

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **235222**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426464**

(51) Int.Cl.  
**G01N 27/30 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **26.07.2018**

---

(54) **Cienkowarstwowy czujnik woltamperometryczny do badań analitów  
w roztworach pozbawionych tlenu**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**27.01.2020 BUP 03/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**15.06.2020 WUP 07/20**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BOGUSŁAW BAŚ, Kraków, PL  
KATARZYNA JEDLIŃSKA, Kraków, PL  
KRYSTIAN WĘGIEL, Ćwików, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Patrycja Rosół**

---

**PL 235222 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest cienkowarstwowy czujnik woltamperometryczny do badań analizów w roztworach pozbawionych tlenu, w szczególności stosowany w woltamperometrycznej analizie metali ciężkich zawartych w wodach środowiskowych, ściekach, elektrolitach przemysłowych i płynach ustrojowych.

W analizie woltamperometrycznej wykorzystuje się elektrody robocze o szerokim zakresie polaryzacji, wysokim nadnapięciu wydzielania wodoru, niskim prądzie szczątkowym, dobrze zdefiniowanej powierzchni, łatwo odnawialnej przed każdym pomiarem. Rejestrowany sygnał prądu redukcji lub utleniania analitu w funkcji zewnętrznego potencjału polaryzacji elektrody roboczej przyjmuje kształt fali lub piku. Wartość potencjału półfali lub piku jest wielkością charakterystyczną dla danego rodzaju analitu, stąd możliwe jest jego oznaczenie jakościowe, natomiast wartość prądu granicznego lub prądu piku, mierzona od podstawy fali/piku dostarcza informacji o stężeniu analitu w próbce.

Znany jest z opisu patentowego PL 183 763 B1 cylindryczny czujnik woltamperometryczny z odnawialnym filmem ciekłego amalgamatu srebra, który ma obudowę w postaci plastikowej rurki, zamkniętej od dołu dnem z zatyczką wykonaną z elastycznego tworzywa, korzystnie silikonowego. Na dnie obudowy znajduje się niewielka ilość rtęci, natomiast od góry obudowa zamknięta jest zatyczką z osiowym otworem, w którym suwliwie prowadzony jest pręt nośnika elektrodowego. Nośnik na dolnym końcu ma zamocowaną elektrodę ze srebrnego drutu, natomiast w strefie górnego końca zamocowany jest ruchomy ogranicznik ustalający wymaganą wysokość skoku. Podczas ruchu nośnika do góry elektroda zanurza się w rtęci i następuje jej odnawianie. W trakcie przesuwania elektrody w dół, drut srebrny pokryty grubą warstwą rtęci jest przeciskany przez elastyczne tworzywo, umieszczone na dnie obudowy i następuje usuwanie nadmiaru rtęci i niestabilnej mechanicznie warstwy amalgamatu srebra.

Podobną budowę do wyżej opisanego ma czujnik przedstawiony w opisie patentowym PL 213 750 B1. W tym rozwiązaniu, nośnik elektrodowy jest połączony współosiowo górnym końcem z siłownikiem liniowym, a w strefie dolnego końca ma elektrodę pierścieniową, ze stałego amalgamatu srebra, osadzoną na stalowym pręcie. Na całej długości nośnik elektrodowy jest pokryty powłoką chemoodporną o średnicy zewnętrznej równej średnicy elektrody pracującej. Na dnie obudowy czujnika znajdują się dwa ustalone w pewnym odstępnie pierścienie uszczelniające: górny i dolny, a przestrzeń między nimi jest częściowo napełniona ciekłym amalgamatem srebra. Podczas ruchu nośnika do góry elektroda pierścieniowa jest zanurzana w rtęci i następuje jej odnawianie. W trakcie przesuwania nośnika w dół, pierścień ze stałego amalgamatu pokryty grubą warstwą ciekłego amalgamatu przeciska się przez dolny pierścień i następuje usuwanie jego nadmiaru, a także tlenków rtęci i stałych fragmentów amalgamatu.

Stosowanie w praktyce laboratoryjnej opisanych powyżej czujników, pomimo jakościowo dobrej powtarzalności i odtwarzalności powierzchni elektrody roboczej, ze względu na wysoką toksyczność par rtęci jest znacznie ograniczone, ponieważ przepisy obowiązującej Dyrektywy Wspólnoty Europejskiej nr 2007/51 AA/E z dnia 25 września 2007 r., zakazują wprowadzania do obrotu urządzeń pomiarowych zawierających rtęć.

Celem wynalazku jest opracowanie odnawialnego cienkowarstwowego czujnika woltamperometrycznego do badań analizów w roztworach pozbawionych tlenu, zapewniającego bardzo dobrą powtarzalność i odtwarzalność powierzchni elektrody roboczej, niski prąd tła, szeroki zakres polaryzacji, wysoki stosunek sygnału do szumu, możliwość regulacji czułości czujnika poprzez zmianę powierzchni elektrody roboczej, ale bez konieczności stosowania toksycznej rtęci.

Cienkowarstwowy czujnik woltamperometryczny do badań analizów w roztworach pozbawionych tlenu, według wynalazku, zawiera cylindryczny przewodnik elektrody w postaci stalowej rurki, zewnętrznie pokrytej warstwą chemoodporną, na dolnym końcu mający cylindryczną elektrodę roboczą wykonaną z metalu szlachetnego, korzystnie srebra, przy czym przewodnik elektrody jest suwliwie pionowo prowadzony przez zatyczkę osadzoną w górnym końcu obudowy, która na dolnym końcu ma zamocowany elastyczny pierścień uszczelniający elektrodę roboczą, wprowadzaną w jego mikrootwór.

Istota rozwiązania charakteryzuje się tym, że do dolnego końca rurki stalowej jest współosiowo zamocowana rurka teflonowa, mająca taką samą średnicę zewnętrzną i stożkowe zakończenie, którym połączona jest z elektrodą roboczą, o średnicy mniejszej. Na rurce stalowej czujnik ma suwliwie zamocowany ogranicznik skoku dolnego położenia przewodnika elektrody, natomiast w pierścieniu uszczelniającym wykonane jest współosiowo z jego mikrootworem na elektrodę roboczą, stożkowe gniazdo o kącie pochylenia poboczniczy takim samym, jak na stożkowym zakończeniu rurki teflonowej. Gniazdo

wypełnione jest ciekłym eutektycznym stopem galinstanu. Ponad pierścieniem uszczelniającym strefa dolna obudowy napełniona jest roztworem chemicznego reduktora tlenu atmosferycznego.

Korzystnie stop galinstanu składa się z 62% masowych galu, 22% masowych indu oraz 16% masowych cyny.

Korzystnie roztwór chemicznego reduktora tlenu atmosferycznego jest przesyconym roztworem siarczanu (IV) sodu w wodzie podwójnie destylowanej, w temperaturze 20°C.

Korzystnie obudowa wykonana jest z polipropylenu, nośnik elektrodowy ma warstwę chemoodporną z lakieru epoksydowego, a pierścień uszczelniający jest wykonany z silikonu.

Cienkowarstwowy czujnik woltamperometryczny do badań analitów w roztworach pozbawionych tlenu, według wynalazku, zapewnia bardzo dobrą powtarzalność i odtwarzalność powierzchni elektrody roboczej, o wskaźniku RSD<5%, uzyskaną przez nałożenie cienkiego filmu galinstanu, zamiast stosowanej do tej pory niebezpiecznej dla zdrowia ludzi i środowiska rtęci. Galinstan to ciekły, eutektyczny stop galu, indu i cyny, stabilny w temperaturze od -19°C do 1300°C, o dobrym przewodnictwie elektrycznym ( $3.4 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ), wykorzystywany czasem jak substytut rtęci w termometrach, czujnikach ciśnienia krwi, przekaźnikach elektrycznych, gdzie stosuje się atmosferę beztlenową. Galinstan, w przeciwieństwie bowiem do rtęci, bardzo łatwo utlenia się pod wpływem tlenu atmosferycznego. Pokryty warstwą tlenków nie tworzy regularnych kropli, wykazuje chemiczną pasywność i wysoki opór elektryczny. Ponadto wykazuje bardzo silną adhezję do wszystkich materiałów, również szkła, ceramiki i teflonu. W niniejszym wynalazku tlen atmosferyczny jest redukowany w nasyconym roztworze siarczanu (IV) sodu, co pozwala na zastosowanie galinstanu zamiast toksycznej rtęci.

Przedmiot wynalazku wyjaśniony jest opisem przykładowego cienkowarstwowego czujnika woltamperometryczny do badań analitów w roztworach pozbawionych tlenu, pokazanego na rysunku, którego Fig. 1 przedstawia pionowy przekrój osiowy czujnika, natomiast Fig. 2a, Fig. 2b i Fig. 2c – kolejne położenia przewodnika elektrody, przy odnawianiu elektrody roboczej.

Cienkowarstwowy czujnik woltamperometryczny do badań analitów w roztworach pozbawionych tlenu, zawiera cylindryczny przewodnik elektrody 3 w postaci stalowej rurki 4, zewnętrznie pokrytej warstwą lakieru epoksydowego 5, na dolnym końcu mający cylindryczną elektrodę roboczą 1 wykonaną ze srebra. Przewodnik elektrody 3 jest suwliwie pionowo prowadzony przez teflonową zatyczkę 10 osadzoną w górnym końcu obudowy 6 wykonanej z polipropylenu, która na dolnym końcu ma zamocowany elastyczny silikonowy pierścień uszczelniający 7 elektrodę roboczą 1, wprowadzaną w jego mikrootwór.

Do dolnego końca rurki stalowej 4 jest współosiowo zamocowana rurka teflonowa 2 mająca taką samą średnicę zewnętrzną i stożkowe zakończenie, którym połączona jest z elektrodą roboczą 1 o średnicy mniejszej. Na rurce stalowej 4, czujnik ma suwliwie zamocowany ogranicznik skoku 11 dolnego położenia przewodnika elektrody 3. W silikonowym pierścieniu uszczelniającym 7 wykonane jest współosiowe z jego mikrootworem na elektrodę roboczą 1 stożkowe gniazdo o kącie pochylenia poboczniczy takim samym jak na stożkowym zakończeniu rurki teflonowej 2. Gniazdo to wypełnione jest ciekłym stopem eutektycznym galinstanu 8 składającego się z 62% masowych galu, 22% masowych indu oraz 16% masowych cyny. Ponad silikonowym pierścieniem uszczelniającym 7 strefa dolna obudowy 6 napełniona jest roztworem chemicznego reduktora tlenu atmosferycznego 9, który stanowi przesycony roztwór siarczanu (IV) sodu,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  w wodzie podwójnie destylowanej, w temperaturze 20°C.

Podczas ruchu przewodnicy elektrody 3 w stronę gniazda wypełnionego ciekłym stopem galinstanu 8, elektroda robocza 1 zanurza się w tym stopie i następuje nałożenie cienkiej warstwy galinstanu 8. Następnie, w trakcie wsuwania rurki teflonowej 2 do stopu galinstanu 8, elektroda robocza 1 pokryta nową, niejednorodną warstwą galinstanu 8 jest przeciskana przez elastyczny pierścień uszczelniający 7, a w efekcie usuwane są resztki tlenków metali stopu i mikrokryształki  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  pochodzące z roztworu chemicznego reduktora tlenu atmosferycznego 9, natomiast film galinstanu 8 zostaje ujednorodniony.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Cienkowarstwowy czujnik woltamperometryczny do badań analitów w roztworach pozbawionych tlenu, zawierający cylindryczny przewodnik elektrody w postaci stalowej rurki, zewnętrznie pokrytej warstwą chemoodporną, na dolnym końcu mający cylindryczną elektrodę roboczą wykonaną z metalu szlachetnego, korzystnie srebra, przy czym przewodnik elektrody jest suwliwie pionowo prowadzony przez zatyczkę osadzoną w górnym końcu obudowy, która na dolnym końcu ma zamocowany elastyczny pierścień uszczelniający elektrodę roboczą, wprowadzaną w jego mikrootwór, **znamienny tym**, że do dolnego końca rurki stalowej (4) jest współosiowo zamocowana rurka teflonowa (2) mająca taką samą średnicę zewnętrzną i stożkowe zakończenie, którym połączona jest z elektrodą roboczą (1) o średnicy mniejszej, a na rurce stalowej (4), czujnik ma suwliwie zamocowany ogranicznik skoku (11) dolnego położenia przewodnika elektrody (3), natomiast w pierścieniu uszczelniającym (7) wykonane jest współosiowe z jego mikrootworem na elektrodę roboczą (1) stożkowe gniazdo o kącie pochylenia poboczniczy takim samym, jak na stożkowym zakończeniu rurki teflonowej (2), które to gniazdo wypełnione jest ciekłym eutektycznym stopem galinstanu (8), przy czym ponad pierścieniem uszczelniającym (7) strefa dolna obudowy (6) napełniona jest roztworem chemicznego reduktora tlenu atmosferycznego (9).
2. Czujnik według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stop galinstanu (8) składa się z 62% masowych galu, 22% masowych indu oraz 16% masowych cyny.
3. Czujnik według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór chemicznego reduktora tlenu atmosferycznego (9) jest przesyconym roztworem siarczanu (IV) sodu w wodzie podwójnie destylowanej, w temperaturze 20°C.
4. Czujnik według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obudowa (6) wykonana jest z polipropylenu, nośnik elektrodowy (3) ma warstwę chemoodporną (5) z lakieru epoksydowego, a pierścień uszczelniający (7) jest wykonany z silikonu.

Rysunki

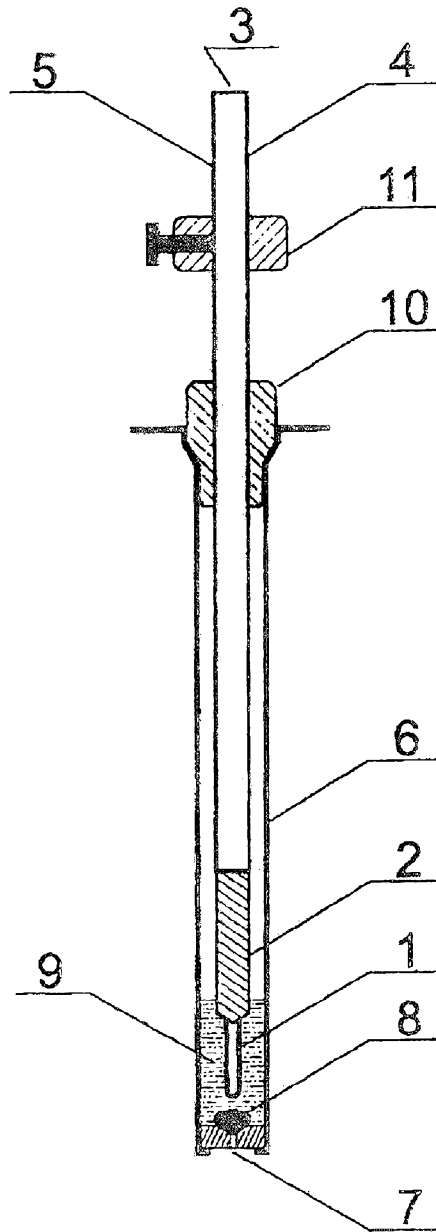


Fig. 1

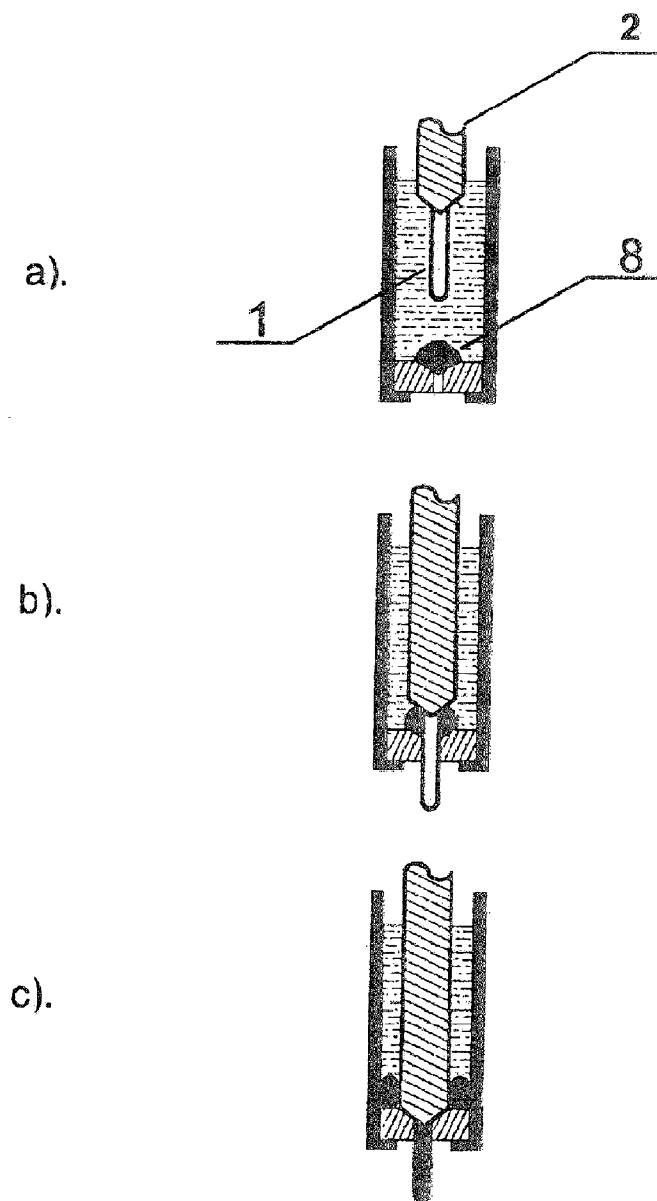


Fig. 2