

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

28 234

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

G01N 27/49 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2015-30887**
(22) Přihlášeno: **24.03.2015**
(47) Zapsáno: **19.05.2015**

- (73) Majitel:
Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká
fakulta, Praha 2, CZ
- (72) Původce:
Mgr. Andrea Hájková, Nymburk, CZ
RNDr. Vlastimil Vyskočil, Ph.D., Lipová, 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 užitého vzoru:
**Kombinovaný miniaturizovaný elektrodový
systém se stříbrnou amalgamovou
elektrodou**

CZ 28234 U1

Kombinovaný miniaturizovaný elektroodový systém se stříbrnou amalgamovou elektroodou

Oblast techniky

Předkládané technické řešení se týká konstrukce kombinovaného miniaturizovaného elektroodového systému s pracovní stříbrnou pevnou amalgamovou elektroodou.

5 Dosavadní stav techniky

Voltametrické techniky jsou citlivé a finančně nenáročné, proto jsou vhodné pro sériová stanovení stopových množství elektrochemicky aktivních organických i anorganických látek. Běžně se využívají v tříelektroodovém zapojení: referenční elektroda se stabilním potenciálem (např. argentchloridová, merkurosulfátová, kalomelová), pomocná elektroda, mezi níž a pracovní elektroodou teče elektrický proud, a pracovní elektroda, na které probíhá sledovaná elektrochemická reakce. Pracovní elektroda je z vodivého materiálu a může mít různý tvar a rozměr. Elektroaktivní část je zpravidla ohraničena izolujícím materiálem. Pro oblast redukci se vzhledem k neopodstatněným, avšak existujícím, obavám z toxicity kovové rtuti velmi intenzivně hledají nové elektroodové materiály, které by mohly nahradit rtuť a zároveň by odpovídaly konceptu tzv. zelené analytické chemie. Těmto požadavkům nejvíce odpovídají amalgamové elektrody. Především rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda byla využita pro citlivé voltametrické stanovení stopového množství celé řady nebezpečných látek.

V dnešní době se nejčastěji setkáváme s poptávkou po ekonomicky nenáročném zařízení, které provede rychlé měření přímo v terénu, a po zařízení miniaturních rozměrů, které je schopno změřit vzorky mikrolitrových objemů.

Cílem předloženého technického řešení je poskytnout kombinovaný, kompaktní a miniaturizovaný elektroodový systém se stříbrnou pevnou amalgamovou elektroodou jako pracovní elektroodou.

Podstata technického řešení

Předmětem předkládaného řešení je kompaktní kombinovaný miniaturizovaný elektroodový systém pro voltametrické techniky obsahující tělo, stříbrnou pevnou amalgamovou elektroodu jako pracovní elektroodu, referenční elektroodu a pomocnou elektroodu, který lze využít ke stanovení elektrochemicky redukovatelných látek v mikrolitrových objemech vzorku, např. v jamce mikrotitrační destičky.

Tělo kombinovaného miniaturizovaného elektroodového systému má s výhodou výšku do 100 mm, a spodní část tvaru komolého kužele, přičemž menší podstava tohoto kužele tvořící zároveň plochu, z níž vystupují pracovní a pomocná elektroda, má průměr do 10 mm, s výhodou do 6 mm. Horní část těla je tvaru válce navazujícího na větší podstavu komolého kužele.

V horní části těla je uspořádána zátka z epoxidové pryskyřice, v níž jsou vedeny kontakty pro všechny tři elektrody. Ve spodní části těla je uspořádána druhá zátka z epoxidové pryskyřice, kterou prochází pracovní a pomocná elektroda a otvor vyplněný porézním materiálem (filtrační papír, bavlna atd.). Tento otvor vyplněný vodivým porézním materiálem ve tvaru v podstatě válce prochází celou zátkou po výšce. V těle systému mezi oběma zátkami je umístěn roztok referenčního elektrolytu, do nějž zasahuje referenční elektroda. Otvor vyplněný porézním materiálem zajišťuje vodivé spojení mezi měřeným roztokem a vnitřním prostorem vyplněným referenčním roztokem s referenční elektroodou. Ve výhodném provedení je ve stěně válcové části těla zátkou uzavíratelný otvor pro doplňování referenčního elektrolytu.

V jednom výhodném provedení může být tělo vyrobeno z plastu, například z plastové mikropipetovací špičky, odříznutím nejužší části špičky.

V dalším výhodném provedení je referenční elektroodou argentchloridová elektroda, a roztokem referenčního elektrolytu je nasycený roztok KCl.

V dalším výhodném provedení je pomocnou elektroodou platinový drát.

Hlavními přednostmi tohoto technického řešení jsou možnost jednoduchého měření přímo v terénu bez nutnosti použití křehkých skleněných elektrod, malé rozměry systému, snadná přenosnost, automatické měření a stanovení analytu v mikrotitrační destičce ve vzorcích o objemech několika μl . Možnost připojení k přenosnému elektrochemickému analyzátoru (např. typu PlamSens) a přenosnému počítači umožňuje naprostou mobilitu systému.

Objasnění výkresů

Obr. 1A schematicky znázorňuje kombinovaný miniaturizovaný elektrodový systém podle Příkladu 1 Obr. 1B ukazuje fotografii spodní části tohoto systému.

RE - referentní argentchloridová elektroda; WE - pracovní rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda; AE - pomocná platinová elektroda; 1 epoxidová pryskyřice; 2 - otvor pro doplnění nasyceného KCl se zátkou; 3 - nasycený roztok KCl; 4 - úzký otvor vyplněný porézním materiálem (filtrační papír, bavlna atd.) a zajišťující vodivé spojení mezi analyzovaným roztokem a prostorem vyplněným nasyceným roztokem KCl, v němž je ponořena referentní elektroda.

Obr. 2. Diferenční pulsní voltamogramy 2-aminofluoren-9-onu ($c = 100 \mu\text{mol l}^{-1}$) naměřené na kombinovaném miniaturizovaném elektrodovém systému v prostředí methanol - Brittonův-Robinsonův pufr (1:9); hodnoty pH Brittonova-Robinsonova pufru: 2,0 (1), 4,0 (2), 6,0 (3), 8,0 (4), 10,0 (5), 12,0 (6), rychlost polarizace 20 mV s^{-1} ; výška pulsu -50 mV ; šířka pulsu 100 ms ; objem roztoku $100 \mu\text{l}$; voltamogramy reprezentující optimální prostředí pro stanovení 2-aminofluoren-9-onu pomocí diferenční pulsní voltametrie jsou zaznačeny tlustou čarou.

Obr. 3. Diferenční pulsní voltamogramy 2-aminofluoren-9-onu naměřené na kombinovaném miniaturizovaném elektrodovém systému v prostředí methanol - Brittonův-Robinsonův pufr pH 4,0 (1:9) v koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; koncentrace 2-aminofluoren-9-onu ($\mu\text{mol l}^{-1}$): 0 (0), 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6); regenerační potenciály $E_{\text{reg},1} = 0 \text{ mV}$ a $E_{\text{reg},2} = -1200 \text{ mV}$; rychlost polarizace 20 mV s^{-1} ; výška pulsu -50 mV ; šířka pulsu 100 ms ; objem roztoku $100 \mu\text{l}$; vložena odpovídající kalibrační závislost; konfidenční pásy jsou sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ ($n = 5$).

Příklady uskutečnění technického řešení

Příklad 1: Konstrukce kombinovaného miniaturizovaného elektrodového systému

Schéma kombinovaného miniaturizovaného elektrodového systému je znázorněno na obr. 1. Tělo bylo připraveno z 1 ml plastové mikropipetovací špičky. Miniaturizovaný elektrodový systém se skládá ze tří elektrod: 1) pracovní elektroda WE (stříbrná pevná amalgamová elektroda, která může být leštěna nebo pokryta rtuťovým filmem nebo rtuťovým meniskem), 2) referentní argentchloridová elektroda RE ($\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{nasycený KCl}$) a 3) pomocná elektroda AE (2,0 mm platinový drát o průměru 0,8 mm). Porézní materiál 4 (např. filtrační papír, bavlna atd.) zajišťuje vodivý kontakt mezi vnitřním roztokem 3 nasyceného KCl a měřeným roztokem. Části spodního a horního těla byly utěsněny zátkami 1 z epoxidové pryskyřice. Otvor 2 v horní části těla slouží pro doplnění vnitřního roztoku nasyceného KCl a je uzavřen zátkou.

Příprava rtuťovým meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrody k měření byla prováděna amalgamací a následnou elektrochemickou aktivací (v roztoku $0,2 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ po dobu 300 s při vložení napětí -2200 mV) a elektrochemickou regenerací (skokově vkládán kladnější regenerační potenciál $E_{\text{reg},1}$ a zápornější regenerační potenciál $E_{\text{reg},2}$ v intervalech 0,1 s po dobu 30 s). Takto byl obnovován i povrch elektrody v případě její pasivace. Pro použití tohoto kombinovaného miniaturizovaného elektrodového systému v terénu bylo úspěšně využito siřičitanu sodného pro odstranění rušícího kyslíku z roztoku v redukčních oblastech oproti vybublávání dusíkem, které je v terénu složitější. Odstranění kyslíku může být provedeno jednoduchým přidavkem pevného siřičitanu sodného. Siřičitan sodný lze použít pouze v neutrálních a zásaditých prostředích. V kyselých oblastech dochází k hydrolýze, uvolnění oxidu siřičitého a změně pH. Siřičitan sodný nesmí ovlivnit odezvu analytu - tvar a výšku voltametričeského signálu analytu.

Příklad 2: Voltametrické stanovení 2-aminofluoren-9-onu s použitím kombinovaného miniaturizovaného elektrodového systému, použití siřičitanu sodného pro odstranění kyslíku z roztoku

Kombinovaný miniaturizovaný elektrodový systém byl použit ke stanovení 2-aminofluoren-9-onu který byl zvolen jako modelový ekotoxický analyt, technikou diferenční pulsní voltametrie. Parametry skenu byly nastaveny následovně: výška pulsu -50 mV, šířka pulsu 100 ms a rychlost polarizace 20 mV s⁻¹. Během optimalizace byl použit roztok 2-aminofluoren-9-onu o koncentraci 100 μmol l⁻¹. V prvním kroku byly optimalizovány parametry stanovení, zejména vhodné reakční prostředí. Jako základní elektrolyt byl použit Brittonův-Robinsonův pufr a byla zkoumána závislost odezvy analytu na pH prostředí (obr. 2).

Při použití siřičitanu sodného pro odstranění kyslíku bylo použito pro další měření optimální pH 10,0. Signál 2-aminofluoren-9-onu nebyl ovlivněn přidávkem siřičitanu sodného, proto byl použit pro měření v mikrotitrační destičce. Do jamky v mikrotitrační destičce byl nadávkován roztok 2-aminofluoren-9-onu v prostředí methanol - Brittonův-Robinsonův pufr pH 10,0 (1:9) o objemu 100 μl. Přidáním pevného siřičitanu sodného (0,02 g) došlo k nasycení roztoku a odstranění kyslíku. Tako byly naměřeny kalibrační křivky v koncentračním rozmezí 1 až 100 μmol l⁻¹ 2-aminofluoren-9-onu technikou diferenční pulsní voltametrie v prostředí methanol - Brittonův-Robinsonův pufr pH 10,0 (1:9) s regeneračními potenciály $E_{reg,1} = -200$ mV a $E_{reg,2} = -1600$ mV.

Základní parametry stanovení 2-aminofluorenu-9-onu bez využití siřičitanu sodného a s ním jsou uvedeny v tabulce 1. Opakovatelnost stanovení byla zhodnocena z patnácti následujících měření roztoku 2-aminofluoren-9-onu o koncentraci 100 μmol l⁻¹; koncentrační závislost byla měřena v rozsahu 1 až 100 μmol l⁻¹ a mez stanovitelnosti byla vypočtena jako desetinasobek směrodatné odchylky deseti opakovaných měření sledované látky o koncentraci odpovídající nejnižšímu bodu příslušné kalibrační přímky vydělený směrnici kalibrační přímky.

Tabulka 1. Vybrané parametry stanovení 2-aminofluoren-9-onu na miniaturizovaném elektrodovém systému.

Prostředí	Methanol – BR pufr pH 4,0 (1:9)	Methanol – BR pufr pH 10,0 (1:9) + Na ₂ SO ₃
Koncentrační rozmezí (μmol l ⁻¹)	1–10	1–10
Mez stanovitelnosti (μmol l ⁻¹)	0,8	1,0
Koeficient determinace	0,9988	0,9968
Regenerační potenciály	$E_{reg,1} = 0$ mV $E_{reg,2} = -1200$ mV	$E_{reg,1} = -200$ mV $E_{reg,2} = -1600$ mV
Opakovatelnost (s_r , %), $n = 15$	5,2	5,6

Příklad 3: Použití kombinovaného miniaturizovaného elektrodového systému na modelových vzorcích pitné a říční vody

Praktická použitelnost nových metod vyvinutých pomocí miniaturizovaného elektrodového systému byla ověřena na přímém voltametrickém stanovení 2-aminofluoren-9-onu v modelových vzorcích pitné a říční vody o objemu 100 μl.

Mez stanovitelnosti dosažená v těchto vzorcích je srovnatelná se stanovením v deionizované vodě. Měřením v malém objemu (100 μl) po použití prekoncentrace analytu pomocí extrakce na pevné fázi je možno docílit snížení hodnoty meze stanovitelnosti. Při předpokládané prekoncentraci analytu z objemu 1000 ml do objemu 100 μl (prekoncentrační faktor 10 000) by teoretická hodnota meze stanovitelnosti mohla být až 10 pmol l⁻¹.

Průmyslová využitelnost

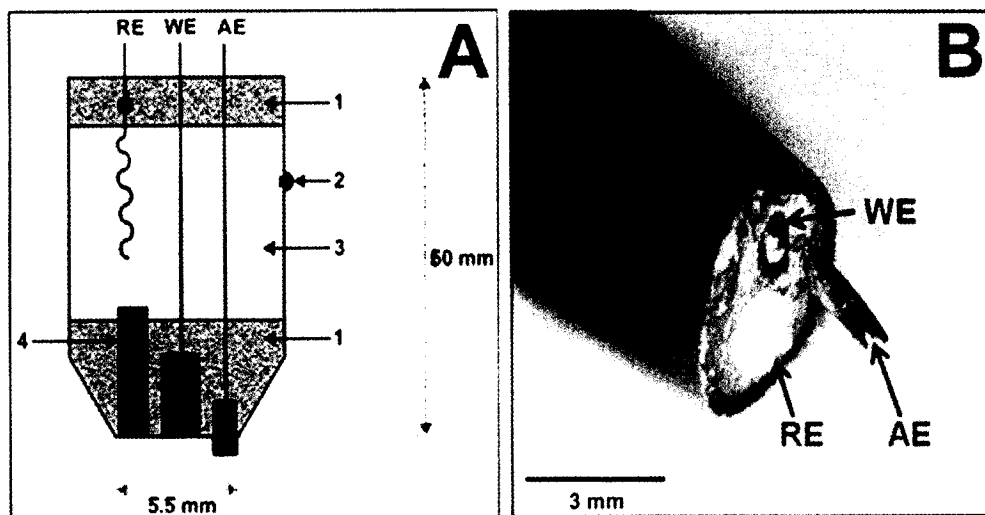
Měření s kompaktním miniaturizovaným elektrodovým systémem lze plně automatizovat a měřit v jamkách mikrotitrační destičky pomocí již dnes dostupných robotických zařízení. Pro své malé rozměry a kompaktnost je kombinovaný miniaturizovaný elektrodový systém snadno přenosný a lze jej využít pro rychlá terénní měření elektrochemicky aktivních látek v redukční oblasti.

Využití pro voltametrické stanovení elektrochemicky redukovatelných látek. S výhodou lze tento miniaturizovaný systém uplatnit zejména při sériových stanoveních v jamkách plastových mikrotitračních destiček.

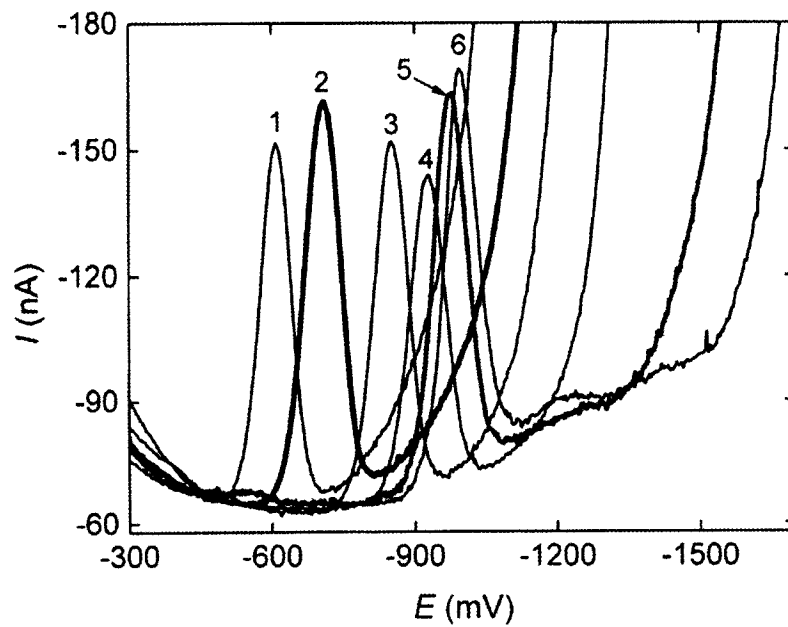
N Á R O K Y N A O C H R A N U

- 10 **1.** Elektrodový systém pro voltametrické techniky, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje tělo se zabudovanou stříbrnou pevnou amalgamovou elektrodou jako pracovní elektrodou, referenční elektrodu a pomocnou elektrodu přičemž v horní části těla je uspořádána zátka z epoxidové pryskyřice, v níž jsou vedeny kontakty pro všechny tři elektrody, a ve spodní části těla je uspořádána druhá zátka z epoxidové pryskyřice, v níž je uspořádána oblast z porézního materiálu ve tvaru v podstatě válce procházející celou zátkou po výšce, dále je ve druhé zátkce uspořádána pracovní a pomocná elektroda, a v těle systému mezi oběma zátkami je umístěn roztok referenčního elektrolytu, do něž zasahuje referenční elektroda.
- 15
- 20 **2.** Elektrodový systém podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že tělo má výšku do 100 mm a spodní část tvaru komolého kužele, přičemž menší podstava tohoto kužele tvořící zároveň plochu, z níž vystupují pracovní a pomocná elektroda, má velikost do 10 mm, s výhodou do 6 mm, a ho í část těla je tvaru válce navazujícího na větší podstavu komolého kužele.
- 25 **3.** Elektrodový systém podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že je ve stěně těla zátkou uzavíratelný otvor pro doplňování referenčního elektrolytu.
- 30 **4.** Elektrodový systém podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že tělo je připravené z plastu, s výhodou z plastové mikropipetovací špičky, odříznutím nejužší části špičky.
- 35 **5.** Elektrodový systém podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **v y z n a ě n ý t í m**, že je referenční elektrodou argentchloridová elektroda a roztokem referenčního elektrolytu je nasycený roztok KCl.
- 40 **6.** Elektrodový systém podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **v y z n a ě n ý t í m**, že je pomocnou elektrodou platinový drát.

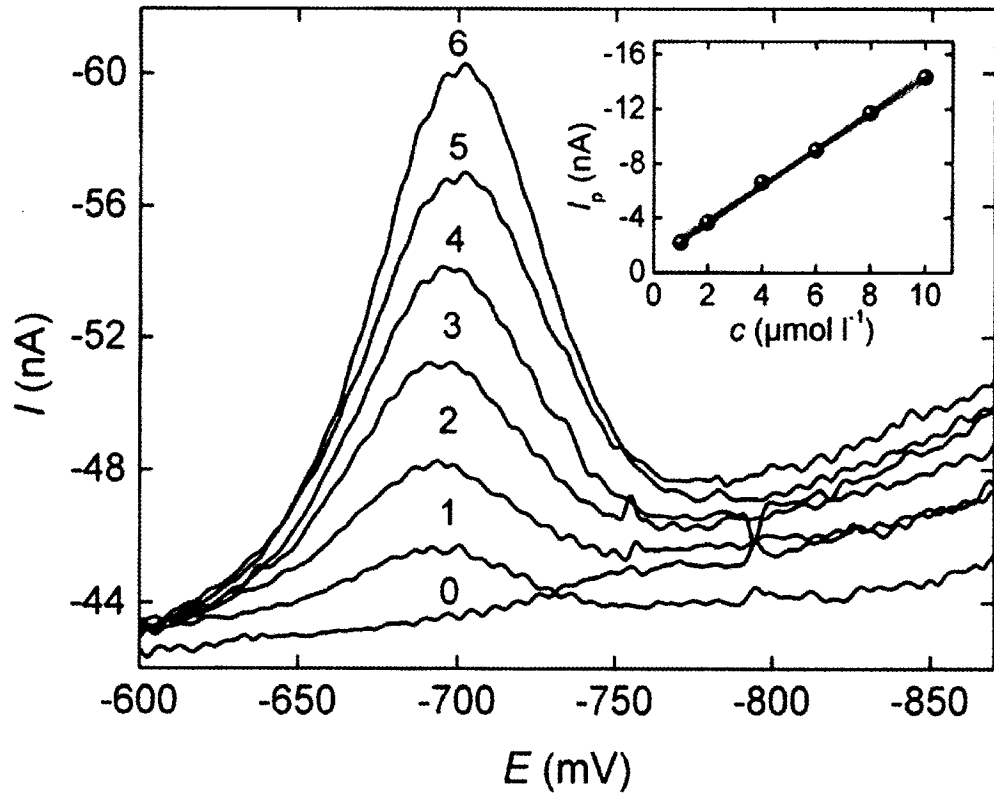
2 výkresy



Obr. 1.



Obr. 2.



Obr. 3.

Konec dokumentu
