

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

英 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 案 號 : , ☐ 有 ☐ 無 主 張 優 先 權
1993, 5, 28 9311035.1

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 : , 寄 存 日 期 : , 寄 存 號 碼 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

本發明係有關一種電化學金屬分析之方法。且亦有關於用在執行該方法之設備。本發明特別有關於分析微量金屬，其可存在於生物及化學的樣本中。該樣本可包括人類及動物之血液，血漿，血清及組織樣本，下水道污物，食物，飲用水，土壤，地表及地下水，油漆，灰塵，石油化學品，以及空氣。本發明特別地可應用在分析重金屬，包括過渡鎳系及銅系元素。第三及第四族金屬，包括錫與鉛亦可分析。

已被使用之金屬分析之電化學方法包括陽極及陰極，電流及電壓極譜分析。這些用以分析生樣本中之微量金屬之技術的共同問題為此金屬有力地與該樣本中之成分鍵結以使直接測量變成不可能。必須消化此生物樣本以使其釋放出金屬或使用其它類似金屬使鍵結位置飽合。酸解同時並加入鉻、汞及 / 或鈣已被用來使血液樣本釋汞鉛以允許由陽極極譜分析法進行測量。在電化學方法用來分析微量金屬及生物樣本所遭遇到更深入之問題為，此樣本之成分，不論是否被消化，會有一損害效果於電化學方法，其發生於電極表面。此可以藉由高度稀釋的樣品來克服，但如此稀釋會在分析敏感度上有害。傳統的薄層汞電極為根本之分析受制於分析物溶液體積的差異，並依賴高度地受控制之擴散特性。

依照本發明之第一方面，電化學金屬分析的設備包括一薄片狀電極，其具有一層汞或一汞化合物或鹽支撐於其

五、發明說明()

上。

該薄片狀電極較佳地由印刷法製成。

該電極可包括一印刷的碳電極，例如金屬網印刷或噴墨印刷電極，而該碳層被覆蓋於一或更多導電線路之上。其它的印刷或堆積之技術亦可使用。該導電線路、碳層與攻層可藉連續的印或堆積的步驟被方便地應用至底質。

該汞層可包括一層可滲透的高分子材料，其中汞或汞化合物或鹽被噴灑。製造如此之薄層是很方便的，因為汞之形式可有二價汞或亞汞鹽類或其它汞化合物，例如錯合物，均能被應用於溶解沈積電極上的高分子層之內。該鹽類或化合物於使用時，藉由電化學還原被轉換為金屬汞，藉以形成一具有優越電化學性質之薄金屬層。於分析時，該二價汞或亞汞鹽類擴散到大量的溶液中之現象可藉該高分子層之存在而防止或實質上地被減少。此提供了一優點，關於一種包括具有表面汞層之電極之排列，該汞層係藉由例如電鍍而形成。因汞蒸氣而產生之毒物問題被減至最低，且於貯存時因吸收雜質進入金屬層所造成之污染亦得以避免。乾式貯存為較有利的。

該汞層可包括汞齊。具有如鎳金屬之汞劑減低了分析物，如鋅及銅，在電極上之交互作用。

高分子可用在該可滲透層者包括：羥乙基纖維素，乙基羥乙基纖維素，乙基纖維素，纖維素硝酸鹽，纖維素醋酸鹽，聚乙烯醋酸鹽，聚乙烯醇，聚乙烯吡咯酮，聚氯乙

五、發明說明()

烯，聚氨基甲酸酯，聚碳酸酯，芳基聚醚，例如聚醚砜或聚醚酮，包括官能基化之聚醚，如磺酸化聚醚砜。可使用離子或陽離子交換膜。

較佳的高分子聚合物為羥乙基纖維素及其它纖維素衍生物。這些材料允許簡單形成薄層，其具有良好的滲透能力。此外，有一不可預期的性質，如使用纖維素或其它纖維素衍生物對其他金屬之回應則無改變。羥乙基纖維素亦不可預期地將鉛及銅及峰分離，藉以加強所得之解析度。此使得當使用單一之具有高濃度銅及低濃度的鉛或其它金屬之電極時，亦允許類似的分析。將銅校正至高水平能夠精確的執行。對不同的金屬的敏感度，如鉛，藉使用該修飾過的纖維素高分子聚合物而增加。

使用較佳之高分子聚合物的另一優點為其容許電化學發生時不受可使電極變髒之變性的生物分子或活性物種之沈積之干擾。更強有力且有效的樣品消化試劑可以使用。該試劑在其它的情況下或許可能抑制電化學分析。

該汞溶液能被施用到此薄層，藉由將此溶液施用到該電極表面，例如藉由印刷。或是，該電極可被浸入汞鹽或化合物之溶液中。或是，預製之含有汞鹽之高分子聚合物薄膜能被施用至此電極。

在本發明較佳的實施例中，一種包括羥乙基纖維素或類似之水溶液高分子聚合物之墨水可與汞鹽類連同一種電化學電鈍性不溶之微粒材料混合。此墨水可以篩網印刷或

五、發明說明()

其它方式施用到一碳電極。較佳的鈍性粒狀材料之實例為氧化鋁，氧化鈦及其它鈍性金屬氧化物。可被使用的替代材料包括滑石，漂白土，乳液及其可用來當成藥學產品之塗覆劑、染色劑或膨脹劑。較佳的微粒材料為不可溶於水的，親水性的，且具有顆粒大小分布介於 $0.1\mu\text{m}$ 與 $100\mu\text{m}$ 之間。該材料較佳地在電化學分析時為鈍性的。

使用微粒材料為較佳的，因為該材料可增強該汞鹽薄層之再水合作用，當還原擴散至汞層外之汞鹽類時。該材料可增加該電極表面區域的活性位置。此造成電化學訊號強度之增加且能延伸線性回應及分析的範圍。在另一實施例中，一種墨水可包括或其它水溶性高分子聚合物，二價汞鹽及一離子化鹽類，如氯化鉀。

依據本發明之第二方面，一種電化學金屬分析的方法包括以變性劑或干擾劑處理分析物樣本之步驟，隨後藉使與本發明之第一個觀點中相同的設備來分析。

此變性劑或干擾劑用來破壞介於金屬和它其分析物中之組成之間的分子內及分子間之氫鍵，親水性及疏水性之作用和其它偶極吸引力。較佳的變性物為無電化學活性的。高分子可被顯露而釋出強力鍵結的金屬，雖然共價鍵應不會被破壞。生物分子之斷裂並不合適，因為所造成之破片會被隨後之分析所干擾。熱或微波變性法亦可使用。

較佳的變性劑包括界面活性劑，酸類，硫酸銨及其它強鹼鹽類。熟於此技者知道許多其它的變性劑，清潔劑，

五、發明說明()

如月桂基硫酸鈉(sodium lauryl sulphate)亦被使用。

固體界面活性劑或酸類可用於該設備，例如十六基三甲基溴化胺(CTAB)及十六基溴化吡啶可被使用。固體變性劑可被混入可滲透的高分子聚合物薄層內。可選擇地，該變性劑可混入另一層，其則鄰近於該高分子薄層。例如，此變性劑可覆於該高分子聚合物薄層之止，如此，樣品於在與電極接觸前須先通過該薄層。

依據本發明之電極可結合一高分子聚合物薄層覆於該含汞薄層之上或之下。該添加之薄層可用來減少分析物之成分間之作用，伴隨發生在電極表面的電化學過程。該薄層可藉印刷或人工之方法將其覆於含汞薄層之上。此添加之薄層可用來減少汞自電極表面逃逸。

在分析時，對電化學過程發生有損壞效應之藥劑可於分析前藉由膠體過濾，通過一或多個印刷分離薄層，或使用分離藥劑的方法來去除。

脂酶及蛋白酶可被使用在以變性劑或干擾劑處理之前。脂酶在分析下水道污染廢棄物或食品這類含有大量油脂物質時特別地有用。

此設備更可包括一個分析物樣品容器。該容器包括一試管或其它容器，於其中，該電極配置及安排以使樣品接觸該電極。選擇地，一真空器及針可被使用。該容器為公認使用於血液取樣技術者。實例為Vacutainer(商標)或毛細管充填裝置。該容器可與一定量之變性劑結合。例如，

五、發明說明()

一部分乾燥的變性劑可供給至該容器內，當分析物加入時，作為溶解之用。

本發明具有之優點為該電極使得一容易使用之系統方便製造。該系統可包括微處理機控制可移動工具，做為實地試驗之應用。一種無試劑測試系統，結合了無校正電極與試樣調整錠被提供。該系統能由非專精人員使員，仍可提供與原子吸收光譜相當之精確度與正確度。參考下列圖形，本發明以實例之方式作進一步描述，但並非用以限制本發明：

第1圖說明一種依據本發明之電極；

第2圖顯示於第1圖A-A中分之橫截面，用於本明之不同實施例中；

第3圖顯示本發明之血鉛分析與原子吸收光譜之結果的關係；

第4圖為用於鉛分析的墨水快速印刷電之校正圖形；

第5圖為用於銅分析的墨水快速印刷電之校正圖形；

第6圖說明使用墨水快速印刷電極對鉛及鎘之測量；

第7圖為一對於在油漆中的鉛之校正曲線；

第8圖顯示掃描電極分析與ELPAT AA引用值的關係；

第9圖為一對於在油漆粉塵中的鉛之校正曲線；

第10圖為一對於在陶瓷物中的鎘之校正曲線；

第11圖為一對於在陶瓷物中的鉛之校正曲線；

第12圖顯示鉛與鎘的同時測定；

五、發明說明 ()

第13圖顯示測定在機動車輛廢氣中之鉛；以及

第14圖為一使用1-癸烷硫酸鈉變性劑之血鉛校正曲線

。

電極之製備

電極以下列方法製備：

聚酯薄膜(厚度為 $635\mu\text{m}$)以連續之薄層藉由篩網印刷及噴墨印刷整個塗覆。第一層施用的為篩網印刷的銀/氯化銀。此由3個平行導電線路所組成。這些線路之一末端當成外部的電連接器，另一端則延伸至測試目標區。

第二層導電碳墨水則以篩網印刷成為兩個墊狀物，其中一個在目標區末端橫過兩條銀/氯化銀線路之末端。

第三層電絕緣墨水則被篩網印刷於整個電極之上且含有的窗口。其中一個窗口暴露此電極之三條銀/氯化銀線路在外部的連接器末端之段(大約1公分)。另一窗口露出一迴路測試目標區約1公分直徑。所有3個導電線路伸入此測試目標窗口。參考電極線路包括該暴露的銀/氯化銀線路，且工作及相反之電極包括覆以碳墨水之銀/氯化銀線路，如此，沒有來自後面兩個線路之銀/氯化銀墨

於測試目標中。

價汞鹽層，其被印刷於中央線路(工作

測試目標窗口之範圍內。兩個方

：1)以水為基底之墨水之篩網印刷，

(12mg/ml)及羥乙基纖維素($0.5\%\text{w/v}$)

五、發明說明 ()

及氯化鉀 (50mM)。

第 1 圖及第 2 圖說明依據本發明之電極。第 1 圖為此電極之平面圖。一個不可滲透的塑膠底質 1 帶有一絕緣層 2，而導電性之銀與氯化銀層 3 則沈積於其上。導電碳層 4 則覆於銀 / 氯化銀層 3 的其中兩個之上，且一可滲透之高分子聚合物層 5 則沈積於該中央碳層之上。該可滲透的高分子聚合物層 5 含有汞鹽如前所述。一可滲透的高分子聚合物覆蓋層 6 可如第 2 圖中之一些實施例中所顯示的。在此電極的使用方面，一連接器零件 7 可被插入一連接器 (未顯示) 連接至偵測及信號生成裝置。

第 2a 圖為第 1 圖 A-A 部分之橫截面，為一實施例，其中提供了包含該汞鹽之高分子聚合物層塗覆於該工作電極區域及無高分子聚合物塗覆層。第 2b 圖顯示另一種排列方式，其中該含汞層覆於此工作電極，但可滲透之覆蓋層覆蓋整個電極。第 2c 圖又顯示另一種排列方式，其中含汞層覆蓋整個電極測試區且沒有使用高分子聚合物覆蓋層。第 2d 圖顯示第 2c 圖之另一種排列方式，其中一高分子聚合物覆蓋層覆蓋該含汞高分子聚合物。第 2e 圖顯示另一實施例，其高分子聚合物層及高分子聚合物覆蓋均僅覆蓋

所有樣本分析之電化學方法為差別脈
。所使用之沈積電壓為 -0.8 伏特且沈積

五、發明說明 ()

時間對血液分析為 5 分鐘，對水分析為 165 秒。

利用酸變性劑之血鉛分析

以 EDTA 處理過的靜脈血液樣品 ($100\mu\text{l}$) 被加入一體積 ($500\mu\text{l}$) 之 $0.5M^{**}$ 鹽酸並混合均勻。在一 15 分鐘之潛伏時間後，一部分 ($75\mu\text{l}$) 已酸化之血液以逐滴之方式使用本文所之電極進行測試。本樣本之參考分析則使用原子吸收光譜進行。其結果顯示於圖 3。

對飲用水中鉛及銅之測定之第一測試草案

20ml 以不同水平之鉛及銅處理過之飲用水樣本藉加入一 pH4.0 之緩衝劑銨以調整。大約 $200\mu\text{l}$ 之該樣本加至電極之測試目標區，如此該區完全被覆蓋且開始進行分析。全部之分析時間為 3 分鐘，結果則顯示於第 6 圖。

對飲用水中鉛及銅之測定之第二測試草案

5ml 之加入不同水平之鉛及銅之飲用水樣本藉加入一 pH4.0 之緩衝劑銨以調整。連接至分析工具之一電極插入該樣品中並開始分析。全部的分析時間為 3 分鐘。

對油漆中鉛之測定之測試草案

使用一 12 毫米直徑之軟木鑽孔器自一油漆樣品中挖出面積大約一平方公分區域之樣品。該樣品置於一 50 毫升圓錐型底部之塑膠試管中分割破片。5 毫升 25% 濃硝酸加至該油漆樣品且此混合物於 50 瓦特功率輸之超音波水浴中潛伏 30 分鐘以萃取鉛。該萃取之樣品用含有 50mM 氯化鉀之純水稀釋至最終體積為 50 毫升。一 5 毫升部分之油漆萃取樣

五、發明說明()

品置於一5毫升之試管中，一連接至分析工具之電極浸入該樣品且開始分析。全部的分析時間為35秒。該結果則顯示於第7圖及第8圖。第9圖確證該實驗值與ELPAT AA引用值間有良好之關連性。

對灰塵中鉛之測定測試草案

一稱重過定量之標準灰塵樣品置於一具圓錐形底部之50毫升塑膠試管中。15毫升25%之濃硝酸加入該灰塵樣品且將其置於一具瓦特功率輸出之超音波水浴中潛伏30分鐘以萃取樣品使用純水稀釋至最終體積為50毫升。5毫升部分之灰塵萃取液置入一5毫升之試管中，加入調節劑錠，其中包含電解質與染料，並溶解。一連接至分析工具之電極浸入該樣品並開始分析。全部的分析時間為45秒。此結果顯示於第9圖。

對陶瓷品中鎘與鉛之測定測試草案

六個相同，任意選擇之陶瓷物單元以清潔劑清洗，以自來水及隨後以蒸餾水溼潤並乾燥。每一單元均注入4%醋酸至內部充溢6-7毫米。每一單元均以一完全不透明的玻璃版覆蓋以防止蒸發且使其於室溫下(22±2℃)保持24小時。由每一單元取得5毫升萃取液則置入樣品試管中，其中每一個均含有一個樣品調節劑錠，並使其溶解。鉛/鎘測試以先前描述之方式進行。一連結至分析工具之電極浸入該樣品中。開始分析。全部的分析時間為60秒。對鎘之校正曲線顯示於第10圖，且對鉛之曲線則於第11圖。第

五、發明說明 ()

12圖顯示於4%醋酸與氯化鉀中同時測定鎘及鉛。

對空氣及汽車排放物中鉛之測定測試草案

具有或不具有含汞層之電極維持於汽車廢氣排放處之
之處約5秒，將該電極連接至分析工具且浸入5毫升純水樣
品中，其中溶解了一pH4.0之緩衝劑鎂，並開始分析。介
於汽車運轉使用有鉛或無鉛燃料之間的差別可清楚地辨別
如第13圖中所顯示的。

使用1-癸烷硫酸鈉作為變性劑之血鉛分析

捐血者血液樣本(10毫升)加入不同量(介於 $10\mu\text{l}$ 與
 $100\mu\text{l}$ 之間)的鉛標準溶液(50ppm)，重複地轉換以確定
完全混合並允許平衡30分鐘。將1-癸烷硫酸鈉(20毫克)固
體樣品溶於每一個血液樣本且劇烈混合。 $200\mu\text{l}$ 部分則
加至該電極之目標區且開始測試。結果顯示於第14圖。

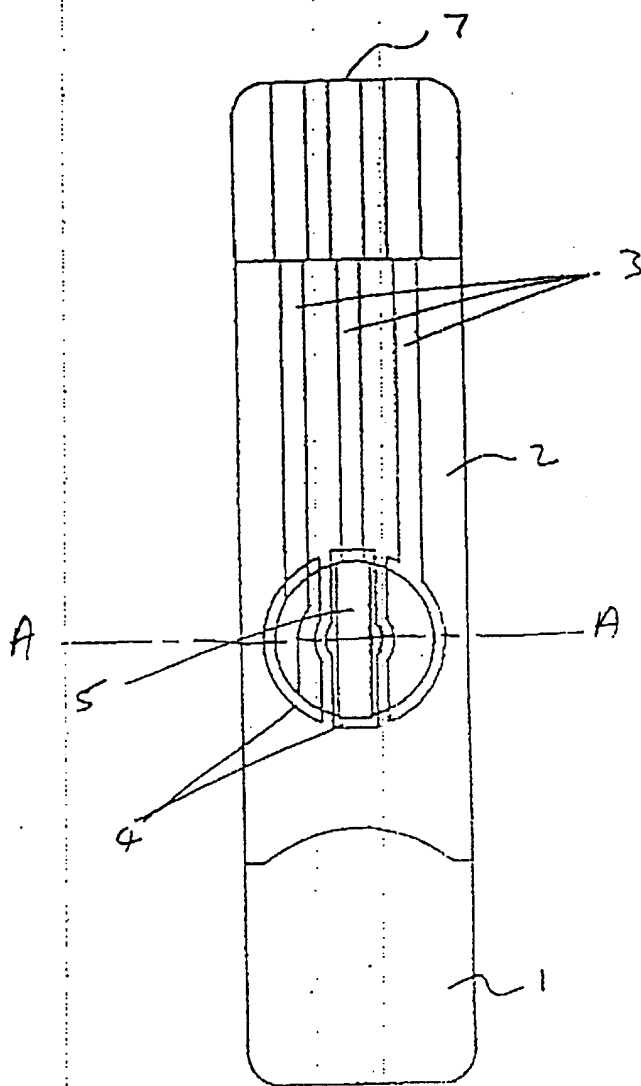
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

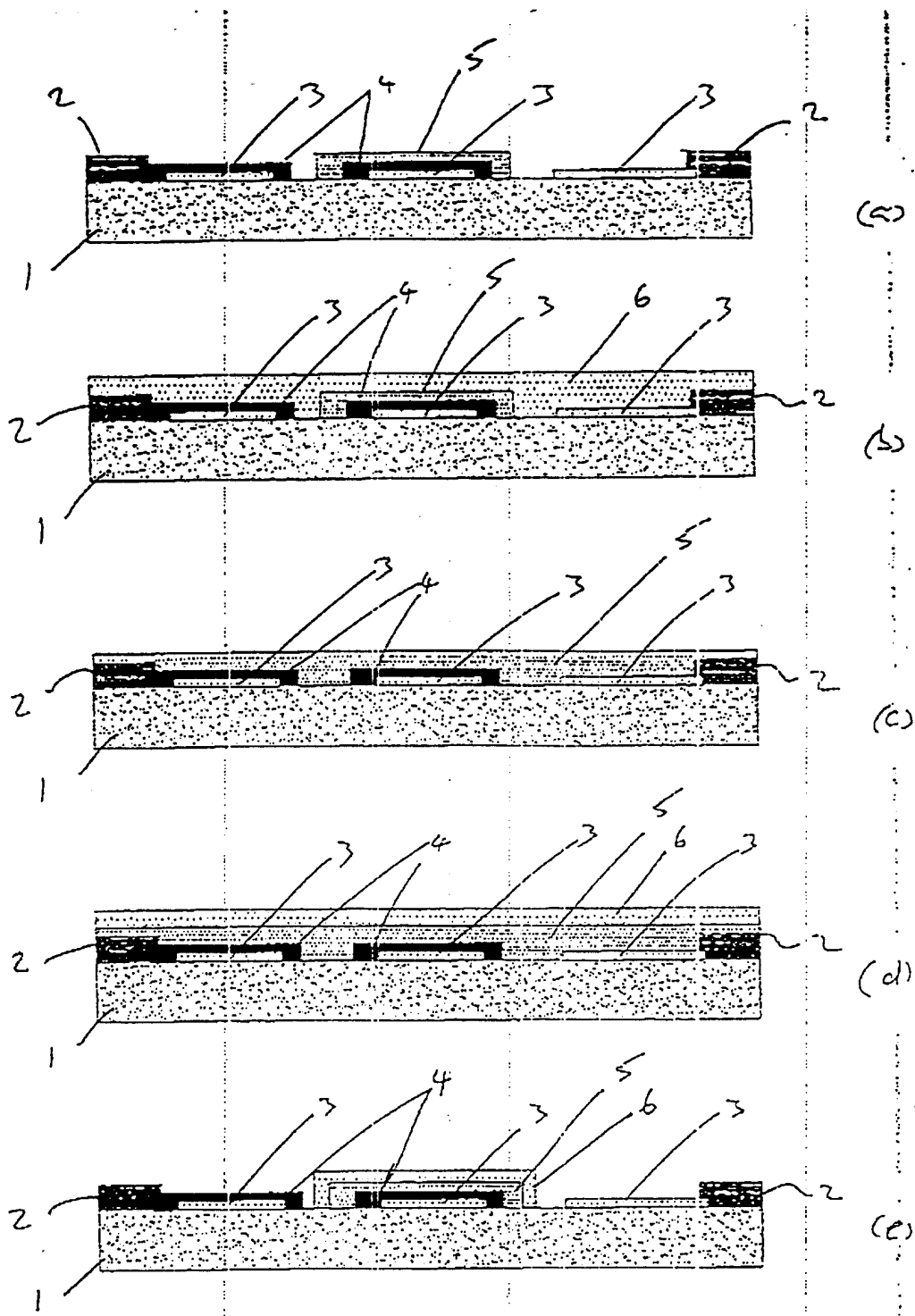
錄

300281

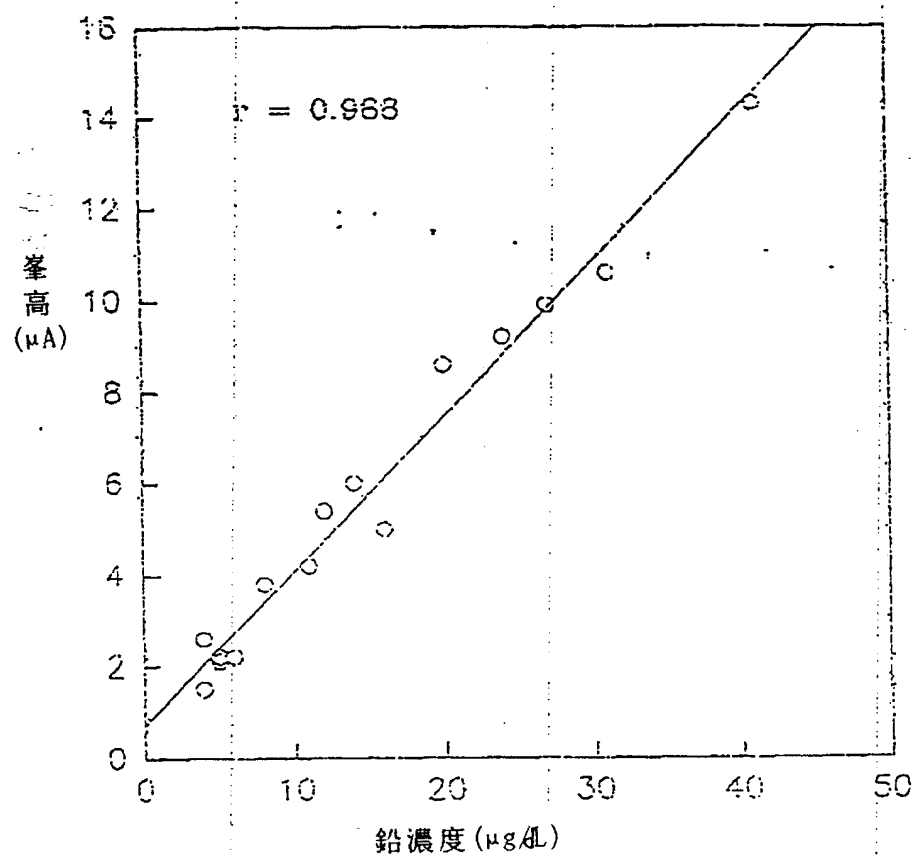
中
譯
圖



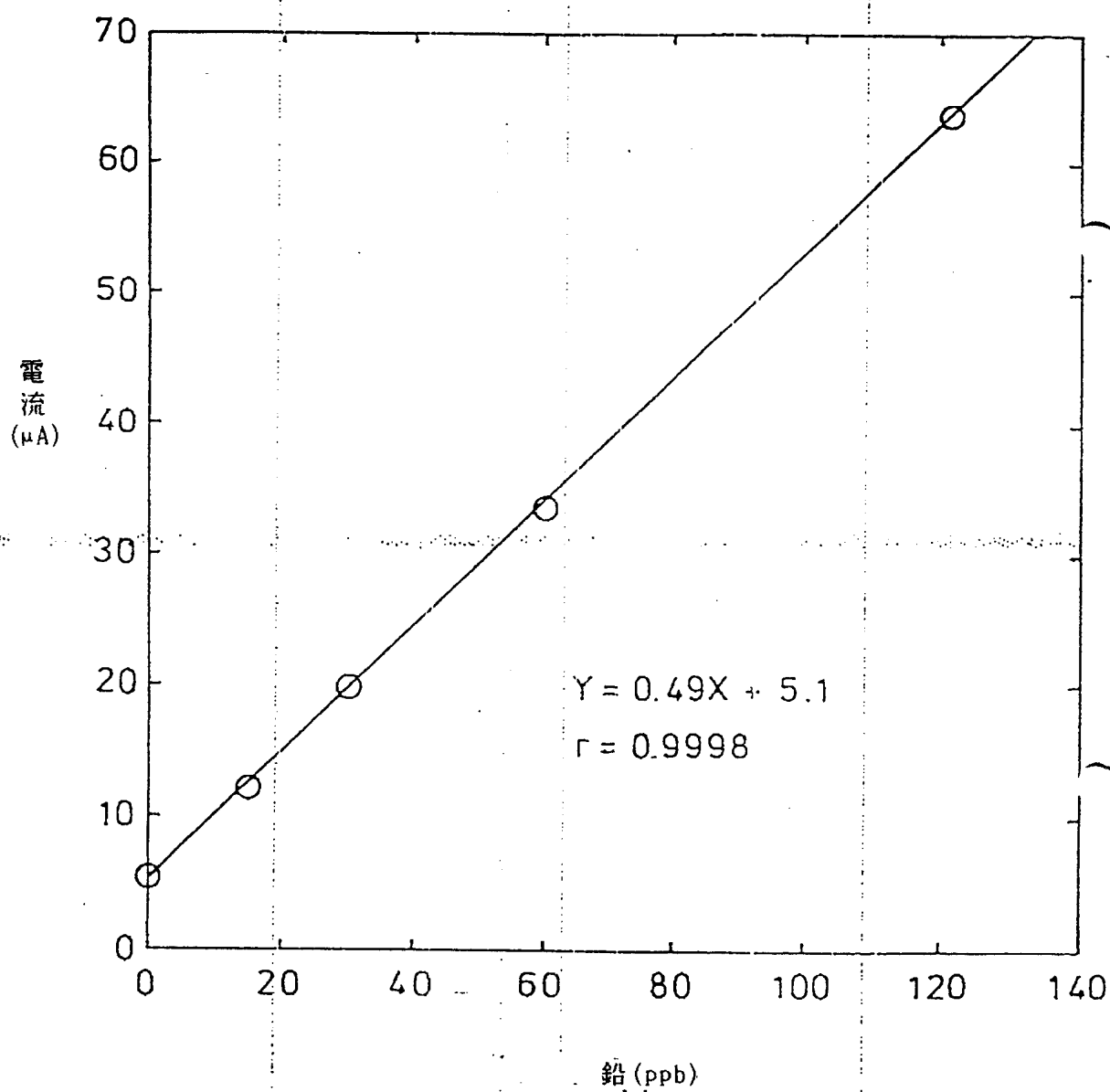
第 1 圖



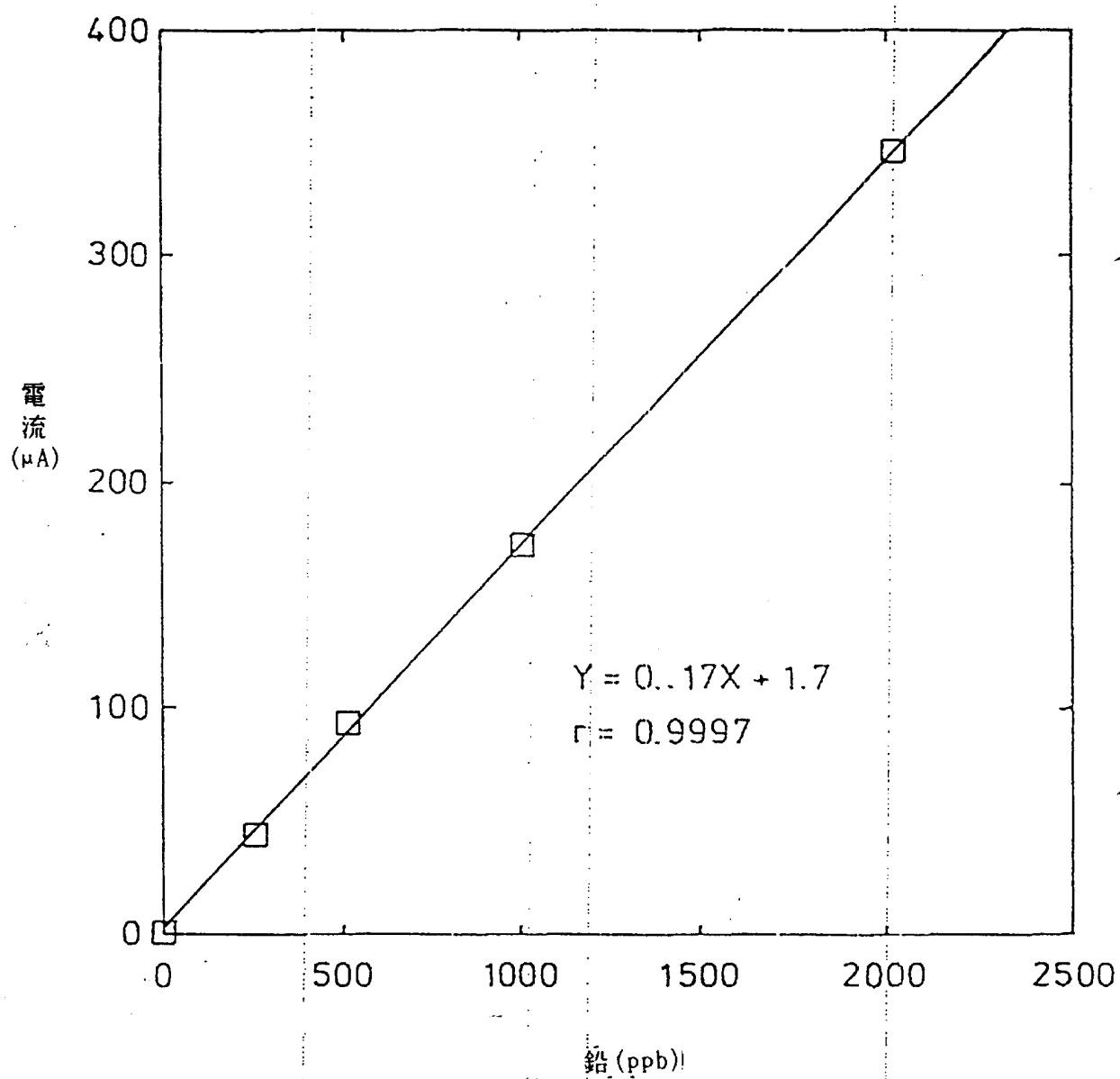
第 2 圖



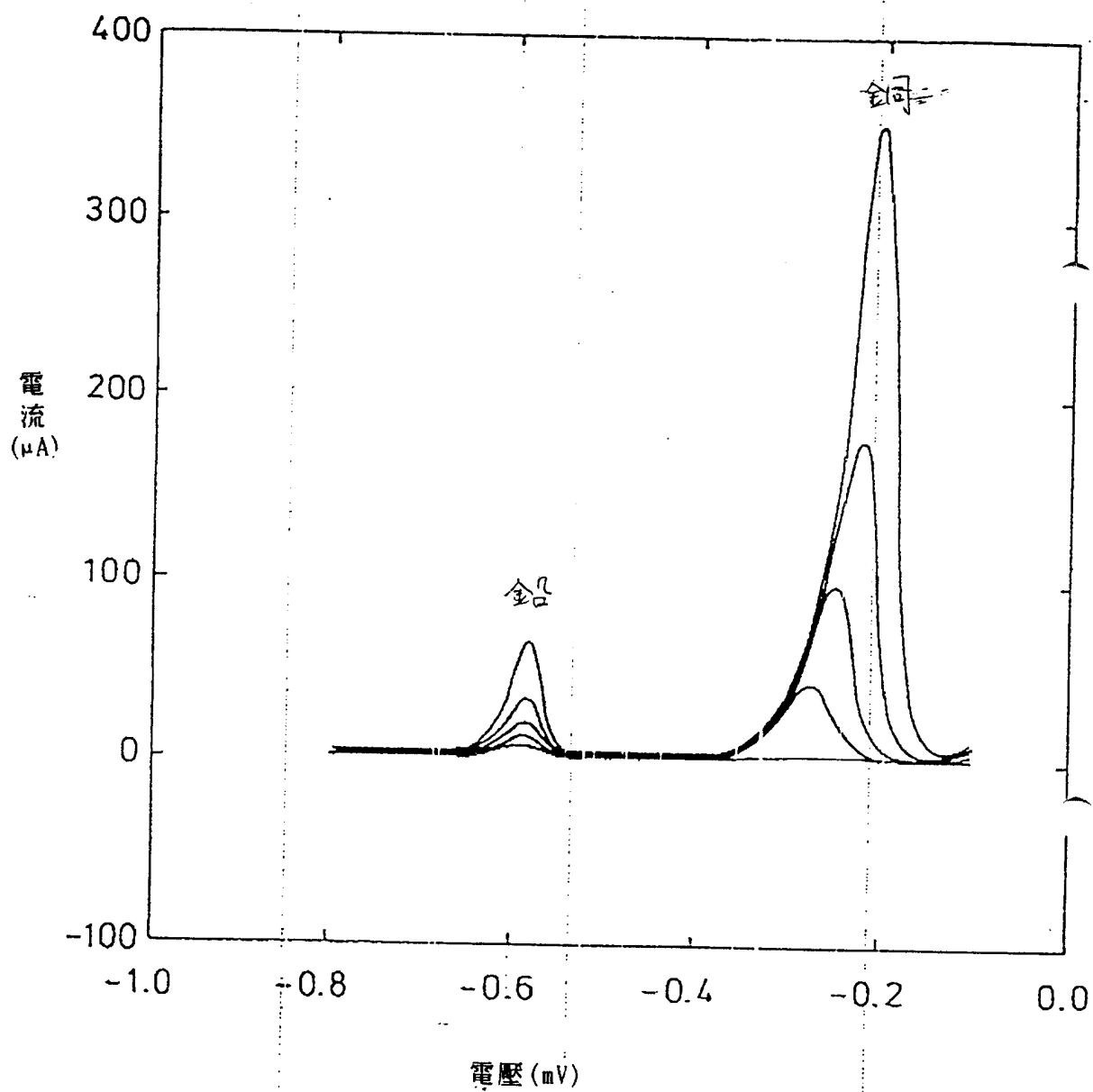
第 3 圖



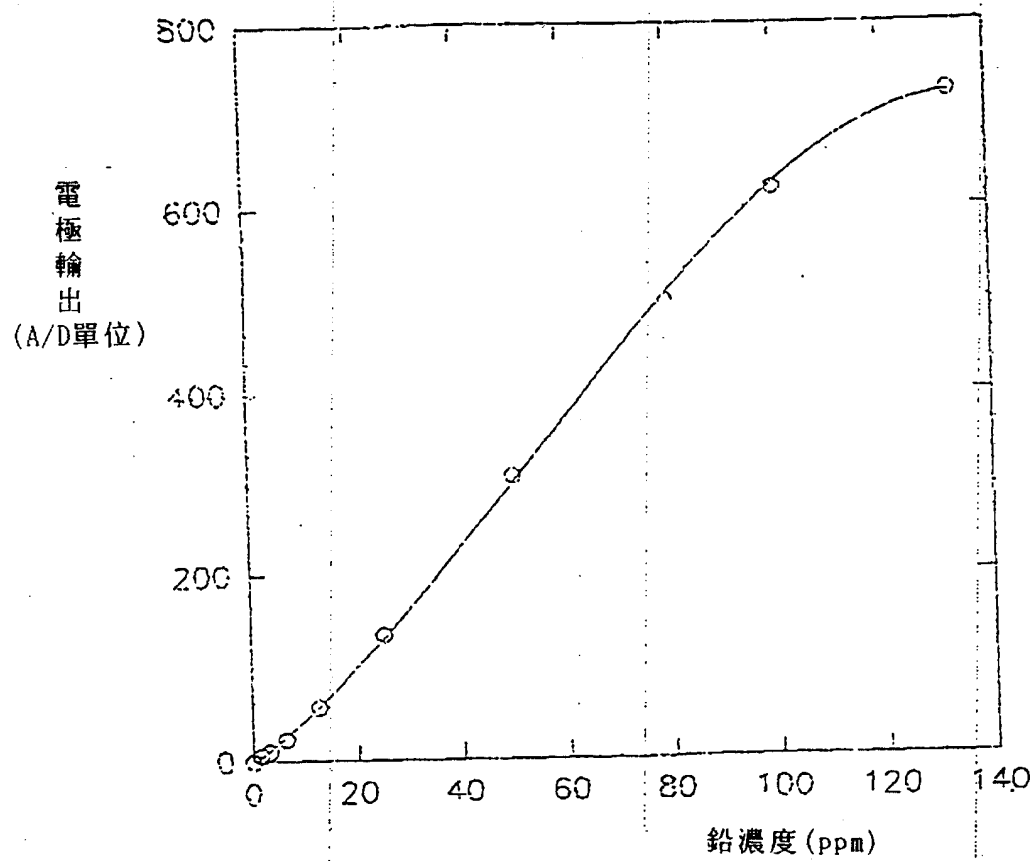
第 4 圖



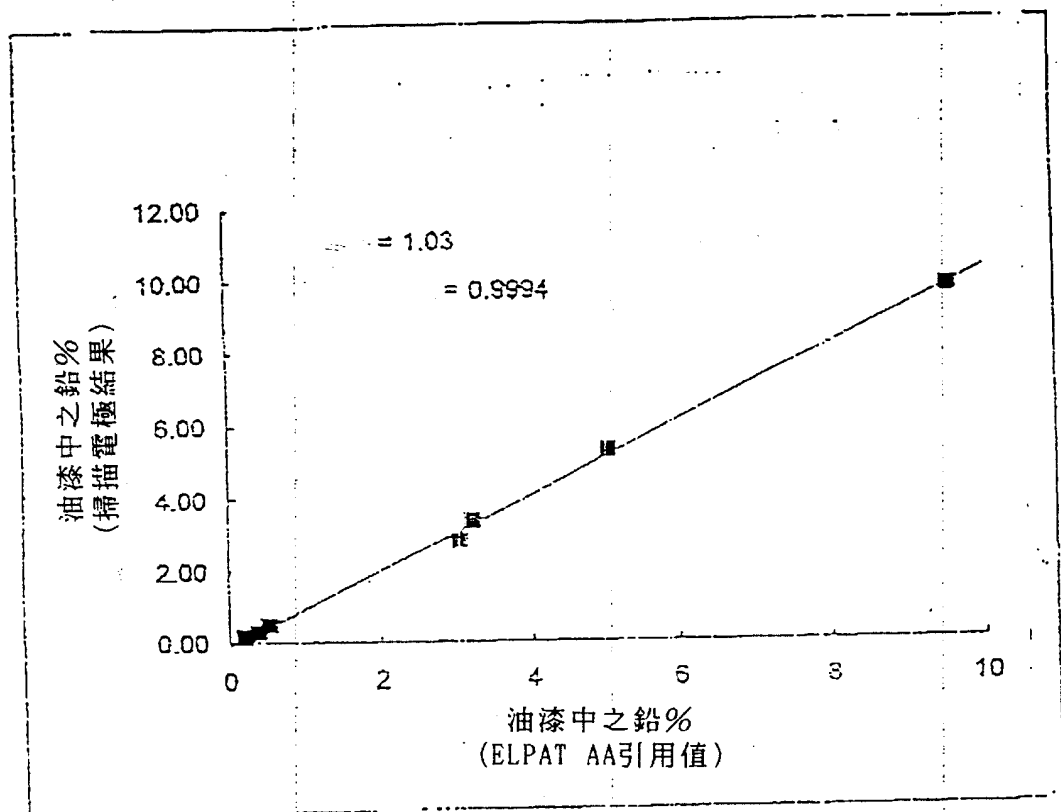
第 5 圖



第 6 圖

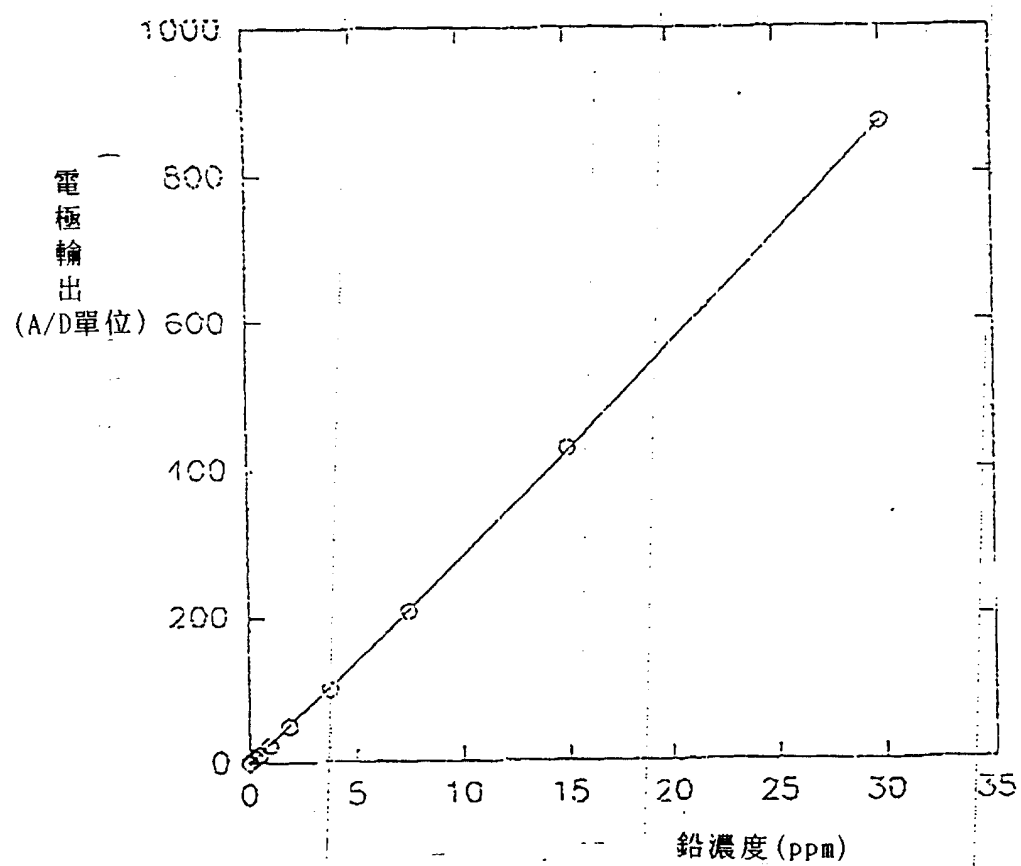


第 7 圖

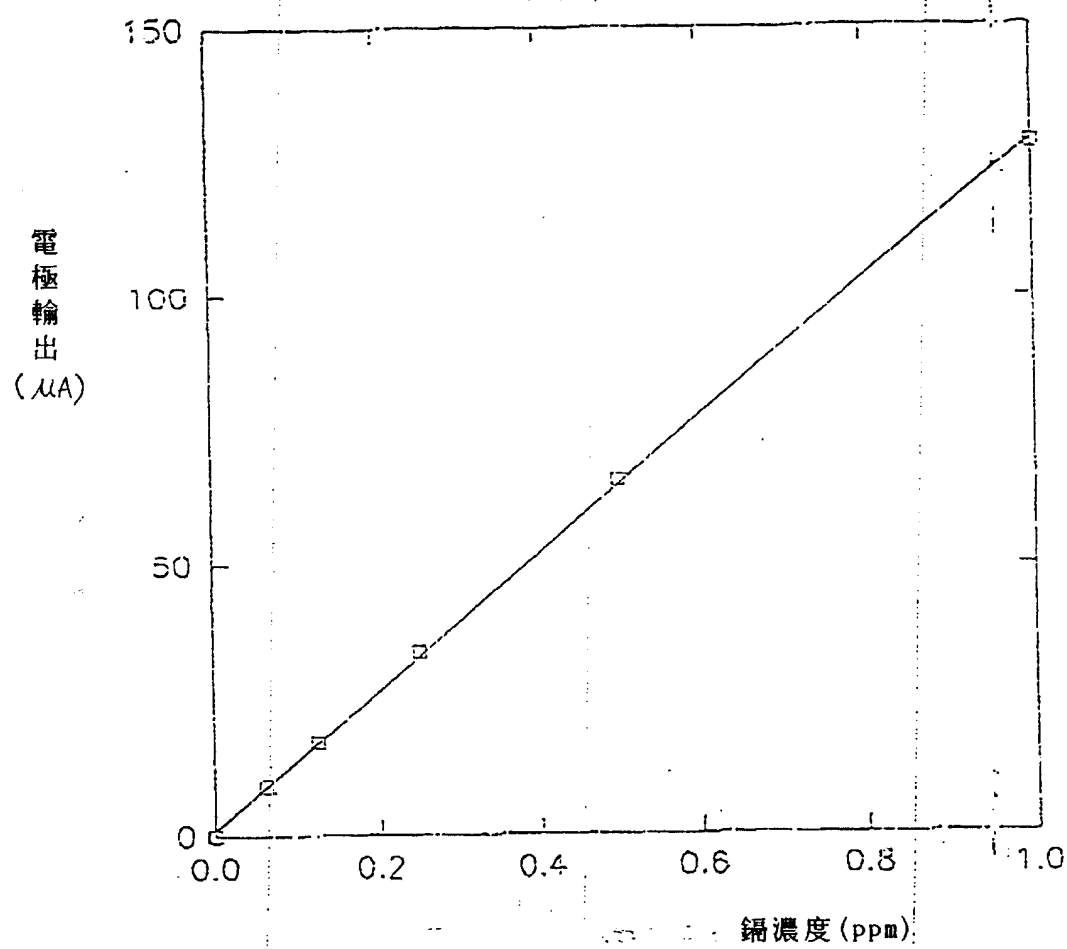


第 8 圖

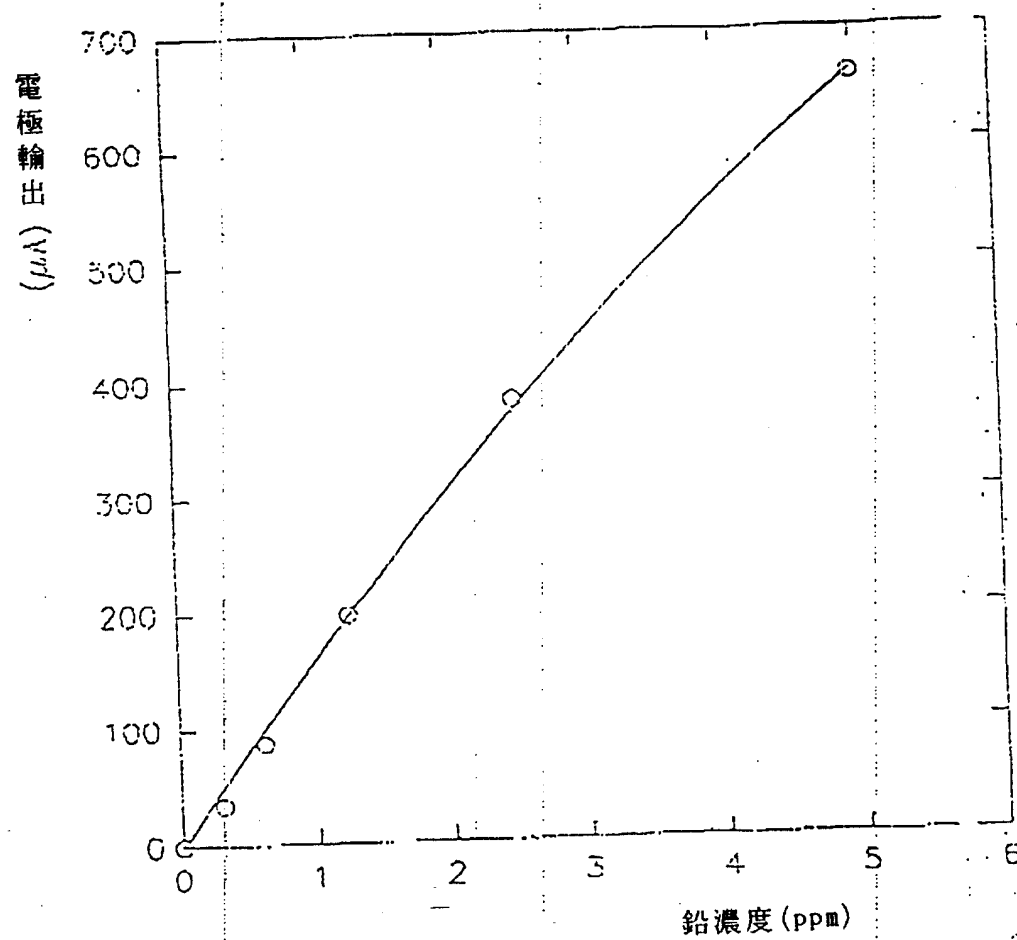
300281



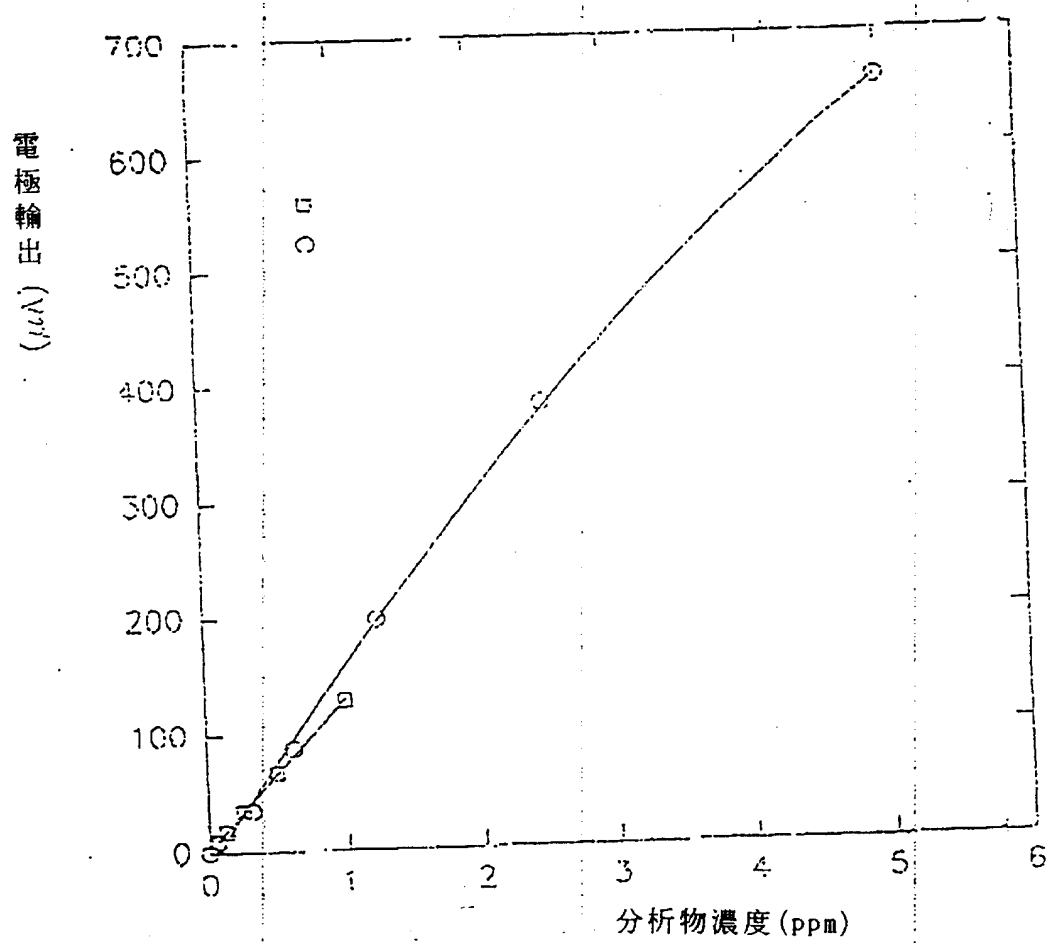
第 9 圖



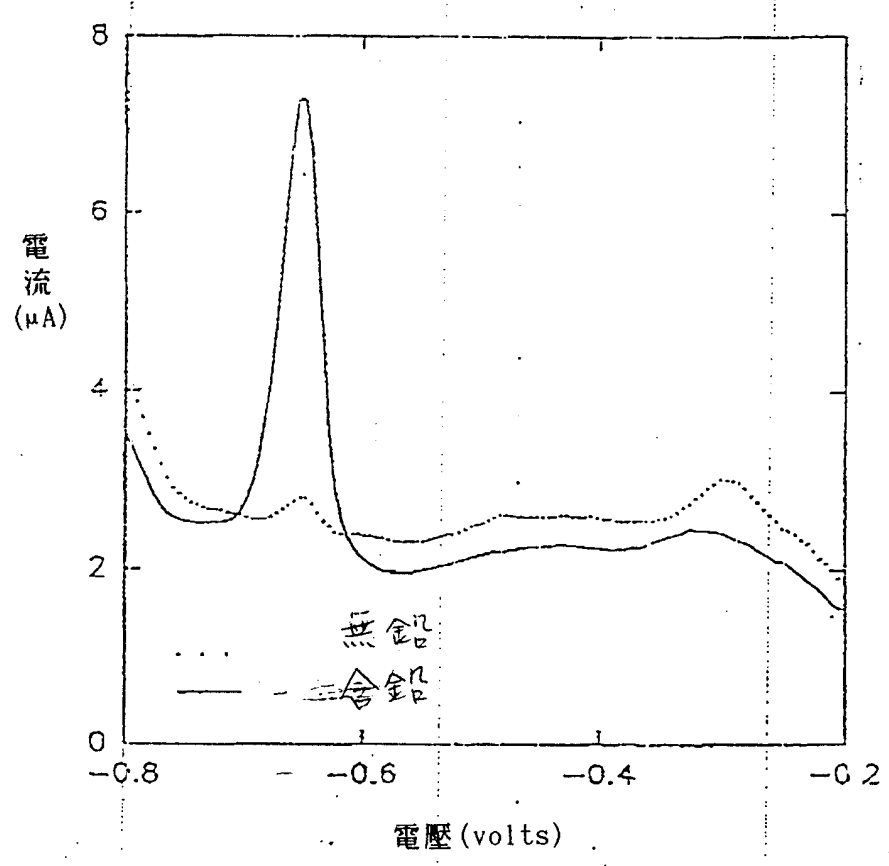
第 10 圖



第 11 圖

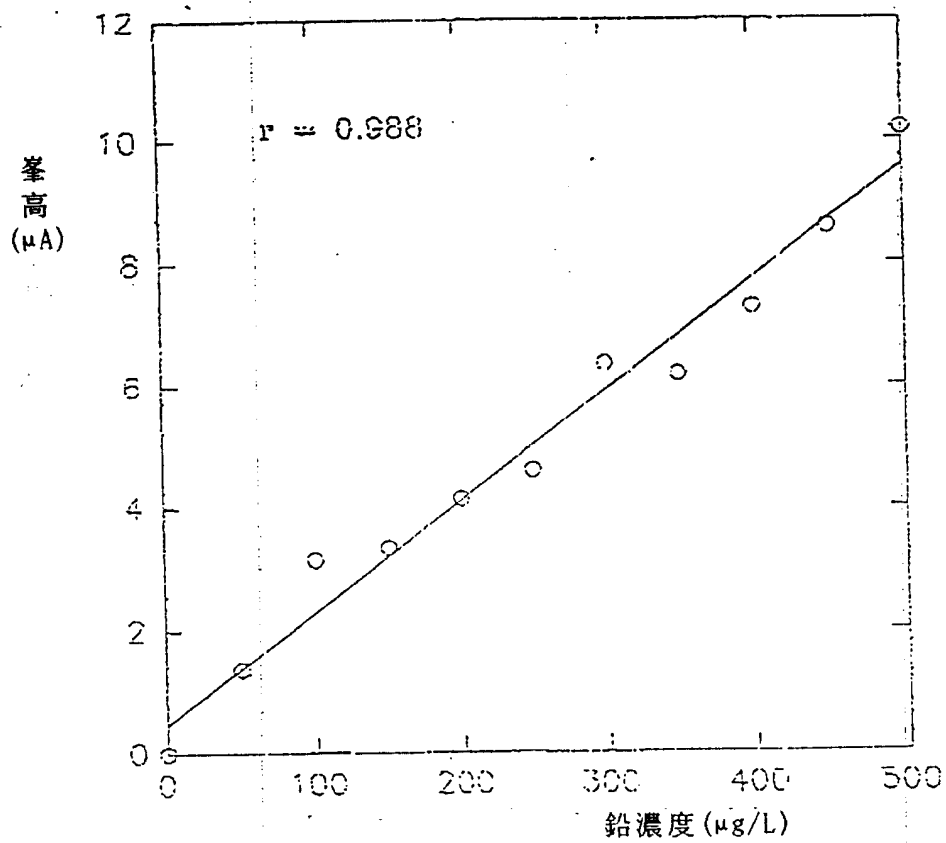


第 12 圖



第 13 圖

300281



第 14 圖

300281

修正

補充

84.5.15日



申請日期	83-7-2
案 號	83104871
類 別	G01N 27/00

A4

C4

300281

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

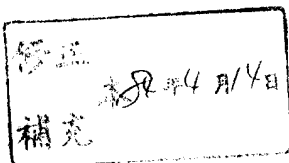
一、發明 名稱	中 文	電化學金屬分析
	英 文	ELECTROCHEMICAL METAL ANALYSIS
二、發明 人	姓 名	(1) 史帝芬·貝屈 (2) 約翰·波爾波特 (3) 艾立克·德寇斯塔 (4) 波羅夫 I.J. 海格因斯
	國 籍	英 國
三、申請人	住、居所	(1) 英國貝都福郡康斯塔伯坡4號 (2) 英國貝都福郡卡安費得·帕特瑞德格披斯55號 (3) 英國白金漢郡紐波特派巨奈爾沃德斯沃斯街5號 (4) 英國貝都福郡瑞凡斯登格瑞茲坡科滋窩德
	姓 名 (名稱)	英商·克倫費爾德生物工學有限公司
	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國貝都福郡桑帝桑德蘭路74號
	代 表 人 姓 名	艾文 J. 海格因斯

裝

訂

線

300281



A5
B5

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 電化學金屬分析)

電化學金屬分析包括一印刷電極，其具有汞化合物或鹽類之薄層支持於其上。該化合物或鹽類在使用該電極時被還原成為金屬汞。該汞層可包括一羥乙基纖維素，或其它可滲透的高分子聚合物薄層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

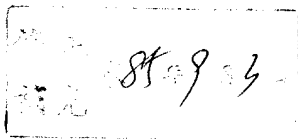
訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：

ELECTROCHEMICAL METAL ANALYSIS)

Electrochemical heavy metal analysis includes a printed electrode having a layer of a mercury compound or salt supported thereon. The compound or salt is reduced to metallic mercury in use of the electrode. The mercury layer may comprise a layer of hydroxyethyl cellulose or other permeable polymer.



A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

第83104871號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：85年 9月

- 1.一種電化學金屬分析裝置，其包括一具有一層支持於上之汞或一汞化物或鹽的薄片電極。
- 2.如申請專利範圍第1項之裝置，包括一具有一層支持於上的汞或一汞化物或鹽的印刷電極。
- 3.如申請專利範圍第1項之裝置，其中該電極為一印刷碳電極。
- 4.如申請專利範圍第2項之裝置，其包括一層可通透之聚合材料，在該聚合材料中汞、汞化物或鹽被分散於內。
- 5.如申請專利範圍第1項之裝置，其包含一印刷電極包括有一層可通透之聚合材料及一經分散於該材料內之汞化物或鹽，於是在使用期間，藉由該化合物或鹽的電化學還原而形成一含有一層金屬汞之電極。
- 6.如申請專利範圍第4項之裝置，其中該聚合材料係擇自於包含下列成份的群中：羥乙基纖維素、乙基纖維素、乙酸纖維素、聚氯乙烯、聚乙烯醋酸酯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯酮、聚胺基甲酸乙酯、聚碳酸酯、硝酸纖維素及芳基聚醚類。
- 7.如申請專利範圍第6項之裝置，其中該聚合材料為羥乙基纖維素。
- 8.如申請專利範圍第4項之裝置，其中該層可通透的聚合材料包括一電化學惰性之不可溶的顆粒狀物質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

- 9.如申請專利範圍第8項之裝置，其中該顆粒狀物質係選自於包含下列成份之群中：氧化鋁、二氧化鈦、滑石、漂白土及膠乳物質。
- 10.如申請專利範圍第1項之裝置，其包括一變性劑。
- 11.如申請專利範圍第10項之裝置，其中該變性劑為一種酸、界面活性劑或一強鹼之鹽。
- 12.如申請專利範圍第10項之裝置，其中該變性劑被分散為一鄰接該聚合物層之薄層。
- 13.如申請專利範圍第10項之裝置，其中該變性劑為一固態表面活性劑、一固態酸或一強鹼之一固態鹽。
- 14.如申請專利範圍第10項之裝置，其中該變性劑為十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)、十六烷基溴化吡啶及1-癸烷磺酸鈉。
- 15.一種電化學金屬分析之方法，其包含下列之步驟：
以一變性劑處理一分析物樣品；及
使用如申請專利範圍第1項之裝置，藉由電化學分析法來分析該樣品。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂