



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: 318302

(22) Data zgłoszenia: 03.02.1997

(51) IntCl⁷

G01N 31/00

G01N 33/00

G01N 27/00

(54) Czujnik potencjometryczny ze stałym kontaktem do oznaczania kationów wapniowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
17.08.1998 BUP 17/98

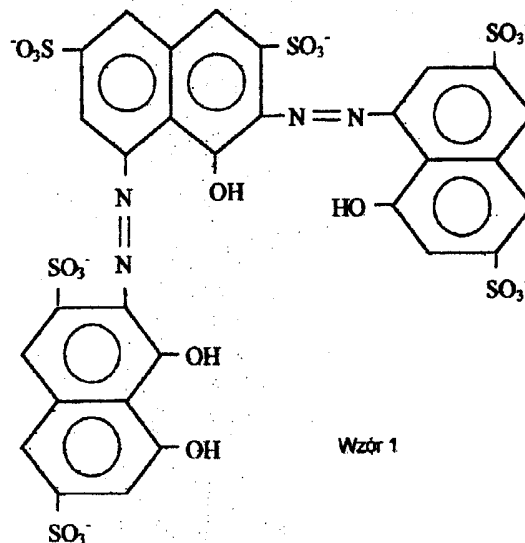
(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.06.2002 WUP 06/02

(73) Uprawniony z patentu:
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica,
Kraków, PL

(72) Twórcy wynalazku:
Jan Migdalski, Kraków, PL
Teresa Błaż, Kraków, PL
Andrzej Lewenstam, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
Postolek Elżbieta, Akademia
Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica

(57) Czujnik potencjometryczny ze stałym kontaktem do oznaczania kationów wapniowych składający się z cylindrycznego korpusu wykonanego z materiału izolacyjnego, na którego powierzchni czołowej usytuowana jest warstwa materiału podłożowego z naniesioną przewodzącą warstwą mediacyjną na którą nałożona jest plastyczna jonoselektywna membrana, a warstwa materiału podłożowego ma wyprowadzenie poprzez przewódnik metaliczny do podłączenia miernika potencjału, **znamienny tym**, że warstwę mediacyjną stanowi kondycjonowany w alkalicznym roztworze zawierającym kationy Ca^{+2} polipirol domieszkowany anionami kalcjonu - związku, którego sól sodowa ma sumaryczny wzór $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_{22}\text{N}_4\text{S}_6\text{Na}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a anion jest określony wzorem 1.



Wzór 1

Czujnik potencjometryczny ze stałym kontaktem do oznaczania kationów wapniowych

Zastrzeżenie patentowe

Czujnik potencjometryczny ze stałym kontaktem do oznaczania kationów wapniowych składający się z cylindrycznego korpusu wykonanego z materiału izolacyjnego, na którego powierzchni czołowej usytuowana jest warstwa materiału podłożowego z naniesioną przewodzącą warstwą mediacyjną na którą nałożona jest plastyczna jonoselektywna membrana, a warstwa materiału podłożowego ma wyprowadzenie poprzez przewodnik metaliczny do podłączenia miernika potencjału, **znamienny tym**, że warstwę mediacyjną stanowi kondycjonowany w alkalicznym roztworze zawierającym kationy Ca^{+2} polipirol domieszkowany anionami kalcjonu - związku, którego sól sodowa ma sumaryczny wzór $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_{22}\text{N}_4\text{S}_6\text{Na}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a anion jest określony wzorem 1.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest czujnik potencjometryczny ze stałym kontaktem do oznaczania kationów wapniowych, mający zastosowanie w analizach chemicznych.

Znany z artykułu A. Cadogan i inni pt. „Jonoselektywna elektroda sodowa bez roztworu wewnętrznego z membraną plastyczną PCV i z jonoforem „Calixarene” i polipirolową warstwą mediacyjną” zawartym w czasopiśmie „Analytical Chemistry”, 1992 r. wolumin 64 str. 2496, czujnik potencjometryczny składa się z cylindrycznego korpusu wykonanego z materiału izolacyjnego, na którego powierzchni czołowej usytuowana jest warstwa materiału podłożowego z naniesioną przewodzącą warstwą mediacyjną na którą nałożona jest plastyczna czuła na jony Na^+ membrana. Warstwa materiału podłożowego, którą stanowi platyna lub węgiel szklisty, ma wyprowadzenie poprzez przewodnik metaliczny do podłączenia miernika potencjału. Warstwę mediacyjną stanowi polipirol domieszkowany anionami BF_4^- . Czujnik ten służy do oznaczania kationów Na^+ .

Inne czujniki opisane przez J. Bobacka i innych w artykule pt. „Jonoselektywna elektroda bez roztworu wewnętrznego z membraną plastyczną PCV i poli 3-oktylotiofenową warstwą mediacyjną” zawartym w czasopiśmie „Analyst” z 1994 r. w woluminie 119 na str. 1984, zbudowane są tak jak poprzedni, tylko, że warstwę mediacyjną stanowi niedomieszkowany poli 3-oktylo-tiofen. Czujnikami tymi oznaczają się jony: Cl^- , Li^+ , Ca^{+2} .

Czujnik potencjometryczny ze stałym kontaktem do oznaczania kationów wapnia składający się z cylindrycznego korpusu wykonanego z materiału izolacyjnego, na którego powierzchni czołowej usytuowana jest warstwa materiału podłożowego z naniesioną przewodzącą warstwą mediacyjną na którą nałożona jest plastyczna jonoselektywna membrana, a warstwa materiału podłożowego ma wyprowadzenie poprzez przewodnik metaliczny do podłączenia miernika potencjału, charakteryzuje się tym, że warstwę mediacyjną stanowi kondycjonowany w alkalicznym roztworze zawierającym kationy Ca^{+2} polipirol domieszkowany anionami kalcjonu - związku, którego sól sodowa ma sumaryczny wzór $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_{22}\text{N}_4\text{S}_6\text{Na}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a anion jest określony wzorem 1.

W strukturę polipirolu wbudowywane są aniony kalcjonu, których grupy hydroksylowe OH^- selektywnie przyłączają jony Ca^{2+} tworząc kompleksy kalcjon-wapń.

Zaletą czujnika, według wynalazku, jest to, że wykazuje on bardzo dobrą stabilność potencjału standardowego, krótki czas odpowiedzi, dobrą trwałość mechaniczną oraz długi czas życia

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig.1 przedstawia przekrój pionowy czujnika, a fig. 2- krzywą kalibracyjną czujnika Ca^{+2} w niebuforowanych roztworach CaCl_2 .

Czujnik składa się z cylindrycznego korpusu 1 wykonanego z materiału izolacyjnego, na którego powierzchni czołowej usytuowana jest warstwa materiału podłożowego 2 w postaci krążka wykonanego z węgla szklistego z naniesioną przewodzącą warstwą mediacyjną 3 na której nałożona jest plastyczna jonoselektywna membrana 4. Warstwa materiału podłożowego 2 ma wyprowadzenie 5 poprzez przewodnik metaliczny do podłączenia miernika potencjału.

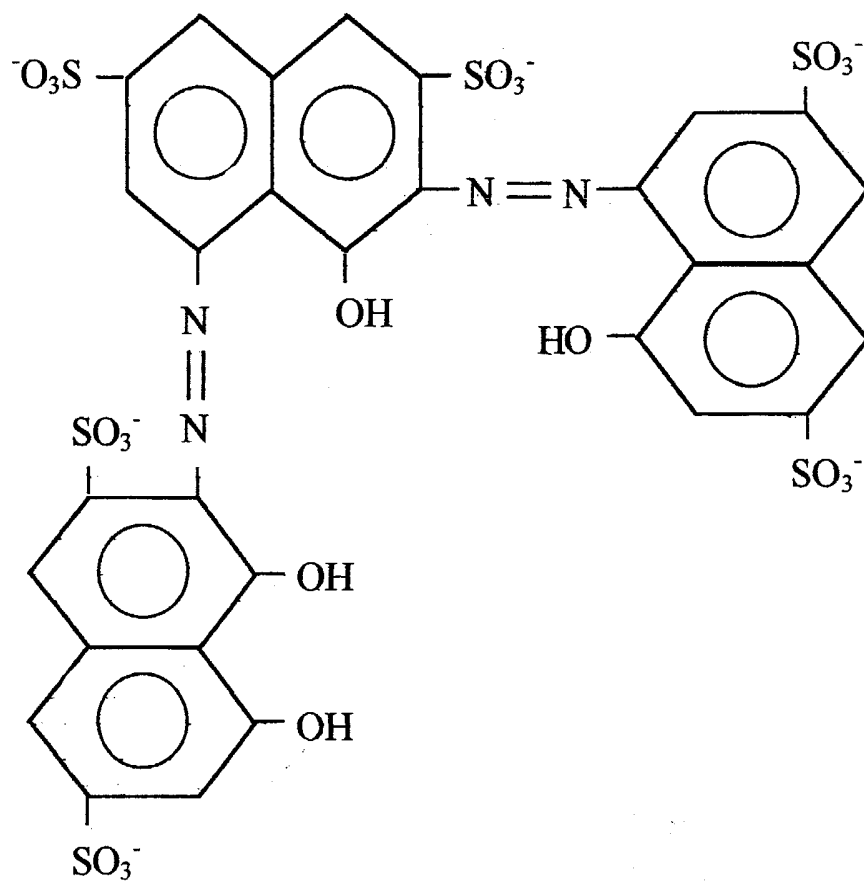
Warstwę mediacyjną 3 nanosi się na drodze elektropolimeryzacji poprzez cyklowanie potencjału w zakresie $-0,3 - +0,7$ V z szybkością 20 mV/sekundę w czasie 30 minut z wysyczonego argonem wodnego roztworu, zawierającego pirol o stężeniu $0,1$ M i nasycony roztwór kalcjonu - związku, którego sól sodowa ma sumaryczny wzór $C_{30}H_{14}O_{22}N_4S_6Na_5 \cdot H_2O$. Następnie otrzymaną warstwę polipirolu domieszkowanego anionami kalcjonu poddaje się procesowi kondycjonowania poprzez zanurzenie na okres 1 doby w nasyconym roztworze wodorotlenku wapniowego, w wyniku czego w warstwie tworzy się kompleks kalcjon-wapń. Po procesie kondycjonowania zawartość jonów wapnia w warstwie mediacyjnej 3 wynosi około 5% wagowych. Z kolei na wysuszoną po uprzednim spłukaniu wodą destylowaną warstwę mediacyjną 3 nanosi się mikropipetą 100 μ l rozpuszczonego w czterohydrofuranie koktailu wapniowego o typowym składzie, zawierającego jonofor wapniowy, plastifikator, polichlorek winylu i sól lipofilową. Po wysuszeniu w temperaturze pokojowej na powierzchni warstwy mediacyjnej 3 tworzy się plastyczna, czuła na kationy Ca^{+2} membrana 4. Przed pomiarami czujnik kondycjonuje się w $0,1$ M roztworze $CaCl_2$ przez okres 1 godziny. Czujnik oraz nasyconą elektrodę kalomelową umieszcza się w roztworze $CaCl_2$ i podłącza się je do wejścia miernika potencjału, a po ustabilizowaniu się potencjału odczytuje jego wartość i z krzywej kalibracyjnej wyznacza się zawartość kationów Ca_{+2} .

W przedstawionej poniżej tabeli przedstawiono średnie wartości potencjału opisanego powyżej czujnika uzyskane w czasie 14 - dniowej kalibracji w niebuforowanych roztworach chlorku wapniowego. Wyniki pomiarów przedstawia fig. 2.

$-\log a_{Ca^{+2}}$ pCa	$E \pm S_p$ mV	S mV/pCa
1,49	$154,7 \pm 0,6$	$27,12 \pm 0,70$
2,26	$133,6 \pm 0,5$	
3,10	$111,5 \pm 0,5$	
4,03	$85,1 \pm 1,2$	
5,01	$59,6 \pm 2,5$	

gdzie: S_p - odchylenie standardowe

S - nachylenie krzywej kalibracyjnej



Wzór 1

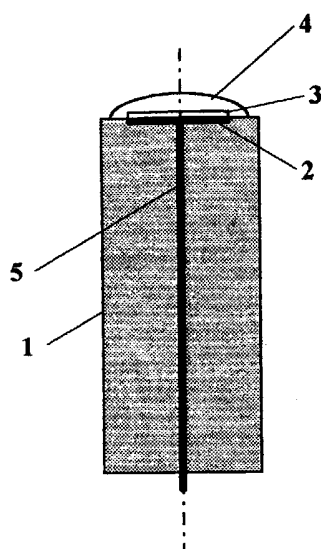


Fig. 1

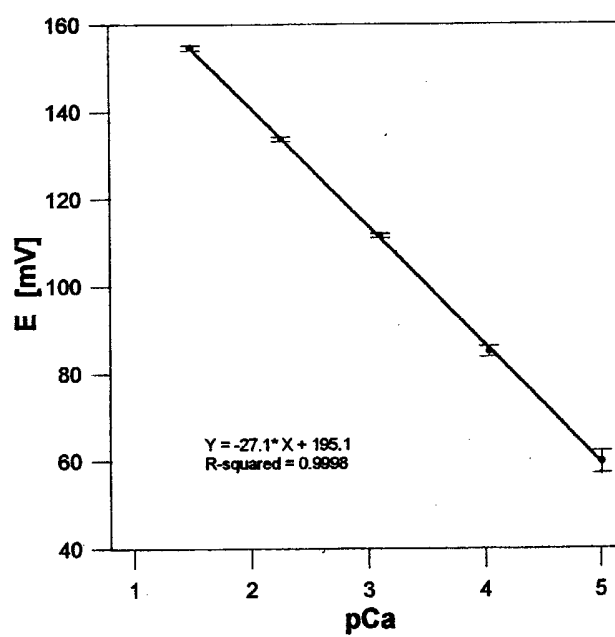


Fig. 2