



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.07.1974 (P. 172966)

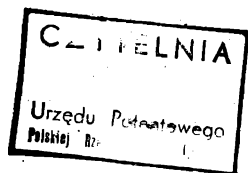
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.1976

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP G01n 27/30

Int. Cl.²
G01N 27/30



Twórcy wynalazku: Stanisław Grabiec, Leonard Kalinowski, Jerzy Rozbicki

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk; Zakład Parazytologii,
Warszawa (Polska)

**Układ do pomiaru potencjału oksydoredukcyjnego,
zwłaszcza w mleku**

1

Przedmiotem wynalazku jest układ do pomiaru potencjału oksydoredukcyjnego zwłaszcza w mleku. Znane dotychczas układy do pomiaru potencjału oksydoredukcyjnego składają się z ogniwa pomiarowego połączonego z wzmacniaczem i rejestratorem. Do pomiaru potencjału oksydoredukcyjnego stosowane są ogniwa składające się z elektrody pomiarowej i elektrody odniesienia, które zanurza się w badanej substancji. Jako materiał na elektrody pomiarowe stosuje się blachę platynową natomiast elektrodę odniesienia zazwyczaj stanowią elektrody srebrowa, ołowiowa bądź najczęściej stosowane elektrody kalomelowa lub szklane.

Istotą wynalazku jest to, że elektrodą pomiarową jest elektroda powłokowa stanowiąca metalową płytkę ewentualnie połączoną. Płytkę podzieloną jest na co najmniej dwie części przy czym jedna część płytki powleczone jest anionitem a druga część kationitem. Zarówno kationit jak i anionit mogą być typu Amberlit lub Dowex.

Poszczególne części płytki elektrody powłokowej oddzielone są wysokooporowym tworzywem o oporności co najmniej 10^8 ohma. Elektrodę odniesienia stanowi elektroda kalomelowa odporna na ciśnienie o wartości rzędu siedmiu atmosfer.

Istnieje możliwość zbudowania takiego układu, w którym elektrodą pomiarową jak i elektrodą odniesienia jest ta sama elektroda powłokowa zbudowana jak wyżej, przy czym w zależności od

2

warunków istniejących w roztworze, gdzie zachodzi reakcja redox jedna część elektrody stanowi elektrodę pomiarową a druga część elektrodę odniesienia.

5 Dzięki zastosowaniu elektrody powłokowej jako elektrody pomiarowej uzyskuje się wyższą trwałość chemiczną i elektrochemiczną układu a poza tym wyższą stabilność w przypadku zmian stężenia substancji badanej.

10 Układ według wynalazku między innymi może znaleźć zastosowanie do pomiaru potencjału oksydoredukcyjnego w mleku, co pozwala wnioskować o stopniu jego świeżości, bowiem, jak wiadomo, zmiany potencjału oksydoredukcyjnego w mleku są funkcją stopnia zakażenia mikrobiologicznego, które pociąga za sobą zmiany organoleptyczne. Dotychczas oceniano zmianę kwasowości mleka przy pomocy pH-metrów, jakkolwiek daje ona możliwość okresowych obserwacji zmian fermentacyjnych zachodzących pod wpływem rozwijającej się mikroflory, to jednak nieliniowość mierzonego zjawiska spowodowana dużą i zmieniającą pojemnością buforową mleka, wywołuje brak korelacji między procesami fermentacyjnymi a zmianami stężenia jonów wodorowych. Ponadto składniki mleka głównie białko i tłuszcz, osadzając się na elektrodach w postaci laminarnej warstwy, sprawiają, że na granicy faz powstaje dodatkowy potencjał zmieniający dokładność odczytu i zakłócający powtarzalność pomiaru.

Układ według wynalazku umożliwia dokonywanie pomiarów w sposób ciągły, a zatem ułatwia ciągłą ocenę mleka pod względem jego świeżości i zależnie od parametrów przeznaczanie go optymalnie do różnych celów np. produkcji określonych gatunków serów. Znane dotychczas metody pozwalały tylko na ocenę „Nadaje się do spożycia na surowo” lub „nie nadaje się” nie umożliwiając pomiarów w sposób ciągły i zróżnicowany.

Układ według wynalazku zostanie dokładniej omówiony w przykładzie wykonania, gdzie zastosowano go do pomiaru i klasyfikacji mleka surowego pod względem jego świeżości. Klasyfikację umożliwia pomiar ciągły zależności siły elektromotorycznej od składu fazy ciekłej badanego mleka w funkcji czasu starzenia się tego mleka.

Przykład. Do pojemnika zawierającego 250 litrów mleka surowego wprowadza się układ detekcyjny złożony z powłokowej elektrody pomiarowej oraz elektrody odniesienia. Elektroda powłokowa stanowi metalową płytkę połączoną podzieloną na dwie części. Jedna część powleczone jest anionitem a druga kationitem typu Amberlit i Dowex lub Amberlit bądź Dowex. Obie części płytki oddzielone są od siebie teflonem i do obu przymocowane są ekranowane wyprowadzenia.

Elektrodę odniesienia stanowi elektroda kalomelowa odporna na ciśnienie do wartości siedmiu atmosfer. Układ detekcyjny połączony jest ekranowanym przewodem z wysokooporowym elektrometrem o oporności 10^{12} ohmów, z tranzystorem polowym na wejściu oraz wzmacniaczem zaopatrzonym w miliwoltomierz i wyjście na rejestrator samopiszący. Miliwoltomierz został wykalibrowany na odpowiednie stopnie świeżości mleka przez porównanie wzorcowych wyników w miliwoltach z wynikami badań tych samych próbek modelowych wykonanymi na drodze posiewów.

Wykres przedstawiony na rysunku, ilustruje zmiany potencjału zachodzące w czasie starzenia się mleka. Wartości, jakie przyjmuje potencjał oksydoredukcyjny zawierają się w polu, które ograniczone jest tylko osią odciętych, na której oznaczono czas w godzinach starzenia się mleka i osią rzędnych, na której oznaczono potencjał oksydoredukcyjny. Najmniej zmienia się potencjał dla mleka gotowanego, co uwidoczniło na wykresie. W przypadku mleka niegotowanego potencjał w miarę starzenia się mleka maleje do zera a następnie przyjmuje wartości ujemne. Zależność ta jest liniowa dla mleka nieskażonego świeżego — 2. W przypadku mleka skażonego: aldehydem mrówkowym — 3 oraz innymi substancjami — 4 wartości potencjału maleją zbliżając się asymptotycznie do osi odciętych. Układ umożliwia dokonywanie pomiaru w sposób ciągły, co ułatwia stosowanie mleka w miarę jego starzenia do różnych celów optymalnie dobierając starzone mleko do produkcji odpowiednich produktów np. mleko nadaje się do spożycia na su-

rowo, gdy wartości potencjału zawierają się w granicach 300—50 mV.

Najczęściej dotychczas praktycznie stosuje się ocenę stopnia świeżości mleka za pomocą próby barwnej przy zastosowaniu specyficznego wskaźnika, przykładowo błękitu metylenowego, zmieniającego barwę próbki mleka w zależności od potencjału redukcyjnego. Ocena ta nie pozwala na różnicowanie stopnia świeżości mleka, a jedynie określa wartość graniczną w stadium silnego zakażenia, a więc różnicuje mleko na „złe” i „dobre” w odniesieniu do jego przydatności do spożycia na surowo. Na wykresie jest to obszar zakreskowany — 5.

Układ według wynalazku może być stosowany do oceny mikrobiologicznej mleka nawet przy bardzo niewielkim stopniu jego zakażenia. Umożliwia szybki odczyt wartości mierzonej, umożliwia dokonywanie oceny w różnych warunkach temperatury i ciśnienia w zakresie 5—60°C i nawet przy 100% wilgotności względnej, zarówno w odniesieniu do mleka znajdującego się w pojemnikach, jak i do mleka w przepływie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Układ do pomiaru potencjału oksydoredukcyjnego, zwłaszcza w mleku, składający się z elektrody pomiarowej i elektrody odniesienia połączonych z urządzeniami wzmacniającymi i rejestrującymi, **znamienny tym**, że elektrodą pomiarową jest elektroda powłokowa stanowiąca metalową płytkę ewentualnie połączoną z tym, że część płytki powleczone jest anionitem a część kationitem, przy czym każda z tych części ma oddzielne ekranowane wyprowadzenia, zaś elektrodę odniesienia stanowi elektroda kalomelowa odporna na ciśnienie do wartości rzędu siedmiu atmosfer.

2. Układ do pomiaru potencjału oksydoredukcyjnego, zwłaszcza w mleku, składający się z układu detekcyjnego połączonych z urządzeniami wzmacniającymi i rejestrującymi, **znamienny tym**, że układem detekcyjnym jest elektroda powłokowa stanowiąca metalową płytkę ewentualnie połączoną składającą się co najmniej z dwóch części z tym, że część płytki powleczone jest anionitem a część kationitem, a każda z tych części ma oddzielne ekranowane wyprowadzenia, przy czym w zależności od warunków istniejących w roztworze gdzie zachodzi reakcja redoks, jedna część elektrody stanowi elektrodę pomiarową, a druga część elektrodę odniesienia.

3. Układ według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poszczególne części płytki elektrody pomiarowej oddzielone są wysokooporowym materiałem o oporności co najmniej 10^8 ohmów.

4. Układ według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektroda powleczone jest anionitem i kationitem typu Amberlit i Dowex lub Amberlit bądź Dowex.

