególnionych w tabeli roztworów. Kalibrację wykonano po 2 dniach kondycjonowania elektrod w 2M roztworze KBr. W każdym z roztworów czekano 500 sekund na ustabilizowanie się potencjału, po czym elektrody splukiwano wodą i umieszczano w kolejnym roztworze. Elektroda odniesienia była elektroda Ag/AgCl/3M KCl firmy Metrom.

	Ag/AgBr-foto 20	Ag/AgBr-foto 23	Ag/AgBr-foto 24	Ag/AgBr-foto 25	Ag/AgBr-foto 28
2M KBr	-156.6	-158.7	-158.1	-158.0	-158.3
3M KCl	-155.9	-158.0	-157.4	-157.4	-157.4
H ₂ O	-156.0	-156.3	-154.0	-158.3	-157.2
10 ⁻² M NaCl	-153.3	-155.5	-154.7	-154.6	-155.4
10 ⁻² M KCl	-153.9	-155.8	-154.3	-154.6	-155.9
10 ⁻¹ M KCl	-155.0	-156.7	-156.2	-155.9	-156.6
10 ⁻² M HCl	-157.8	-160.0	-159.9	-159.6	-160.2
10 ⁻¹ M NaCl	-154.3	-155.5	-155.6	-155.3	-156.0
10 ⁻¹ M NaHCO ₃	-156.6	-155.7	-157.5	-156.3	-158.0
10 ⁻¹ KBr	-155.2	-155.5	-156.3	-155.3	-156.0
10 ⁻³ M KOH	-156.9	-153.0	-156.6	-155.2	-157.2
3M KCl	-155.5	-157.6	-156.9	-156.9	-156.9

Zaobserwowano natomiast bardzo duży rozrzut wartości potencjału oraz duży czasowy dryft potencjału, gdy membrany referencyjne AgBr-QB, AgBr-nano, AgBr-foto, nanoszone były na podłoża inne niż Ag.

Tab. 9. Rozrzut wartości potencjału i jego czasowy dryft dla elektrod z membranami Ag Br – QB, AgBr – nano, i Ag Br – foto naniesionymi bezpośrednio na podłoża GC.

2M KBr czas kon- taktu min.	GC/AgBr- QB 80	GC/AgBr- QB 55	GC/AgBr- nano 43	GC/AgBr- nano 72	GC/AgBr- foto 41	GC/AgBr- foto 56
30 min	322.1	280.2	377.3	395.2	277.2	672.2
24 godz.	371.9	322.8	384.1	402.5	301.7	650.4
29 godz.	376.0	317.3	400.1	410.6	281.7	620.9
48 godz.	377.6	307.0	369.2	414.7	283.5	613.4

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektroda odniesienia dla pomiarów elektroanalitycznych, zwłaszcza potencjometrycznych, której prętowe podłoże wykonane jest z metalicznego srebra Ag albo z innego materiału elektronowo przewodzącego z powierzchnią aktywną pokrytą warstwą srebra Ag, oraz której powierzchnia aktywna osłonięta jest membraną polimerową uzyskaną metodą nakraplania i odparowania koktajlu referencyjnego, natomiast powierzchnie boczne podłoża są chemicznie izolowane osłoną z tworzywa sztucznego, **znamienna tym**, że membraną polimerową (3) stanowi warstwa otrzymana z koktajlu referencyjnego który zawiera zmieszane w stosunku molowym 1 : 5 drobnosproszkowane sole bromkowe srebra AgBr i potasu KBr oraz nanocząsteczki srebra Ag, wprowadzone do roztworu wyjściowego w ilości 0,1–0,3 g na 1 ml roztworu, przy czym roztwór wyjściowy złożony jest z poli(chloroku winylu) PVC, plastyfikatora sebacyanianu bis(2-etyloheksylu) DOS i rozpuszczalnika, korzystnie tetrahydrofuranu THF, odpowiednio w ilościach: 1,00–1,65 g PVC, 1,65–2,40 g DOS, i uzupełnione rozpuszczalnikiem do objętości 25 ml.
2. Elektroda według zastrz. 1, **znamienna tym**, że nanocząsteczki srebra Ag wprowadzane do koktajlu referencyjnego otrzymane są w wyniku reakcji fotochemicznego rozkładu AgBr.
3. Elektroda według zastrz. 1, **znamienna tym**, że nanocząsteczki srebra Ag wprowadzane do koktajlu referencyjnego uzyskane są w wyniku reakcji redoks rozproszonej zawiesiny AgBr z reduktorem, zwłaszcza tetrabutylboranu tetrabutylamonowego QB dodanym w ilości 2–25 mg na 1 ml koktajlu referencyjnego.
4. Elektroda według zastrz. 2 albo 3, **znamienna tym**, że nanocząsteczki srebra Ag wprowadzane są w postaci suspensji w alkoholu.
5. Elektroda według zastrz. 1, **znamienna tym**, że powierzchnia aktywna podłoża (1,2) stanowi dysk o średnicy od 0,5 do 3 mm wykonany ze srebra Ag (1) lub węgla szklanego GC, złota Au lub platyny Pt (2) pokrytych warstwą srebra (5), a osłona (4) wykonana jest z polichloroku winylu) PVC.

Rysunki

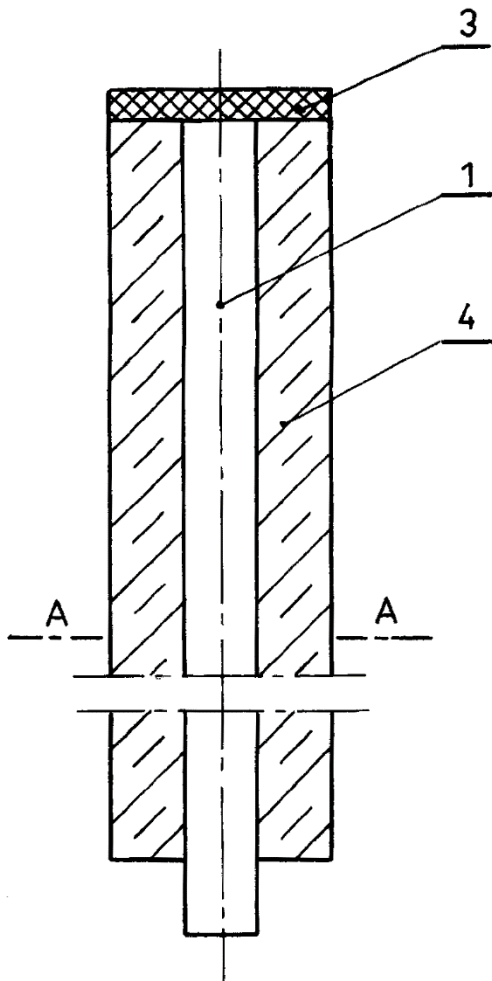


FIG.1

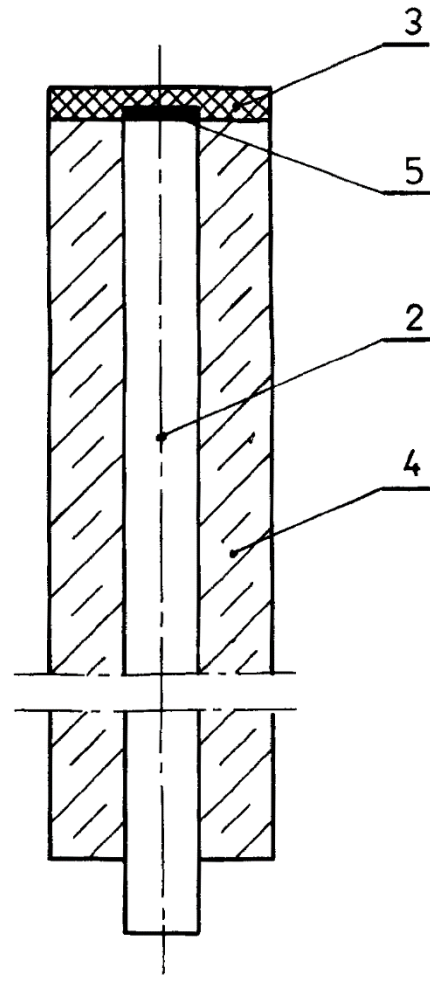


FIG.2

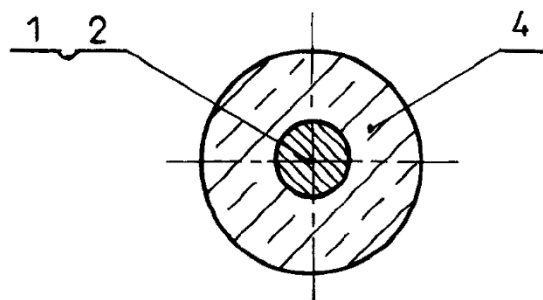


FIG.3