



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 780

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 19 02 82  
(21) PV 1163-82

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

A 61 C 5/02

A 61 N 1/44

(40) Zveřejněno 24 06 83  
(45) Vydáno 01 07 85

(75)

Autor vynálezu KVASNIČKA JOSEF MUDr., MARTÍNEK JAROSLAV ing., KRAUS EDUARD, PRAHA

(54) Korozní článek s vysokou depolarizací

1

Vynález se týká korozního článku s vysokou depolarizací, určeného pro depotní přenos iontů, zejména ve stomatologii.

Běžná terapie chronických periodontitid spočívá v mechanickém rozšíření kořenového kanálku s následnou aplikací dezinfekčních prostředků do vzniklé dutiny, s cílem zničit mikrobiální flóru v celém zasaženém prostoru. Nejlépe se pro tyto účely osvědčuje pasta hydroxydu vápenatého, která vytvořením alkalického prostředí působí nespecifickou proteolýzu všech přítomných bakterií, toxinů i nekrotických částí tkáně. Současně však vytváří i příznivé podmínky pro následnou osifikaci v prostoru foramen apicale. Zásadní nevýhodou tohoto postupu je však nedostatečný transport dezinfekčních látek do všech zá-  
nětem postižených oblastí, neboť jediným podnětem k jejich pohybu je difúze ve směru klesajícího koncentračního gradientu, jež je však v tomto prostředí příliš pomalá. Byly proto již dlouho podnikány pokusy o využití elektrického proudu k zajištění dostatečného přenosu (N. Kellner, J. Stom., 960, 1936). V současné době jsou nejznámější dva zá-  
sadně odlišné způsoby. První způsob, Bernardův, zavádí do postiženého zubu elektrodu a s použitím napětí až 100 V (druhou elektrodu drží pacient v ruce) vynucuje krátký proudový přenos. Druhý způsob, propracovaný hlavně Knappwostem (Dtsch. Zahnärzth. Z., 6, 63, 1951, totéž 32, 464, 1977), využívá galvanického článku, který je zabudován do zu-  
bu a který vytváří dlouhodobý zdroj proudu potřebného k transportu. Nověji používá tento

autor jako náplně směsi hydroxidu vápenatého a hydratovaného nativního kysličníku měďnatého, který v tomto alkalickém prostředí vytváří ion  $(\text{Cu} / \text{OH} / 4)^{--}$ . Galvanický článek je konstruován tak, že elektroda z ušlechtilějšího kovu, tvořící katodu, je umístěna uvnitř zubního kanálku vyplněného zmíněnou pastou, druhá elektroda z méně ušlechtilého kovu, tvořící anodu, je umístěna z vnější strany zubu ve styku s dásní. Článek pracuje ve zkratovém zapojení a umožňuje přenos iontů  $\text{OH}^-$  a iontů  $(\text{Cu} / \text{OH} / 4)^{--}$  jak zubním kanálkem, tak i celou kapilární sítí, prostupující dentin. K léčivému účinku takto trvale obnovovaného alkalického prostředí přistupuje zde i výrazně baktericidní účinek přenášené mědi.

Zásadní význam pro funkci těchto článků má kvalita a vlastnosti katody umístěné uvnitř zubu. Byla publikována již celá řada galvanických článků a ověřována jejich účinnost jak in vitro, tak i v klinické praxi. Ve všech těchto pracích se však konstatuje rychlý pokles aktivity použitého článku způsobený polarizací, takže během několika dní poklesne proud na velmi nízké hodnoty, což pochopitelně značně oslabí žádoucí efekt. Bylo proto zkoušeno i přidávání depolarizátorů i speciální povrchové úpravy elektrod. Nejlepší z těchto úprav je asi Knappwostem popisovaná "Edelmetall-Oxid-Elektrode" (blíže však nespecifikovaná), ale i u této klesá původní proud  $100 \mu\text{A}$  téměř na setinu původní hodnoty již po 4 dnech. Autor to vysvětluje spotřebou přítomného depolarizátoru.

Snahou autorů tohoto vynálezu byla konstrukce takového článku, který by vykazoval vysokou schopnost depolarizace po dlouhou dobu.

Uvedeným požadavkům vyhovuje galvanický článek s vysokou depolarizací, určený pro depotní iontoforézu, zejména ve stomatologii, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se skládá z katody z ušlechtilého kovu, s výhodou stříbra, jejíž povrch byl anodicky oxidován v prostředí roztoku ohlorku paladnatého, vodivě spojené s anodou z neušlechtilého, fyziologicky neškodného kovu, s výhodou zinku, přičemž spoj katody s anodou je opatřen izolací, rezistentní k alkalickému prostředí.

Katoda i anoda zmíněného galvanického článku jsou účelně zhotoveny v podobě drátu.

Článek podle vynálezu vytvořený kombinací zinkové elektrody s elektrodou stříbrnou, jejíž povrch byl elektrolytickým procesem v roztoku ohlorku paladnatého pokryt aktivní vrstvou, vykazuje vysoké depolarizační účinky. Zkušební elektrody ponořené do fyziologického roztoku pracovaly po několik týdnů s vysokým proudovým výtežkem bez výrazné polarizace, prakticky až do rozpuštění zinkové anody. Rovněž modelové pokusy provedené na extrahovaných zubech s náplní hydroxidu vápenatého a měďnatého potvrdily jejich použitelnost při dlouhodobém přenosu iontů  $\text{OH}^-$  i  $(\text{Cu} / \text{OH} / 4)^{--}$ . Vynález tak významně zlepšuje důležitou oblast stomatologické praxe.

Vhodnost článků k požadovanému účelu byla zkoušena v modelových skleněných kapilárách. Rozměry těchto kapilár byly voleny tak, aby po zavedení stříbrné elektrody zůstal kolem volný prostor objemu cca 15 mikrolitrů pro používaný elektrolyt (fyziologický roztok). Horní konec kapiláry s vyčnívající elektrodou byl uzavřen kapkou roztavené-

ho píceinu, spodní konec ponořen do roztoku elektrolytu a vše umístěno do vakuové sušárny. Po zrušení vakua se kapiláry zcela naplnily elektrolytem. Spojením stříbrné elektrody přes mikroampérmetr se zinkovou elektrodou ponořenou částečně do fyziologického roztoku, do kterého zasahoval i neuzavřený konec skleněné kapiláry, byl vytvořen článek, jehož účinnost bylo možno takto snadno sledovat.

Povrch používaných stříbrných elektrod byl různými postupy mechanicky, chemicky i elektrochemicky upravován, s cílem vytvořit účinnou depolarizační vrstvu, která by udržela článek v provozu. Po mnoha neúspěšných zkouškách se podařilo vytvořit článek, který je předmětem vynálezu a který žádané podmínky splňuje. Jedná se o článek, v němž zinková elektroda je vodivě spojena s elektrodou stříbrnou, jejíž povrch byl pokryt anodickou oxidací v roztoku paladnaté soli aktivní vrstvou s vysokým depolarizačním účinkem. Tato vrstva rovněž výrazně snižuje přepětí vodíku, což v článku vede ke zvýšené reakci (korozi) zinkové elektrody s vodním prostředím. Tato reakce je hnací silou popsaného článku, a proto jej označujeme jako článek korozní.

K dlouhodobému zkoušení bylo zvoleno následující uspořádání:

Skleněná nádoba obsahu 250 ml byla naplněna fyziologickým roztokem a přikryta izolační deskou z Novoduru. Ve středu desky byl vyříznut otvor pro 0,7 cm silnou a 10 cm dlouhou zinkovou elektrodu, jejíž spodní část byla ponořena do fyziologického roztoku. Po obvodu bylo vyvrtáno ve stejné vzdálenosti od středu 10 dalších otvorů, do nichž byly umístěny skleněné kapiláry, obsahující stříbrné elektrody pokryté aktivní vrstvou podle vynálezu a uzavřené na horním konci píceinem. Spodní otevřené konce kapilár zasahovaly do fyziologického roztoku. Pomocí vakua byly všechny kapiláry naplněny elektrolytem a po spojení vyčnívajících stříbrných katod měděnými vodiči s centrální zinkovou anodou byl dlouhodobý pokus zahájen. Každá elektroda byla opatřena číslem a po zapojení mikroampérmetru do jejího akruhu byl změřen protékající proud. Takto byla funkce všech článek sledována po dobu 37 dnů. Přehled naměřených hodnot uvádí tabulka 1.

| číslo<br>elektrody | naměřené hodnoty v $\mu\text{A}$ |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |    |    |
|--------------------|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|
| 1                  | 280                              | 120 | 70  | 80  | 50  | 35  | 80  | 90  | 70  | 65  | 85  | 55 | 55 |
| 2                  | 190                              | 140 | 80  | 75  | 80  | 60  | 135 | 115 | 70  | 80  | 105 | 85 | 55 |
| 3                  | 290                              | 140 | 80  | 55  | 100 | 95  | 110 | 110 | 90  | 85  | 105 | 50 | 40 |
| 4                  | 250                              | 130 | 70  | 55  | 70  | 45  | 100 | 100 | 80  | 50  | 85  | 55 | 40 |
| 5                  | 350                              | 130 | 90  | 110 | 80  | 130 | 80  | 130 | 110 | 90  | 65  | 90 | 50 |
| 6                  | 280                              | 120 | 70  | 60  | 60  | 30  | 50  | 125 | 45  | 55  | 85  | 65 | 50 |
| 7                  | 150                              | 140 | 100 | 95  | 110 | 120 | 110 | 130 | 120 | 85  | 100 | 75 | 45 |
| 8                  | 220                              | 120 | 60  | 50  | 65  | 80  | 85  | 100 | 70  | 70  | 95  | 70 | 30 |
| 9                  | 280                              | 120 | 70  | 70  | 70  | 80  | 65  | 100 | 105 | 110 | 85  | 70 | 45 |
| 10                 | 220                              | 190 | 85  | 95  | 100 | 80  | 120 | 130 | 110 | 80  | 110 | 60 | 35 |
| den                | 1                                | 2   | 3   | 5   | 7   | 10  | 12  | 15  | 17  | 20  | 22  | 30 | 37 |

Uspořádání tohoto pokusu, v němž malý povrch katody v kapiláře (drát silný 0,5 mm a ponořený cca 1 cm do elektrolytu) je kombinován s mnohonásobně větší anodou, vytváří pro katodu mimořádnou zátěž. Přesto zůstává proudový výtěžek i po 30 dnech nepřetržitého provozu řádově srovnatelný s hodnotami naměřenými druhý den po zahájení pokusu. Nižší hodnoty naměřené po 37 dnech, kdy byl pokus přerušen, lze spíše přičíst značně změněným podmínkám v prostředí elektrolytu, který byl zcela zakalen masivní sraženinou hydroxydu zinečnatého. O tom svědčí i okolnost, že vyjmutá katoda, ponořená do čerstvého roztoku chloridu sodného a spojená se zinkovou elektrodou, vykazala opět proud 180  $\mu$ A. Jisté výkyvy hodnot, jež se během měření u všech článků objevují, přisuzujeme mechanickým změnám na povrchu stříbrné elektrody, neboť při zapojování měřicího přístroje nebylo možno zabránit určitým otřesům.

Příklad provedení přípravy korozního článku podle vynálezu, který vyhovoval dobře pro stomatologické použití:

K přípravě korozního článku s vysokou depolarizací použijeme stříbrný drát asi 0,5 mm silný a asi 20 cm dlouhý. Po dokonalém očištění a odmaštění drát ponoříme do 5% roztoku chloridu paladnatého, jehož pH bylo upraveno octanem sodným na hodnotu 3, a připojíme ke kladnému pólu zdroje stejnosměrného proudu. Záporný pól tohoto zdroje se připojí k další stříbrné elektrodě libovolného tvaru (spirála, plíšek apod.). Po dobu 5 minut se nechá probíhat proud při napětí 4,5 V, přičemž vloženým posuvným odporem se upraví proud na 5 až 10 mA. Po uvedené době se obě elektrody opláchnou destilovanou vodou a ponoří se do 1% roztoku kyseliny sírové, kde se pokračuje v elektrolýze za stejných podmínek opět 5 minut. Po skončení je drát pokryt tmavou homogenní vrstvou. Opláchneme opět destilovanou vodou a nastříháme na kousky slouhé 12 mm. Konec elektrody v délce asi 2 mm opatrně mechanicky očistíme a v tomto místě bodově přivaříme 2 cm dlouhý zinkový drát. Místo, kde byl proveden spoj pokryjeme vrstvou izolačního laku nebo epoxydovou pryskyřicí. Ke všem manipulacím používáme pouze pinzety, jejichž špičky jsou potaženy kousky kanyly z polyetylenu nebo teflonu, a dbáme, aby nedošlo k mechanickému poškození křehké aktivní vrstvy.

#### P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Korozní článek s vysokou depolarizací, určený pro depotní přenos iontů, zejména ve stomatologii, skládající se z katody z ušlechtilého kovu a anody z neušlechtilého, fyziologicky neškodného kovu, vyznačující se tím, že katoda, s výhodou stříbrná, jejíž povrch je anodicky oxidován v prostředí roztoku paladnaté soli, s výhodou chloridu paladnatého, je vodivě spojená s anodou, s výhodou zinkovou nebo hliníkovou, přičemž spoj katody a anody je opatřen izolací, rezistentní k alkalickému prostředí.
2. Korozní článek podle bodu 1, vyznačující se tím, že katoda a anoda jsou vytvořeny

v podobě drátu.

3. Korozní článek podle bodu 1, vyznačující se tím, že katoda je v podobě drátu a anoda je vytvářena až v místě aplikace zinkovou amalgamou.