



(54)

Elektroda jonoselektywna i sposób jej wytwarzania

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.02.2003 BUP 03/03

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.12.2007 WUP 12/07

(73) Uprawniony z patentu:

Politechnika Warszawska, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

Artur Dybko, Warszawa, PL

Wojciech Wróblewski, Warszawa, PL

Michał Chudy, Żyrardów, PL

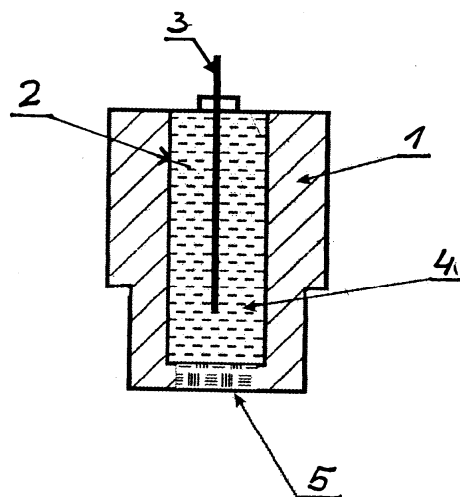
Kamil Wojciechowski, Legionowo, PL

Zbigniew Brzózka, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

Grażyna Padee

(57) 1. Elektroda jonoselektywna, którą stanowi korpus wypełniony elektrolitem wewnętrznym, z umieszczoną w dolnej części korpusu membraną jonoselektywną, **znamienna tym**, że stanowi ją korpus (1) w kształcie tulei z tworzywa sztucznego, z umieszczonym osiowo otworem (2), w którym umieszczona jest elektroda wyprowadzająca (3) zanurzona w elektrolicie wewnętrznym (4), przy czym dno korpusu stanowi membrana jonoselektywna (5), z jednej strony kontaktująca się z badanym roztworem, a z drugiej strony z elektrolitem wewnętrznym.



Rys.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest miniaturowa elektroda jonoselektywna, przeznaczona zwłaszcza do pomiarów w przepływie i sposób jej wytwarzania.

Membranowe elektrody jonoselektywne (*ang.* Ion Selective Electrodes ISE) są najbardziej popularnymi sensorami potencjometrycznymi. Ze względu na rodzaj zastosowanego materiału membrany, można je podzielić na następujące typy:

– z membranami stałymi opartymi na różnych materiałach krystalicznych soli metali:

– na monokryształach (np. fluorkowa ISE na bazie LaF_3),

– na sprasowanym materiale polikrystalicznym (np. jodkowa, cyjankowa, siarczkowa na bazie odpowiednich soli srebra),

– na materiale aktywnym zawieszonym w obojętnej matrycy utworzonej z różnych polimerów lub parafiny (np. elektrody odwracalne względem SCN^- , F^- , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+}),

– z membranami szklanymi, głównie krzemianowymi lub glinokrzemianowymi (np. elektrody odwracalne względem H^+ , K^+ , Na^+ , Li^+),

– z ciekłymi membranami typu jonitowego będącymi organicznymi, nie mieszającymi się z wodą fazami ciekłymi zawierającymi jonowe lub jonogenne związki, jak hydrofobowe kwasy, zasady lub sole (np. elektrody odwracalne względem Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_3^-),

– z ciekłymi membranami zawierającymi obojętne elektrycznie związki kompleksujące jony (jonofory) zawieszone w inertej polimerowej matrycy (np. elektrody odwracalne względem Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+}),

– z membranami stanowiącymi pośredni element przetwarzania informacji fizykochemicznej lub biochemicznej na sygnał analityczny, gdyż podstawowym elementem detekcji potencjometrycznej jest elektroda wyżej wymienionych typów (np. elektrody enzymatyczne, elektrody gazowe).

Potencjał elektrody jonoselektywnej jest mierzony względem potencjału elektrody odniesienia za pomocą miernika napięcia stałego o dużej rezystancji wejściowej. O właściwościach metrologicznych sensora decyduje jonoselektywna membrana zamontowana w elektrodzie jonoselektywnej.

Przedstawiony wyżej podział nie uwzględnia różnic w konstrukcji elektrod, takich jak kształt, wielkość, rodzaj wewnętrznego systemu odniesienia, a także nie odnosi się do wymagań konstrukcyjnych związanych z określonymi zastosowaniami.

W klasycznej elektrodzie jonoselektywnej membrana montowana jest w dolnej części korpusu wykonanego z tworzywa sztucznego pomiędzy dwoma elementami: zewnętrzną obudową a tulejką dociskającą membranę do tej obudowy (membrana stanowi jednocześnie uszczelnienie wnętrza korpusu elektrody). Po założeniu membrany wnętrze elektrody napełnia się odpowiednim elektrolitem. Operacja ta musi zostać wykonana bardzo starannie, tak aby zapewnić styk elektrolitu wewnętrznego z membraną. Często bowiem, przy napełnianiu elektrody, na powierzchni membrany powstają pęcherzyki powietrza, których obecność wpływa negatywnie na wyniki pomiaru. Ponadto pomiędzy membraną umieszczoną w korpusie elektrody a roztworem badanym istnieje pusta przestrzeń, w której również mogą powstawać pęcherzyki powietrza zakłócające pomiar.

Klasyczna konstrukcja elektrody nie jest dostosowana do pomiarów w przepływie oraz do miniaturyzowanych systemów analitycznych. Tymczasem wykorzystanie elektrod jonoselektywnych w systemach przepływowych jest szczególnie korzystne, gdy konieczna jest ciągła i zautomatyzowana analiza (monitorowanie) składników w strumieniu próbki. Z drugiej strony, implementacja czujników chemicznych w systemach przepływowych prowadzi do polepszenia ich parametrów pracy (selektywność, czas odpowiedzi) w porównaniu do tych samych parametrów wyznaczanych w układach statycznych. Zastosowanie elektrod jonoselektywnych w analizie przepływowej wymaga jednak odpowiedniego zaprojektowania i konstrukcji korpusu takiego czujnika oraz samej celki przepływowej. Podkreślić należy również, że wykorzystanie miniaturowych czujników pozwala na miniaturyzację celki przepływowej, co jest związane z możliwością analizy mniejszych objętości próbki i ze zmniejszeniem ilości zużywanych odczynników. Miniaturyzacja elektrod jonoselektywnych wymuszona jest również potrzebami analizy małych objętości próbki oraz wymaganiami kompatybilności z miniaturowymi systemami analizy chemicznej. Nie mniej istotne są czynniki ekonomiczne decydujące o minimalizacji kosztów wytworzenia samych sensorów, jak i obniżeniu kosztów jednostkowej analizy chemicznej.

Elektroda jonoselektywna według wynalazku charakteryzuje się tym, że stanowi ją korpus w kształcie tulei z tworzywa sztucznego, z usytuowanym osiowo otworem, w którym umieszczona jest elektroda wyprowadzająca zanurzona w elektrolicie wewnętrznym. Dno korpusu stanowi mem-

brana jonoselektywna, z jednej strony kontaktująca się z badanym roztworem, a z drugiej strony z elektrolitem wewnętrznym.

Sposób wytwarzania elektrody jonoselektywnej według wynalazku charakteryzuje się tym, że do otworu przelotowego w korpusie polimerowym wprowadza się roztwór składników tworzących membranę jonoselektywną i pozostawia się układ aż do odparowania rozpuszczalnika i wytworzenia na dnie korpusu membrany. Następnie do wnętrza korpusu wprowadza się elektrolit wewnętrzny i elektrodę wyprowadzającą.

W elektrodzie według wynalazku membrana jest usytuowana na równi z powierzchnią czołową korpusu. Membrana stanowi więc część obudowy elektrody, przez co badany roztwór może łatwo do niej dotrzeć, a także nie istnieje przestrzeń martwa, w której mogłyby powstawać i gromadzić się pęcherzyki powietrza. Elektroda jest napełniona odpowiednim elektrolitem wewnętrznym dostosowanym do mierzonego analitu. Elektrolit ten jest wprowadzany do wnętrza elektrody z nadmiarem, tak aby podczas uszczelniania nastąpił wypływ zbędnej części elektrolitu, dzięki czemu unika się możliwości powstawania pęcherzyków powietrza. Elektroda jest uszczelniana korkiem z tworzywa sztucznego, przez który przeprowadza się drut chlorosrebrowy stanowiący elektrodę wyprowadzającą. Potencjał skonstruowanej w ten sposób elektrody jonoselektywnej mierzy się wobec tradycyjnej elektrody odniesienia.

Elektroda jonoselektywna według wynalazku jest przystosowana do pomiarów w zminiaturyzowanych układach przepływowych. Elektroda może być również używana do tradycyjnych pomiarów stacjonarnych.

Elektroda jonoselektywna według wynalazku została schematycznie przedstawiona w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia przekrój podłużny elektrody.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach stosowania.

P r z y k ł a d 1

Z wałka plexiglasu o średnicy 12 mm wytoczono tulejkę o średnicy zewnętrznej 10 mm i długości 15 mm, przy czym na dystansie 5 mm od końca tulejki uformowano prostopadłościan o przekroju kwadratu o bokach 5 mm. Wzdłuż tulejki przewiercono otwór o średnicy 2 mm, a następnie otwór ten został rozwiercony do średnicy 4 mm. Do utworzonej w ten sposób wnęki wprowadzono za pomocą pipety roztwór złożony z: 1% (wag.) jonoforu (walinomycyna), 65% (wag.) plastyfikatora (eter 2-nitrofenylooktylowy), 33% (wag.) poli(chloroku) winylu, 50% (mol względem jonoforu) soli lipofilowej (tetra[3,5-di(trifluorometylo)fenylo]boran potasu) i 1 ml czterohydrofuranu. Po odparowaniu rozpuszczalnika uzyskano jonoselektywną membranę czułą na jony potasowe. Jako elektrolit wewnętrzny zastosowano 0,01 M roztwór KCl. Do roztworu elektrolitu wprowadzono elektrodę chlorosrebrową wraz z korkiem z tworzywa sztucznego, uszczelniającym korpus miniaturowej elektrody.

P r z y k ł a d 2

Z wałka plexiglasu o średnicy 12 mm wytoczono tulejkę o średnicy zewnętrznej 10 mm i długości 15 mm, przy czym na dystansie 5 mm od końca tulejki uformowano prostopadłościan o przekroju kwadratu o bokach 5 mm. Wzdłuż tulejki przewiercono otwór o średnicy 2 mm, a następnie otwór ten został rozwiercony do średnicy 4 mm. Do utworzonej w ten sposób wnęki wprowadzono za pomocą pipety roztwór złożony z: 1% (wag.) jonoforu (nonaktyna), 65% (wag.) plastyfikatora (eter 2-nitrofenylooktylowy), 33% (wag.) poli(chloroku) winylu, 50% (mol względem jonoforu) soli lipofilowej (tetra[3,5-di(trifluorometylo)fenylo]boran potasu) i 1 ml czterohydrofuranu. Po odparowaniu rozpuszczalnika uzyskano jonoselektywną membranę czułą na jony amonowe. Jako elektrolit wewnętrzny zastosowano 0,01 M roztwór NH_4Cl . Do roztworu elektrolitu wprowadza się elektrodę chlorosrebrową wraz z korkiem z tworzywa sztucznego, uszczelniającym korpus miniaturowej elektrody.

P r z y k ł a d 3

Z wałka plexiglasu o średnicy 12 mm wytoczono tulejkę o średnicy zewnętrznej 10 mm i długości 15 mm, przy czym na dystansie 5 mm od końca tulejki uformowano prostopadłościan o przekroju kwadratu o bokach 5 mm. Wzdłuż tulejki przewiercono otwór o średnicy 2 mm, a następnie otwór ten został rozwiercony do średnicy 4 mm. Do utworzonej w ten sposób wnęki wprowadzono za pomocą pipety roztwór złożony z: 1% (wag.) jonoforu (azotan tetradecyloamoniowy), 65% (wag.) plastyfikatora (eter 2-nitrofenylooktylowy), 33% (wag.) poli(chloroku) winylu i 1 ml czterohydrofuranu. Po odparowaniu rozpuszczalnika uzyskano jonoselektywną membranę czułą na jony azotanowe. Jako elektrolit wewnętrzny zastosowano 0,01 M roztwór $\text{NaCl}/\text{NaNO}_3$. Do roztworu elektrolitu wprowadza się elektrodę chlorosrebrową wraz z korkiem z tworzywa sztucznego, uszczelniającym korpus miniaturowej elektrody.

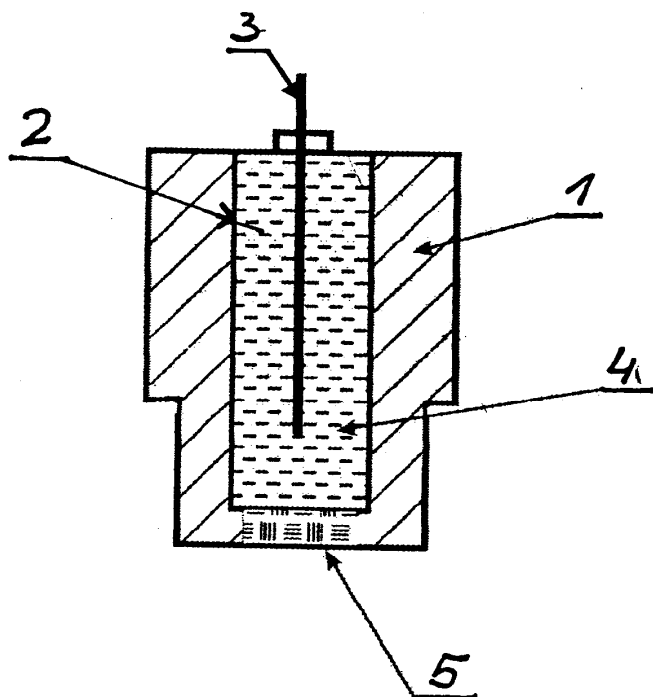
Zastrzeżenia patentowe

1. Elektroda jonoselektywna, którą stanowi korpus wypełniony elektrolitem wewnętrznym, z umieszczoną w dolnej części korpusu membraną jonoselektywną, **znamienna tym**, że stanowi ją korpus (1) w kształcie tulei z tworzywa sztucznego, z umieszczonym osiowo otworem (2), w którym umieszczona jest elektroda wyprowadzająca (3) zanurzona w elektrolicie wewnętrznym (4), przy czym dno korpusu stanowi membrana jonoselektywna (5), z jednej strony kontaktująca się z badanym roztworem, a z drugiej strony z elektrolitem wewnętrznym.

2. Elektroda według zastrz. 1, **znamienna tym**, że elektrodę wyprowadzającą stanowi elektroda Ag/AgCl.

3. Sposób wytwarzania elektrody jonoselektywnej z membraną jonoselektywną, **znamienny tym**, że do otworu przelotowego (2) w korpusie polimerowym (1) wprowadza się roztwór składników tworzących membranę jonoselektywną i pozostawia się układ aż do odparowania rozpuszczalnika i wytworzenia na dnie korpusu membrany (5), po czym do wnętrza korpusu wprowadza się elektrolit wewnętrzny (4) i elektrodę wyprowadzającą (3).

Rysunek



Rys.