

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 304 176

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLICA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-63**  
(22) Přihlášeno: **30.01.2013**  
(40) Zveřejněno: **04.12.2013**  
(**Věstník č. 49/2013**)  
(47) Uděleno: **23.10.2013**  
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **04.12.2013**  
(**Věstník č. 49/2013**)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:  
**G01N 27/26** (2006.01)  
**G01N 27/30** (2006.01)  
**G01N 27/48** (2006.01)  
**G01N 27/40** (2006.01)  
**G01N 27/403** (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

EP 0017236 A.; US 2012168321 A.; DE 102010063031 A.; EP 0969281 A.; GB 2317704 A.; WO 9610742 A.

(73) Majitel patentu:

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze,  
Praha 2, CZ

(72) Původce:

Dejmková Hana Mgr., Roztoky, CZ  
Libánský Milan Bc., Praha 4, CZ  
Zima Jiří Prof. RNDr. CSc., Praha 4, CZ  
Barek Jiří Prof. RNDr. CSc., Praha 9, CZ

(74) Zástupce:

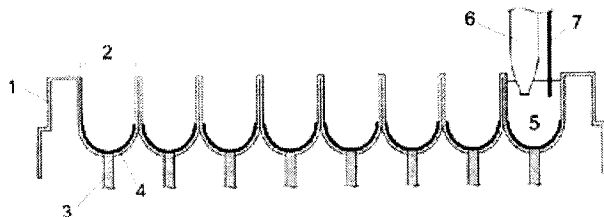
Inventia s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na Bělidle  
3, Praha 5, 15000

(54) Název vynálezu:

**Elektrochemická měřicí cela, soustava  
elektrochemických měřicích cel a způsob její  
výroby**

(57) Anotace:

Předkládané řešení popisuje elektrochemickou měřicí celu obsahující nádobku (2), do níž je v její spodní části zaveden elektrický kontakt (3) a na jejím dně je uspořádána pracovní elektroda (4) tvořená materiálem obsahujícím práškový vodivý materiál a pojivo, přičemž pracovní elektroda (4) je vodivě spojena s elektrickým kontaktem (3). Nádobkou může být například jamka mikrotitrační destičky (1).



CZ 304176 B6

## Elektrochemická měřicí cela, soustava elektrochemických měřících cel a způsob její výroby

### Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká elektrochemické měřicí cely, využitelné zejména pro voltametrická stanovení elektrochemicky aktivních látek. Rovněž se týká způsobu výroby takové elektrochemické měřicí cely.

10

### Dosavadní stav techniky

15

Voltametrické techniky jsou již po mnoho desetiletí známým způsobem, jak stanovit elektrochemicky aktivní látky organického i anorganického původu. Obvyklé uspořádání dnes vyžaduje použití tří elektrod: referenční elektrody se stabilním elektrochemickým potenciálem, pomocné elektrody, jež slouží jako přívod elektrického proudu, a pracovní elektrody, na které probíhá sledovaná elektrochemická reakce a která je klíčovým prvkem celého systému.

20

25

30

Pracovní elektroda je obvykle z kovu, vodivého materiálu na bázi uhlíku nebo ze směsi některého z uvedených materiálů s vhodným nevodivým pojivem. Vybraný materiál je zpracován do vhodného tvaru a elektroaktivní část je ohraničena izolujícím materiálem. Všechny takto připravené pevné elektrody trpí ovšem tím, že průběh elektrochemických reakcí je ovlivňován tzv. historií elektrody, tedy předchozími reakcemi, které na ní proběhly, a k dosažení opakovatelných výsledků je nutné aktivní elektrodový povrch mechanicky, chemicky či elektrochemicky očistit (aktivovat). Touto nevýhodou netrpí vzhledem ke své kapalně povaze pouze rtuťová elektroda, jejíž použití se dnes již vzhledem k obavám z toxicity rtuti nepovažuje za vhodné, a pastové elektrody, které obnovou elektrodového povrchu usnadňují, ale mají přitom jiné nevýhody, jako je snížená chemická i mechanická odolnost. V případě práce se vzorky, u kterých je potřeba ve zvýšené míře dbát na minimalizaci pasivace pracovní elektrody, pak přistupuje i problém čištění elektrody jako celku, který žádná z dosud uvedených elektrod neřeší.

35

40

Z uvedených důvodů se již dříve objevily takzvané sítotiskové elektrody, využívající jen minimální množství elektroaktivního materiálu ve formě kovového či uhlíkového prášku ve směsi s vhodným pojivem a rozpouštědlem, který je jako inkoust nanášen na destičku, nejčastěji i spolu s referenční a pomocnou elektrodou vyrobenou stejnou technikou. Toto ekonomicky nenáročné řešení umožňuje použít pro každé stanovení nový elektrodový systém. Využití uhlíkového inkoustu bylo vyzkoušeno i v uspořádání blízkém klasickému tvaru elektrody, kde usnadňuje obnovu povrchu elektrody obdobně jako v případě uhlíkových past se současným zachováním výhod pevných elektrod. Všechna tato řešení však pracují s elektrodovým systémem nezávislým na prostoru, kde je obsažen vzorek.

45

### Podstata vynálezu

50

Předmětem předkládaného řešení je elektrochemická měřicí cela, která sestává z nádobky, do níž je v její spodní části zaveden elektrický kontakt a na jejímž dně je uspořádána pracovní elektroda tvořená materiálem obsahujícím práškováný vodivý materiál a pojivo, přičemž pracovní elektroda je vodivě spojena s elektrickým kontaktem.

55

Práškováný vodivý materiál je s výhodou kovový nebo uhlíkový prášek. Lze v podstatě použít stejné vodivé materiály, jejichž použití je známo pro sítotiskové elektrody.

Pojivem je s výhodou polystyren nebo polykarbonát, lze použít i polymethylmethakrylát, polyvinylchlorid a další obdobné látky.

5 Lze využít prakticky jakoukoliv nádobku, ve výhodném provedení je nádobkou jamka mikrotitrační destičky. Možné je i použití mikrozkmavek nebo jiných plastových nádob vhodné velikosti.

10 Předmětem předkládaného vynálezu je dále soustava elektrochemických měřicích cel, obsahující mikrotitrační destičku, v níž je do alespoň dvou jamek zaveden v jejich spodní části elektrický kontakt a na jejich dně jsou uspořádány pracovní elektrody tvořené materiálem obsahujícím práškováný vodivý materiál a pojivo, přičemž každá pracovní elektroda je vodivě spojena s odpovídajícím elektrickým kontaktem. Ve výhodném provedení je elektrický kontakt zaveden a pracovní elektroda uspořádána v každé jamce mikrotitrační destičky.

15 Elektrochemická měřicí cela podle předkládaného vynálezu je natolik levná, že ji lze použít jako disposabilní, ale přitom umožňuje plnohodnotné měření.

20 Pomocná a referentní elektroda jsou do elektrochemické měřicí cely podle předkládaného vynálezu ponořeny v horní části cely, mohou být uchyceny např. v odděleném stojanu. Není-li zapotřebí obnovit celý elektrodový systém, lze využít běžnou komerčně dostupnou klasickou referentní elektrodu (kalomelovou, argentchloridovou či merkurosulfátovou) a platinový drát či plíšek jako pomocnou elektrodu. Je-li zapotřebí použít všechny elektrody disposabilní, lze podle nároků aplikace zvolit dvojici elektrod z dostupnějšího a levnějšího materiálu.

25 Předmětem předkládaného vynálezu je dále způsob výroby elektrochemické měřicí cely, jehož podstata spočívá v tom, že do nádoby se v její spodní části zavede elektrický kontakt, následně se do nádoby vpraví směs práškováného vodivého materiálu, pojiva a těkavého rozpouštědla, a vytékáním rozpouštědla se vytvoří pevný film tvořící kompozitní pracovní elektrodu.

30 Těkavá rozpouštědla jsou zejména vybrána ze skupiny zahrnující halogenovaná rozpouštědla, rozpouštědla na bázi ketonů či esterů a substituované aromatické uhlovodíky. Zejména vhodným těkavým rozpouštědlem je například dichlorethan, toluen či aceton. Odborníkům v oboru je zřejmé, že lze použít i jiná lehká organická rozpouštědla vyhovující svou těkavostí a rozpouštěním použitého polymerního elektrodového materiálu.

35 Vynález je dále osvětlen s použitím následujících obrázků a příkladů, které však nijak neomezuji rozsah ochrany.

#### 40 Popis vyobrazení

Obr. 1 ukazuje mikrotitrační destičku upravenou jako soustavu elektrochemických měřicích cel podle příkladu 1.

45 Obr. 2 ukazuje diferenční pulzní voltamogramy triclosanu získané měřením ve voltametrických celách podle příkladu 1 v závislosti na pH základního elektrolytu (hodnota pH naznačena nad křivkou). Podmínky měření: základní elektrolyt Brittonův–Robinsonův pufr : methanol (9 : 1, V/V), koncentrace triclosanu  $100 \mu\text{mol l}^{-1}$ , výška pulzu 50 mV, šířka pulzu 100 ms a rychlost skenu  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

50 Obr. 3 ukazuje závislost výšky diferenčního pulzního voltametrického píku triclosanu na koncentraci. Podmínky měření: základní elektrolyt Brittonův–Robinsonův pufr pH 7: methanol (9 : 1, V/V), výška pulzu 50 mV, šířka pulzu 100 ms a rychlost skenu  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Příklady provedení vynálezu

## Příklad 1: Soustava elektrochemických měřicích cel

5

Soustava elektrochemických měřicích cel podle tohoto příkladu je znázorněna na obr. 1.

10

Základem soustavy elektrochemických měřicích cel je polypropylenová mikrotitrační destička 1. Každá z jamek 2 destičky 1 slouží jako nezávislá elektrochemická měřicí cela. Do každé jamky 2 je ve středu dna do vyvrtaného otvoru vložen železný drát 3, sloužící jako elektrický kontakt. Kompozitní pracovní elektroda 4 se vyrobí vpravením 80  $\mu\text{l}$  inkoustu složeného z práškového grafitu a polykarbonátu v hmotnostním poměru 9:1, přičemž 0,1 g této směsi je dispergováno v 0,5 ml dichlorethanu. Při měření je do měřeného roztoku 5 ponořena referentní elektroda 6 a pomocná elektroda 7, které jsou upevněny v nezávisle stojícím stojánku (nezobrazen).

15

## Příklad 2: Stanovení triclosanu pomocí cel s integrovanou kompozitní elektrodou

20

Soustava voltametrických cel podle příkladu 1 byla použita ke stanovení triclosanu technikou diferenční pulzní voltametrie. Parametry skenu byly nastaveny následovně: výška pulzu 50 mV, šířka pulzu 100 ms a rychlost skenu 20  $\text{mV s}^{-1}$ . Během optimalizace byl použit roztok triclosanu o koncentraci 100  $\mu\text{mol l}^{-1}$ .

25

V prvním kroku byly optimalizovány parametry stanovení, zejména vhodné reakční prostředí. Jako základní elektrolyt byl použit Brittonův–Robinsonův pufr a byla zkoumána závislost odezvy elektrody na jeho pH. Největší výšku vykazoval pík v oblasti neutrálních pH, pro další měření bylo zvoleno pH 7. Bylo zjištěno, že přidavek 10 % methanolu do základního elektrolytu dále zvyšuje signál elektrody přibližně o 60 % jeho původní výšky, proto byl methanol nadále do roztoku záměrně přidáván.

30

35

Dále byla zkoumána otázka, zda je možné měřit tentýž vzorek opakovaně na téže pracovní elektrodě a jaký vliv na kvalitu stanovení má ponechání roztoku v cele po určité časové období před zahájením měření. Bylo zjištěno, že pokles při opakovaném měření je významný a je tedy nutno používat novou celu pro každý sken; naopak při ponechání roztoku bez vloženého potenciálu v cele po dobu 10 minut nedochází ke změnám průběhu základní linie ani výšky píku.

40

Za zjištěných optimálních podmínek byly změřeny základní parametry stanovení triclosanu, jako je opakovatelnost, mez detekce, mez stanovitelnosti a linearita koncentrační závislosti. Opakovatelnost stanovení byla zhodnocena z deseti následujících měření roztoku triclosanu o koncentraci 100  $\mu\text{mol l}^{-1}$ ; koncentrační závislost byla měřena v rozsahu 1 až 100  $\mu\text{mol.l}^{-1}$  a mez detekce a stanovitelnosti byla získána jako trojnásobek, respektive desetinásobek směrodatné odchylky měření nejnižší sledované koncentrace dělený směrnici koncentrační závislosti. Získané hodnoty jsou shrnuty v tabulce 1.

45

Tabulka 1. Vybrané parametry stanovení triclosanu v elektrochemické měřicí cele s integrovanou kompozitní uhlíkovou filmovou elektrodou.

Mez detekce ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ )	0,25
Mez stanovitelnosti ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ )	0,85
Korelační koeficient	0,9864
Opakovatelnost (RSD, %)	4,05 %

Průmyslová využitelnost

5 Elektrochemickou měřicí celu s integrovanou kompozitní filmovou elektrodou lze využít pro stanovení elektrochemicky aktivních organických i anorganických látek, zejména voltametrickými technikami.

10 **PATENTOVÉ NÁROKY**

15 **1.** Elektrochemická měřicí cela, **v y z n a ě n á t í m**, že obsahuje nádobku (2), do níž je v její spodní části zaveden elektrický kontakt (3) a na jejím dně je uspořádána pracovní elektroda (4) tvořená materiálem obsahujícím práškováný vodivý materiál a pojivo, přičemž pracovní elektroda (4) je vodivě spojena s elektrickým kontaktem (3).

20 **2.** Elektrochemická měřicí cela podle nároku 1, **v y z n a ě n á t í m**, že práškováným vodivým materiálem je kovový nebo uhlíkový prášek.

**3.** Elektrochemická měřicí cela podle nároku 1, **v y z n a ě n á t í m**, že pojivem je polystyren nebo polykarbonát.

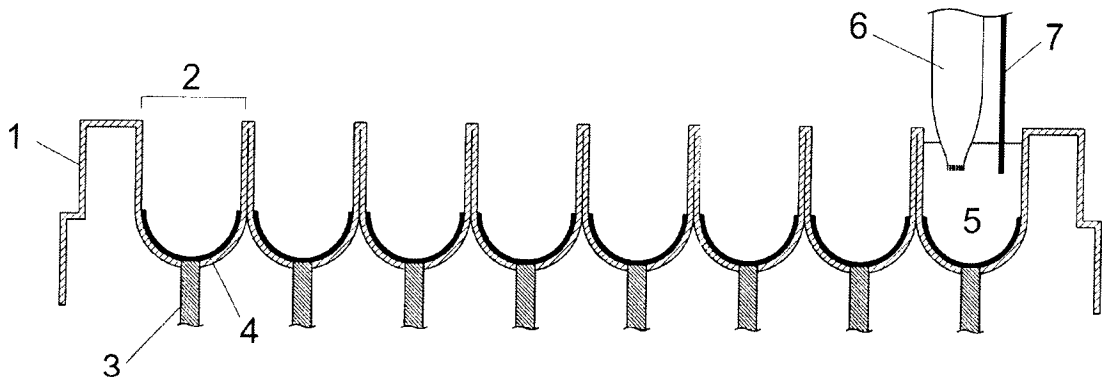
25 **4.** Elektrochemická měřicí cela podle nároku 1, **v y z n a ě n á t í m**, že nádobkou je jamka mikrotitrační destičky.

30 **5.** Soustava elektrochemických měřicích cel (1), **v y z n a ě n á t í m**, že obsahuje mikrotitrační destičku, v níž je do alespoň dvou jamek (2) zaveden v jejich spodní části elektrický kontakt (3) a na jejich dně jsou uspořádány pracovní elektrody (4) tvořené materiálem obsahujícím práškováný vodivý materiál a pojivo, přičemž každá pracovní elektroda (4) je vodivě spojena s odpovídajícím elektrickým kontaktem (3).

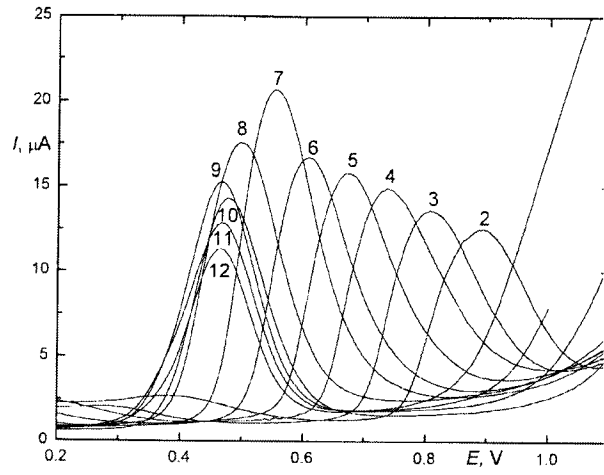
35 **6.** Způsob výroby elektrochemické měřicí cely, **v y z n a ě n ý t í m**, že do nádobky (2) se v její spodní části zavede elektrický kontakt (3), následně se do nádobky (2) vpraví směs práškovaného vodivého materiálu, pojiva a těkavého rozpouštědla, a vytěkáním rozpouštědla se vytvoří pracovní elektroda.

40

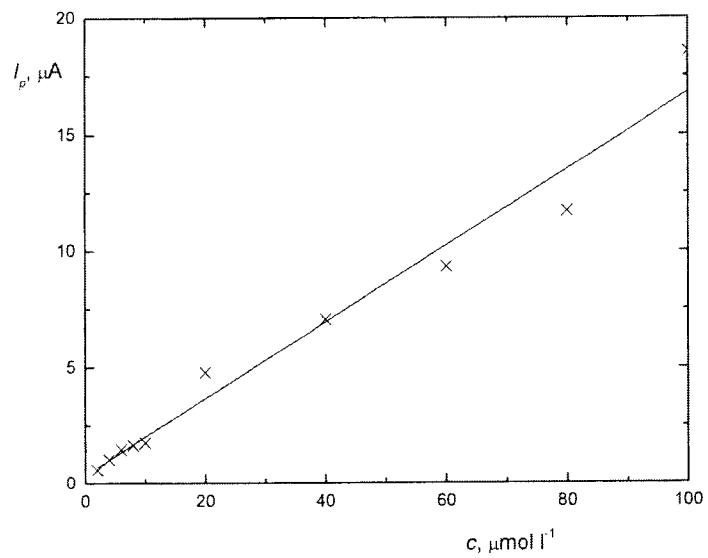
2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3

---

Konec dokumentu

---