

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

86 912

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.09.73 (P. 165413)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.74

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1978

MKP G01n 27/30
B01k 3/06

Int. Cl.² G01N 27/30
C25B 11/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Stanisław Grabiec, Eugeniusz Lubaszka, Ireneusz Janczarski
Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Zakład Parazytologii,
Warszawa (Polska)

Elektroda powłokowa

Przedmiotem wynalazku jest elektroda powłokowa do celów badawczych i pomiarowych, która stanowi czujnik stężenia substancji chemicznych w cieczach.

Znane są elektrody powłokowe, składające się z podłoża, na którym naniesiona jest warstwa, lub kilka warstw, stanowiąca powłokę. Podłoże mogą stanowić metale lub stopy nie ulegające pasywacji w trakcie elektrolizy, a także grafit. Powłoki nanoszone na podłoże w znanych elektrodach składają się ze sproszkowanych metali, tlenków metali, sproszkowanych stopów, przy czym są one materiałem przewodzącym względnie posiadają właściwości półprzewodników. Znane są także powłoki z substancji organicznych, takich jak: organiczne wielkocząsteczkowe polimery, np: policzterofluoroetan, bądź organiczne półprzewodniki, np: spolimeryzowana metaloftalocyjanina.

Znane elektrody powłokowe wykazują wyższą trwałość chemiczną i elektrochemiczną od elektrod pozbawionych powłok. Elektrody tego typu charakteryzują się poza tym wysoką stabilnością na zmianę stężenia elektrolitu i zadaniem ich jest unikanie polaryzacji, a więc bezpośredniego wpływu na zmianę potencjału elektrody. Z tych też względów znane elektrody powłokowe są użyteczne w przemysłowych procesach elektrochemicznych, natomiast nie nadają się do celów pomiarowych i badawczych.

Celem wynalazku jest skonstruowanie elektrody powłokowej, której potencjał jest funkcją stężenia substancji w cieczy. Dzięki tej własności elektroda umożliwia wykrywanie i/lub oznaczanie substancji chemicznych w układach takich jak woda przemysłowa, woda do celów pitnych, surowica krwi, płyny celularne oraz ciecz przemysłowe, np: międzyoperacyjne itp. Elektroda do takich celów winna działać selektywnie przy minimalnym potencjale szumów. Selektywność elektrody manifestować się winna znacznym skokiem potencjału, co najmniej 6 mV, w razie obecności w układzie substancji wykrywanej i/lub oznaczanej.

Stwierdzono, że cel wynalazku osiąga się, a elektroda stanowiąca metaliczny nośnik pokryty powłoką spełnia podane wyżej warunki, jeżeli powłokę elektrody stanowi substancja aktywna w stosunku do wykrywanego i/lub oznaczanego jonu lub związku. Substancją aktywną stanowi chemiczny związek stały lub stała mieszanina, który jest trudno rozpuszczalny w cieczy, powodujący przebudowę struktury warstwy elektrochemicznej przez tworzenie wiązań helatowych ze składnikiem wykrywanym i/lub oznaczanym, znajdującym się w elektrolicie, bądź przez zmianę swej struktury chemicznej i/lub fizycznej. Jako takie substancje należy wymienić dwufenyloitiokarbazon, aldehydy, chinony, wyższe węglowodory, żywice jonowymienne i inne żywice np: guajakolowe.

Przebudowa struktury powierzchni elektrody i warstwy elektrochemicznej w wyniku nawet minimalnego postępu reakcji chemicznej czy procesu fizycznego jest określana zmianą potencjału elektrody powłokowej i siły elektromotorycznej badanego układu elektrochemicznego. Nieznaczne zmiany stężenia badanych substancji w cieczy powodują zmiany struktury powierzchni elektrody, zmianę struktury kompleksów powierzchniowej elektrody, zmianę struktury powierzchni elektrody oraz warstwy elektrochemicznej, co manifestuje się zmianą potencjału elektrody powłokowej i siły elektromotorycznej badanego układu elektrochemicznego.

Potencjał elektrody powłokowej jest sumą potencjałów granic faz: drut łącznikowy — nośnik elektrody, nośnik elektrody — powłoka, powłoka — faza ciekła. Każda zmiana składu fazy ciekłej zawierającej badaną substancję, powoduje zmianę potencjału elektrody powłokowej według wynalazku. Z wykreślonych krzywych wzorcowych zależności zmian potencjałów elektrody powłokowej wynikłych w skutek wywoływanych zmian stężeń oznaczanych substancji rozpuszczanych w fazie ciekłej, można określić ilość badanych substancji.

Przykład I. Drut platynowy o długości 3 cm i średnicy 1 mm przylutowano jednym końcem do drutu łącznikowego. Drut łącznikowy doprowadzono do układu pomiarowego. Lutowane złącze drutu platynowego i drutu łącznikowego dokładnie izolowano lakierem, odpornym na roztwór elektrolitu. Następnie odizolowany drut platynowy pokryto stopionym ditizonem (dwufenyloitiokarbazon) o konsystencji lepkiej cieczy. Grubość warstewki wynosiła 0,5 mm. Jako elektrodę odniesienia stosowano elektrodę kalomelową, specjalnie w tym celu wykonaną. Tak zbudowany układ elektrochemiczny z elektrodą selektywną na jony żelazowe, daje zmiany różnicy potencjałów rzędu 40 miliwoltów przy zmianie stężenia o 1 jednostkę stężenia molowego jonów Fe^{+++} w granicach stężeń molowych od 10^{-7} do 10^{-3} , a przy wyższych stężeniach zmiany różnicy potencjałów sięgają rzędu 200 miliwoltów. Opracowany układ elektrochemiczny w zależności od zmian stężenia jonów żelaza pracuje odwracalnie, a z krzywych wzorcowych można określić stężenia soli żelazowych.

Przykład II. Podobnie jak w przykładzie I drut platynowy pokryto warstwą aldehydu dwumetyloaminobenzoowego. Tak wykonaną elektrodę użyto jako selektywnie działającą w stosunku do substancji utleniających. Elektrolit stanowił wodny roztwór nadmanganianu potasowego. Zmiana stężenia molowego nadmanganianu w granicach 10^{-7} do 10^{-4} wykazała różnicę potencjału 300 mV.

Przykład III. Drut platynowy pokryto żywicą kationitową Amberlit 410. Elektrodę zanurzano w roztworze, zawierającym jony potasowe o stężeniu molowym 10^{-7} zmieniającym się do 10^{-1} . Różnica potencjałów wyniosła około 550 mV.

Przykład IV. Drut platynowy pokryto żywicą guajakolową i zanurzano w roztworze wodnym, zawierającym kwas octowy o stężeniu molowym zmieniającym się od $0-10^{-5}$, co dało różnicę potencjałów około 200 mV. Ta sama elektroda nie wykazała zmiany stężenia w przypadku gdy elektrolit stanowił roztwór wodny CaCl_2 . Z tego faktu wyciągnięto wniosek, że elektroda pokryta żywicą guajakolową jest selektywna w stosunku do kwasu octowego.

Przykład V. Drut platynowy pokryto żywicą anionitową Dowex 50 i zanurzano w roztworze wodnym HCl o stężeniu molowym zmieniającym się od $0-10^{-1}$. Zauważona zmiana potencjału wynosiła 550 mV.

Przykład VI. Drut platynowy pokryto cienką warstwą szkła litowego za pomocą palnika tlenowego. Utworzoną w ten sposób elektrodę zanurzano w roztworze zawierającym jony wodorowe. Mierzony potencjał elektrody zmieniał się o około 50 mV na jednostkę zmiany pH.

Przykład VII. Drut platynowy wyprowadzający pokryto powłoką, którą stanowiło 1000 jednostek biologicznych katalazy zawieszonej w 1 cm^3 roztworu chlorokauczuku w dioksanie (1 : 3 wagowo). Tak utworzoną elektrodę powłokową o selektywnej warstwie 0,5 mm użyto do mierzenia potencjału reakcji biochemicznej zachodzącej między katalazą a wodą utlenioną o stężeniu molowym 10^{-3} . Potencjał elektrody zmieniał się około 200 mV.

Przykład VIII. Drut srebrny o średnicy 1 mm i długości 4 cm zanurzano w alkoholowym roztworze kalafonii, a następnie suszono w temperaturze 40°C . Tak uzyskaną elektrodę powłokową wprowadzono do wodnego roztworu 0,0—dwumetylofosfonianu—2,2,2—trójchloro—1,1—dwydroksyetylu (Foschlor 50), którego stężenie zmieniano od 10^{-8} do $10^{-3}\%$ objętościowych. Elektroda zmieniała swój potencjał w miarę zmiany stężenia od + 350 mV do + 130 mV.

Przykład IX. Postępowano tak jak w przykładzie VIII, z tym, że drut srebrny powleczone warstwą kwasu abietynowego. Elektroda w tych samych warunkach wykazywała zmianę potencjału od + 320 mV do + 150 mV.

Przykład X. Drut niklowy o średnicy 1 mm i długości 4 cm pokryto warstwą kauczuku Neopren AD. Elektrodę zanurzano do roztworów cieczy potrawiennych alkalizowanych CaO. Potencjał elektrody zmieniał się w zależności od stopnia zobojętnienia tych roztworów, a mianowicie:

dla roztworu o pH — 0,5	potencjał wynosił + 460 mV,
dla roztworu o pH — 6	potencjał wynosił + 270 mV,
dla roztworu o pH — 9	potencjał wynosił + 10 mV,
dla roztworu o pH — 11	potencjał wynosił — 150 mV.

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektroda powłokowa do celów badawczych i/lub pomiarowych, stanowiąca metaliczny nośnik pokryty powłoką, z n a m i e n n a t y m, że powłokę stanowi substancja aktywna w stosunku do wykrywanego i/lub oznaczanego jonu lub związku.
2. Elektroda według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że substancję aktywną stanowi chemiczny związek stały lub stała mieszanina związków, trudno rozpuszczalny w cieczach, powodujący przebudowę struktury warstwy elektrochemicznej przez tworzenie wiązań helatowych ze składnikiem wykrywanym i/lub oznaczanym znajdującym się w cieczy, bądź przez zmianę swej struktury chemicznej i/lub fizycznej.
3. Elektroda według zastrz. 2, z n a m i e n n a t y m, że substancję aktywną stanowi zwłaszcza dwufenylo-
lotiokarbazon, aldehydy, chinony, wyższe węglowodory, żywice jonowymienne lub żywice syntetyczne zwłaszcza guajakolowa.