

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 462

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

G01N 27/42 (2006.01)
G01N 27/30 (2006.01)
G01N 27/44 (2006.01)
G01N 27/28 (2006.01)
G01N 27/00 (2006.01)
G01N 31/16 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-302**
(22) Přihlášeno: **22.04.2013**
(40) Zveřejněno: **14.05.2014**
(Věstník č. 20/2014)
(47) Uděleno: **02.04.2014**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **14.05.2014**
(Věstník č. 20/2014)

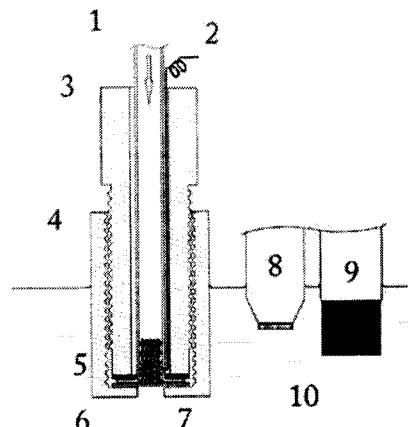
(56) Relevantní dokumenty:

JP 01172744 A.; 71524; 71525; 71526; 71527; 71528.

(73) Majitel patentu:
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze,
Praha 2, CZ

(72) Původce:
Mgr. Hana Dejmková, Roztoky, CZ
Mgr. Jan Míka, Mělník, CZ
prof. RNDr. Jiří Zima, CSc., Praha 4, CZ
prof. RNDr. Jiří Barek, CSc., Praha 9, CZ

(74) Zástupce:
Inventia s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na
Bělidle 3, 150 00 Praha 5



(54) Název vynálezu:
**Pracovní elektroda, coulometrický detektor
a způsob výměny pracovního materiálu**

(57) Anotace:
Řešení popisuje pracovní elektrodu coulometrického detektoru, která obsahuje kapiláru (1) se zavedeným elektrickým kontaktem (2), přičemž v kapiláře (1) jsou umístěny částice pracovního materiálu (7), které jsou v kapiláře (1) zadržovány filtrem (6) propouštějícím kapalinu, který je u ústí kapiláry (1) fixován. Dále je popsán coulometrický detektor obsahující pracovní elektrodu a referenční (8) a pomocnou elektrodu (9), a rovněž vhodný způsob výměny pracovního materiálu v pracovní elektrodě.

CZ 304462 B6

Pracovní elektroda, coulometrický detektor a způsob výměny pracovního materiálu

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká coulometrického detektoru s obnovitelnou náplní, využitelného pro detekci elektrochemicky aktivních látek v průtokových metodách, zejména pro metodu průtokovou injekční analýzu a HPLC. Rovněž se týká způsobu výroby takového coulometrického detektoru.

10

Dosavadní stav techniky

V moderní analytické chemii se běžně setkáváme se stanovováním analytů v proudu kapalin; tento typ měření se uplatňuje například v průmyslu, při analýze složek životního prostředí atd. Důležitou částí průtokových systémů jsou detektory, na jejichž parametry, jako jsou cena jednotlivých stanovení, citlivost, linearita odezvy a reprodukovatelnost, jsou proto kladeny velké nároky. Všechny tyto nároky dobře splňují elektrochemické metody, které se navíc vyznačují přesností, rychlostí, jednoduchostí a díky menšímu množství elektrochemicky aktivních látek i značnou selektivitou [K. Toth, K. Stulik, W. Kutner, Z. Feher, E. Lindner, *Pure and Applied Chemistry* 76:1119 (2004)].

Nejčastěji používanými detekčními technikami jsou amperometrie a coulometrie. Coulometrie na rozdíl od amperometrie pracuje s vysokým stupněm konverze stanovované látky, blízcímu se až 25 100 %. Měří se náboj potřebný na elektrochemickou reakci při konstantním potenciálu a z něj se určuje celkový obsah látky podle Faradayových zákonů [K. Stulik, V. Pacakova, *Electroanalytical measurements in flowing liquids*, E. Horwood, 1987.]. K dosažení vysokého stupně konverze je zapotřebí velký aktivní povrch elektrodového materiálu a dostatečně dlouhá doba pro kontakt analytu s pracovní elektrodou. Dostatečně velkého povrchu lze dosáhnout pomocí velkoplošných 30 rovinných nebo tubulárních detektorů [J. Lankelma, H. Poppe, *Journal of Chromatography* 125:375 (1976)], ty však vzhledem k velkému vnitřnímu objemu detektoru nejsou vhodné pro detekci v HPLC. Proto se nejčastěji používají porézní nebo granulované materiály, které zaručují dostatečně velký pracovní povrch elektrody při zachování malého vnitřního objemu detektoru. Nejčastěji se používají porézní kovy, porézní skelný uhlík (RVC) a uhlíkové nebo kovové částice 35 [W. J. Blaedel, J. H. Strohl, *Analytical Chemistry* 36:1245 (1964); E. Beinrohr, M. Nemeth, P. Tschopel, G. Tolg, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 343:566 (1992); J. Wang, H. D. Dewald, *Journal of the Electrochemical Society* 130:1814 (1983); L. I. Ilcheva, A. D. Dakashev, *Analyst* 115:1247 (1990); J. V. Kenkel, A. J. Bard, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 54:47 (1974)].

40

Nevýhodou porézních elektrod je však problém pasivace pracovního materiálu coulometrického detektoru, která nepříznivě ovlivňuje jeho odezvu. Elektrody v průtokovém uspořádání vykazují určitou odolnost proti tomuto jevu, díky odvádění produktů elektrochemické reakce od pracovní elektrody proudem kapaliny a případně také vzhledem k rezervě ve velikosti povrchu pracovního 45 materiálu. To však pasivaci zejména v prostředích komplikovaných matic reálných vzorků nezabrání úplně a následně je nutná periodická a reprodukovatelná obnova povrchu elektrody. Pro porézní materiály je mechanické čištění takřka neproveditelné [Schieffer, G. W., *Analytical Chemistry* 52: 1994 (1980)] a čištění oxidačně-redukčními mechanismy komplikuje práci s detektorem a ne vždy zaručuje dostatečně reprodukovatelnou obnovu pracovního povrchu. Nejčastěji 50 je tedy nutná výměna pracovního materiálu, která však bývá časově i finančně náročná a často vyžaduje rozebrání celého detektoru.

Za účelem zjednodušení a zrychlení výměny náplně detektoru se již dříve objevila takzvaná „jet-ring“ elektroda [C. H. Pollema, J. Ruzicka, *Analytical Chemistry* 66:1825 (1994); J. Ruzicka, *Analytica Chimica Acta* 308:14 (1995)]. Elektroda se skládá z trubičky, jejíž ústí je přiblíženo 55

k nepropustné přepážce do vzdálenosti, která umožňuje průtok kapaliny, ale ne již průchod částic náplně. Do přepážky je zabudována referentní a pomocná elektroda. Náplň je vyměňována oddálením přepážky. Tato elektroda s náplní z grafitového prášku nebo skelného uhlíku o velikosti částic 80 až 200 µm byla následně použita jako amperometrický detektor v injekční analýze; zvýšení stupně konverze bylo dosaženo pouze za použití metody stop-flow a ani v amperometrickém módu nebyl použit pro detekci v HPLC. [M. Mayer, J. Ruzicka, Analytical Chemistry 68:3808 (1996)].

Cílem předkládaného vynálezu je navrhnout coulometrický detektor se snadnou výměnou pracovního materiálu, který by zaručoval její rychlost, jednoduchost, možnost volby materiálu a nízkou cenu.

Podstata vynálezu

Předmětem předkládaného vynálezu je pracovní elektroda coulometrického detektoru, která obsahuje kapiláru se zavedeným elektrickým kontaktem. V kapiláře jsou umístěny částice pracovního materiálu. Částice jsou v kapiláře zadržovány filtrem propouštějícím kapalinu, který je u ústí kapiláry fixován. S výhodou může být fixace filtru zajištěna pomocí šroubu a koncovky. Proudění kapaliny filtrem zajišťuje spojení s referenční a pomocnou elektrodou.

Jako filtr lze použít jakýkoliv dostatečně hustý vláknitý materiál odolný vůči použitým organickým rozpouštědlům v nosném roztoku; pro svou dostupnost je zejména vhodný filtrační papír. S výhodou je kapilára opatřena obrubou, což usnadňuje fixaci filtru.

Pracovním materiálem je s výhodou kovový nebo uhlíkový prášek. Volbou velikostí částic lze ovlivnit rozložení pórů a hydrodynamický odpor pracovního materiálu. S výhodou lze použít sférické mikročástice skelného uhlíku.

S výhodou je elektrickým kontaktem platinový drát.

Předmětem předkládaného vynálezu je dále coulometrický detektor, obsahující pracovní elektrodu podle vynálezu a referentní a pomocnou elektrodu, a přepadovou nádobku, uvnitř které jsou všechny tři elektrody umístěny.

Předmětem předkládaného vynálezu je dále způsob plnění a výměny pracovního materiálu v pracovní elektrodě. Náplň použitého pracovního materiálu se z kapiláry vymyje pomocí pumpy tokem kapaliny při odstraněném filtru nebo zpětným tokem, což lze provést bez nutnosti manipulace s detektorem. Pracovní materiál se smíchá s rozpouštědlem a pomocí pumpy s dávkovacím ventilem se následně naplní tokem kapaliny mísitelné s rozpouštědlem i pracovním prostředím, tedy mobilní fázi u HPLC nebo proudem kapaliny u průtokové injekční analýzy do kapiláry. Po naplnění lze ihned pokračovat v měření.

Rozpouštědlem je s výhodou nitromethan a pracovním materiálem jsou s výhodou sférické mikročástice skelného uhlíku.

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

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 ukazuje schéma coulometrického detektoru s obnovitelnou náplní podle příkladu 1.

Obr. 2 ukazuje záznam coulometrické detekce – měření závislosti odezvy detektoru na změně průtokové rychlosti (0,3 (1), 0,5 (2), 0,7 (3) a 1,2 (4) ml min⁻¹) technikou průtokové injekční analýzy při stanovení hydrochinonu o koncentraci 100 μmol⁻¹ na detektoru podle příkladu 1. Podmínky měření: nosný roztok Brittonův–Robinsonův pufr o pH 2, objem dávkovací cívky 100 μl a detekční potenciál +1,1 V.

Obr. 3 ukazuje závislost plochy píku na koncentraci hydrochinonu; měření technikou průtokové injekční analýzy. Podmínky měření: nosný roztok Brittonův–Robinsonův pufr o pH 2, průtoková rychlost 0,7 ml min⁻¹, detekční potenciál +1,1 V a objem dávkovací cívky 100 μl.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1: Coulometrický detektor s obnovitelnou náplní

Coulometrický detektor s obnovitelnou náplní je znázorněn na obr. 1.

Základem coulometrického detektoru s obnovitelnou náplní je teflonová kapilára 1 (vnitřní průměr 0,5 mm). Do kapiláry 1 je jehlou zhotoven otvor, do kterého je zaveden kontakt pomocí platinového drátku 2. Kontakt 2 je následně utěsněn vrstvou polymeru a po jeho zaschnutí je platinový drát odizolován smršťovací bužírkou. Kapilára 1 je ukončena obrubou, tedy teplotně roztažena a zploštěna a spolu s kontaktem 2 je umístěna do šroubu 3. Koncovkou 4 je u ústí kapiláry 1 podložena ocelovou podložkou 5 zafixován filtr (filtrační papír) 6. Elektrochemickou reakci zprostředkovává práškový pracovní materiál 7. Ten sestává z 1,25 mg sférických mikročástic skelného uhlíku o průměru 10 až 20 μm, které v kapiláře 1 dosahují výšky zhruba 3 mm. Pracovní elektroda coulometrického detektoru je umístěna v přebytku mobilní fáze 10 v přepravové skleněné nádobce (nezobrazena) společně s referenční elektrodou 8 a pomocnou elektrodou 9 – všechny elektrody jsou umístěny v nezávisle stojícím stojánku (nezobrazena).

Při vnášení náplně 7 do coulometrického detektoru byl detektor připojen na pumpu s dávkovacím ventilem s externí 500 μl výměnou smyčkou. Smyčka byla naplněna suspenzí, vytvořenou smícháním 10 ml nitromethanu a 4 mg uhlíkového prášku a tokem 1 ml min⁻¹ methanolu byl plněn detektor.

Příklad 2: Stanovení hydrochinonu pomocí coulometrického detektoru s obnovitelnou náplní

Coulometrický detektor s obnovitelnou náplní podle příkladu 1 byl použit ke stanovení hydrochinonu metodou průtokové injekční analýzy. Jeho náplň byla měněna, aby bylo zabráněno případnému snížení analytického signálu, pro proměření 20 až 30 vzorků. Všechna měření byla prováděna v nosném roztoku Brittonova–Robinsonova pufru o pH 2.

V prvním kroku byly optimalizovány parametry stanovení, a to průtoková rychlost, vkládaný potenciál a objem dávkovací cívky. Během optimalizace byl použit roztok hydrochinonu o koncentraci 100 μmol l⁻¹ připravený v Brittonově–Robinsonově pufru o pH 2. Závislost odezvy detektoru na průtokové rychlosti byla naměřena od 0,4 do 1,4 ml min⁻¹. Do 0,8 ml min⁻¹ byla plocha získaná detekcí takřka konstantní, při dalším zvyšování průtokové rychlosti docházelo k jejímu snižování. V celém naměřeném intervalu docházelo k nárůstu výšky píků. Optimální hodnota 0,7 ml min⁻¹ byla zvolena jako kombinace mezi dostatečnou účinností detektoru a krátkou dobou trvání analýzy. Následně byla proměřena závislost odezvy detektoru na vkládaném potenciálu. Z naměřeného intervalu od +0,3 V do +1,5 V byla největší plocha a výška píku při +1,1 V, proto byla tato hodnota zvolena pro další měření. Posledním optimalizovaným parametrem byl objem dávkovací cívky. Jako optimální byla určena hodnota 100 μl; při dalším zvětšení

objemu dávkovací smyčky již nedocházelo k výraznému nárůstu výšky píku, pouze k jeho rozšířování.

5 Za zjištěných optimálních podmínek byly změřeny základní parametry stanovení hydrochinonu, jako je opakovatelnost, mez detekce, mez stanovitelnosti, a lineární dynamický rozsah. Stálost odezvy detektoru byla určena z výšky 30 po sobě jdoucích nástřiků vzorku o koncentraci 100 $\mu\text{mol l}^{-1}$ v případě, že náplň detektoru nebyla měněna a pro 5 náplní pořízených v různé době při práci s coulometrickým detektorem za optimálních podmínek. Koncentrační závislost je lineární v rozsahu 4 až 100 $\mu\text{mol l}^{-1}$ a mez detekce a stanovitelnosti byla získána jako trojnásobek, respektive
10 desetinasobek směrodatné odchylky měření nejnižší sledované koncentrace. Získané hodnoty jsou shrnuty v tabulce 1.

15 Tabulka 1. Vybrané parametry stanovení hydrochinonu coulometrickým detektorem s obnovitelnou náplní

| | |
|--|--------|
| Mez detekce ($\mu\text{mol l}^{-1}$) | 0,44 |
| Mez stanovitelnosti ($\mu\text{mol l}^{-1}$) | 1,46 |
| Korelační koeficient | 0,9997 |
| Opakovatelnost na jedné náplni (RSD, %) | 1,39 |
| Opakovatelnost při výměně náplně (RSD, %) | 1,86 |

20 Průmyslová využitelnost

Coulometrickou detekci lze využít pro stanovení elektrochemicky aktivních organických i anorganických látek průtokovými metodami, zejména průtokovou injekční analýzou a HPLC.

25

P A T E N T O V É N Á R O K Y

30

1. Pracovní elektroda coulometrického detektoru, **v y z n a ě n á t í m**, že obsahuje kapiláru (1) se zavedeným elektrickým kontaktem (2), přičemž v kapiláře (1) jsou umístěny částice pracovního materiálu (7), které jsou v kapiláře (1) zadržovány filtrem (6) propouštějícím kapalinu, který je u ústí kapiláry (1) fixován.

35

2. Pracovní elektroda podle nároku 1, **v y z n a ě n á t í m**, že fixace filtru (6) je zajištěna prostřednictvím šroubu (3) a koncovky (4).

40

3. Pracovní elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **v y z n a ě n á t í m**, že kapilára (1) je opatřena obrubou.

4. Pracovní elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **v y z n a ě n á t í m**, že materiálem filtru (6) je filtrační papír.

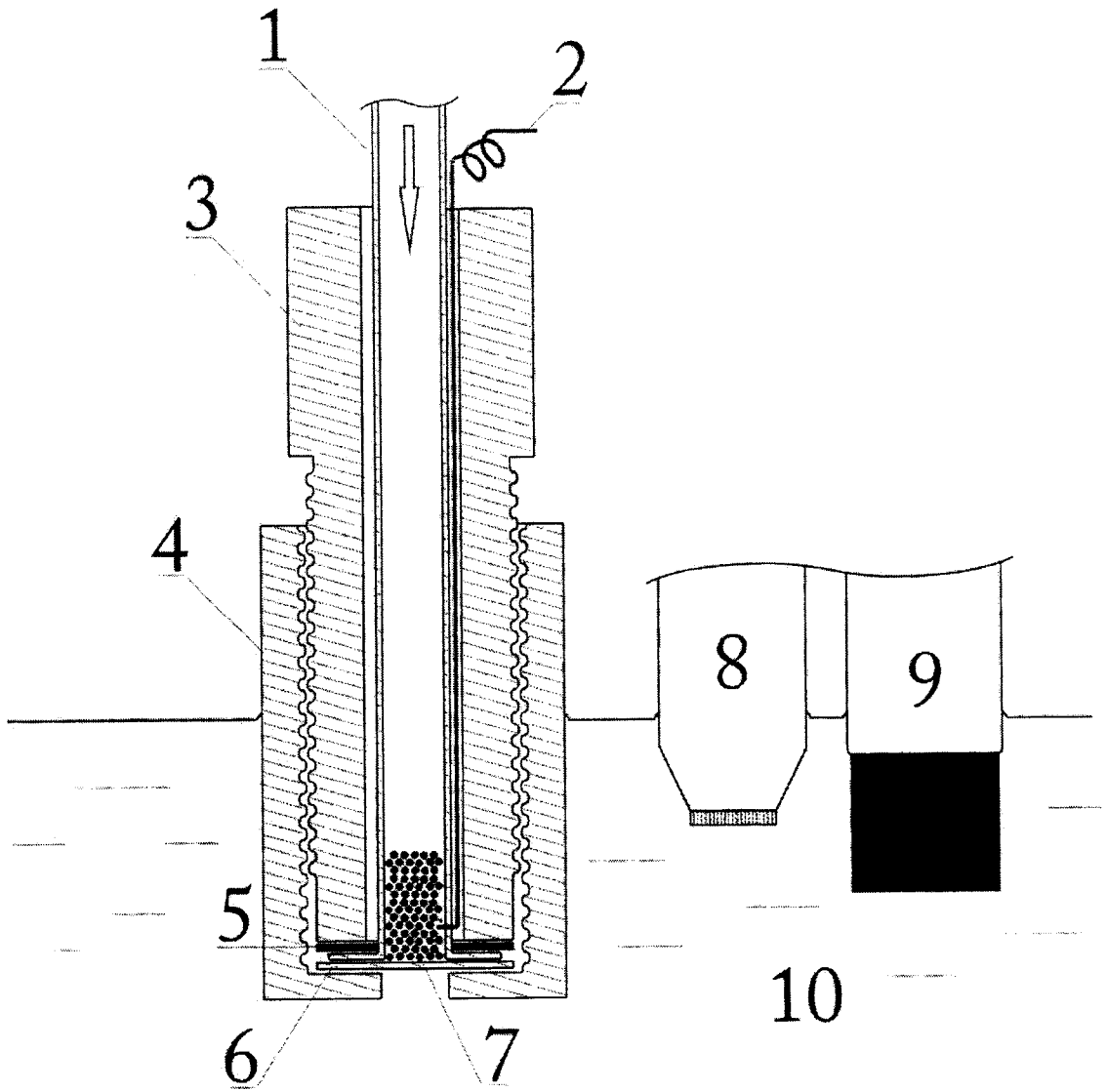
45

5. Pracovní elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **v y z n a ě n á t í m**, že pracovním materiálem (7) je kovový nebo uhlíkový prášek, s výhodou jsou pracovním materiálem (7) sférické mikročástice skelného uhlíku.

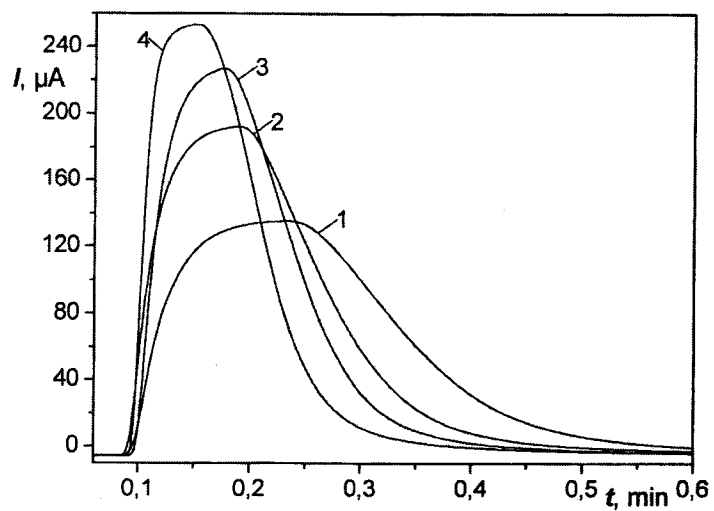
6. Pracovní elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **v y z n a ě n á t í m**, že elektrickým kontaktem (2) je platinový drát.
- 5 7. Coulometrický detektor, obsahující pracovní elektrodu podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje referentní (8) a pomocnou elektrodu (9), a přepadovou nádobku, uvnitř které jsou všechny tři elektrody umístěny.
- 10 8. Způsob výměny pracovního materiálu v pracovní elektrodě podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, **v y z n a ě n ý t í m**, že použitý pracovní materiál (7) se z kapiláry (1) vymyje pomocí pumpy tokem kapaliny při odstraněném filtru (6) nebo zpětným tokem, nový pracovní materiál (7) se následně smíchá s rozpouštědlem a pomocí pumpy s dávkovacím ventilem se pak naplní tokem kapaliny do kapiláry (1).
- 15 9. Způsob podle nároku 8, **v y z n a ě n ý t í m**, že rozpouštědlem je nitromethan a pracovním materiálem (7) jsou sférické mikročástice skelného uhlíku.

20

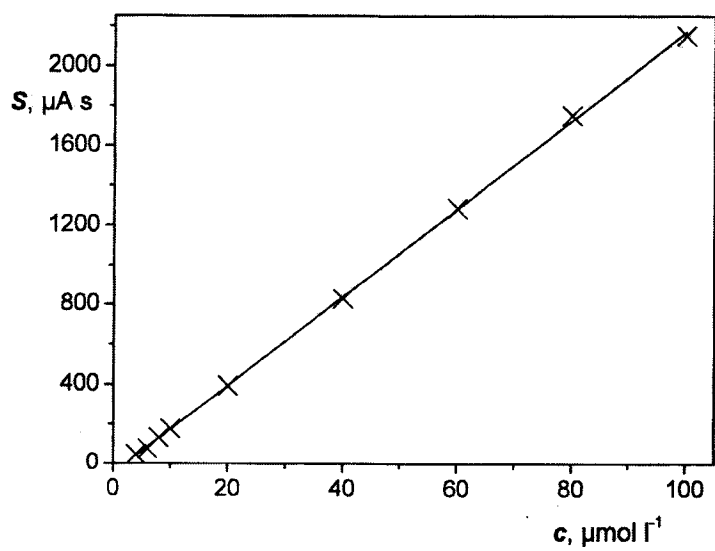
2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3

Konec dokumentu
