

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2015-830

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

G01N 27/30 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25.11.2015**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **24.05.2017**

(Věstník č. 21/2017)

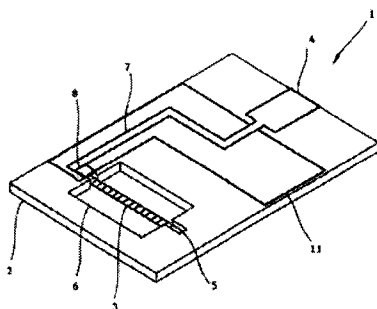
(71) Přihlašovatel:
Masarykova univerzita, Brno, CZ

(72) Původce:
doc. RNDr. Libuše Trnková, CSc., Brno, CZ
doc. RNDr. Jan Hrbáč, Ph.D., Horka nad Moravou,
CZ
Dr. Vimal Kumar Sharma, Brno, CZ

(74) Zástupce:
PatentCentrum Sedlák a Partners s.r.o., Husova 5,
370 01 České Budějovice

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Elektrochemický senzor a pracovní
elektroda elektrochemického senzoru**

(57) Anotace:
Elektrochemický senzor (1) sestává z plochého nosného podkladu (2) opatřeného alespoň jednou pracovní elektrodou (3) tvořící aktivní prvek pro elektrochemická stanovení a alespoň jedním kontaktem (4) pro připojení k vyhodnocovacímu zařízení, vodivě propojeným s pracovní elektrodou (3). Pracovní elektroda (3) je tvořena tuhou na bázi směsi grafitu s polymerním pojivem o průměru 0,3 až 1 mm.



CZ 2015 - 830 A3

~~1302~~

1

130215830

PV 15830

Elektrochemický senzor a pracovní elektroda elektrochemického senzoru

PV 830 - 2015

Oblast techniky

Vynález se týká oblasti elektrochemie, konkrétně elektrochemického senzoru s pracovní elektrodou.

Dosavadní stav techniky

V moderní elektroanalytické chemii je využíváno mnoho různých druhů uspořádání elektrochemických analyzátorů, které jsou uzpůsobeny pro stanovení organických i anorganických elektroaktivních látek. Pro elektroanalytický experiment a rutinní elektrochemická stanovení analytů jsou využívány běžné typy elektrod vyrobených na bázi kovových a uhlíkových materiálů a jejich modifikací. Uhlíkové materiály jsou aplikovány v různých, na trhu dostupných formách jako např. pyrolytický grafit, skelný uhlík, borem dopovaný diamant, grafen či uhlíkové nanotrubičky, přičemž výsledné elektrochemické vlastnosti se liší podle použitého uhlíkového materiálu. V poslední době jsou komercializovány uhlíkové elektrody vyrobené tiskařskými postupy, kdy uhlíkový prášek je dispergován s vhodným kapalným pojivem. Takto vzniklý inkoust obsahující uhlík, je natištěn na vhodný nevodivý substrát (keramický, polymerní, apod.) a po tepelné úpravě jej lze využívat jako pracovní elektrodu pro elektrochemické experimenty. Tištěné elektrody se snadno modifikují případnými přísadami vmíchanými do inkoustu.

Analogickým způsobem je možné tiskem připravit celé elektrodové systémy, využívající tzv. tříelektrodového zapojení, osazeného kromě pracovní elektrody i pomocnou a referenční elektrodou. Na pracovních elektrodách probíhají sledované elektrochemické reakce, které jsou důležité k určení kvantitativních i kvalitativních parametrů přítomných analytů, slouží tedy k měření a jsou polarizovatelné. K jejich sestavení se nejčastěji využívají ušlechtilé kovy jako zlato, stříbro nebo platina, dále uhlík, vodivé polymery a jejich soli, kompozitní směsi nebo rtuť. Referenční elektrody se stabilním elektrickým potenciálem slouží ke kontrole vkládaného napětí a nastavuje se vůči nim potenciál pracovních elektrod. Přes referenční elektrody neprotéká proud. Pro sestavení referenčních elektrod se využívají vodíkové elektrody složené z Pt, H_2/H^+ , dále kalomelové (Hg, Hg_2Cl_2/KCl), argentochloridové (Ag, $AgCl/KCl$), stříbrné a další typy. Pomocné elektrody se vyskytují u tříelektrodových systémů a slouží k odvádění proudu z pracovní elektrody, čímž pomocná elektroda celý obvod uzavírá. U těchto elektrod je potřeba, aby materiály, ze kterých jsou vyrobeny, nepodléhaly elektrochemickým přeměnám a byly dobře vodivé. Využívá se např. platina.

Tištěné elektrodové systémy mohou být rovněž realizovány jako vícenásobné s obsahem většího počtu pracovních elektrod. Užitiný vzor CZ 27672 popisuje soustavu pracovních elektrod pro elektrochemické měřicí senzory, která zahrnuje vodivý podklad, jímž může být např. hliníková deska, na jehož povrchu jsou uspořádány pracovní elektrody ve formě kruhových skvrn kompozitního filmu obsahujícího práškový vodivý materiál.

Nevýhody těchto řešení spočívají zejména v nízké kvalitě signálu, vysokých detekčních limitech, vysoké ceně a špatné reprodukovatelnosti. Známé elektrodové systémy nejsou ideální pro využití u průtočných systémů, poněvadž je plošně obtékán pouze malý povrch tištěné elektrody na vodivém podkladu.

Úkolem vynálezu je nalézt elektrochemický senzor a pracovní elektrodu elektrochemického senzoru pro elektrochemická stanovení, který bude odstraňovat výše uvedené nedostatky, bude rychlý, ekonomicky výhodný a efektivní při elektroanalytických stanovení elektroaktivních látek.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky odstraňuje elektrochemický senzor a pracovní elektroda elektrochemického senzoru podle tohoto vynálezu.

Elektrochemický senzor sestává z plochého nosného podkladu, který je opatřen alespoň jednou pracovní elektrodou tvořící aktivní prvek pro elektrochemická stanovení a alespoň jedním kontaktem pro připojení k vyhodnocovacímu zařízení. Kontakt je vodivě propojen s pracovní elektrodou. Podstata vynálezu spočívá v tom, že pracovní elektroda je tvořena tuhou na bázi směsi grafitu s polymerním pojivem.

Ve výhodném provedení se jedná o běžnou ~~pentelkovou~~ ^{tytu} tuhu do mikrotužek o průměru 0,3 až 1 mm. Ve srovnání s tištěnými grafitovými elektrodami ~~pentelkové~~ ^{tytu} tuhy vykazují pro celou řadu analytů mnohem vyšší rychlost přenosu náboje a díky své morfologii povrchu i zvýšenou adsorpci elektroaktivních látek. Podobně jako u tištěných uhlíkových vrstev je ~~pentelková~~ ^{tytu} tuha ^{z mikročástic} snadno dostupný, levný materiál s reprodukovatelnými elektrochemickými vlastnostmi.

V nosném podkladu je s výhodou vytvořeno alespoň jedno vybrání pro výměnné uložení pracovní elektrody.

Ve výhodném provedení je nosný podklad opatřen průtokovým otvorem, na jehož dvou protilehlých stranách jsou proti sobě vytvořena vybrání pro výměnné uložení pracovní elektrody, v profilu nosného podkladu. Průtokový otvor zajišťuje efektivní proudění analyzované kapaliny kolem celého povrchu pracovní elektrody.

V dalším výhodném provedení je pracovní elektroda při uložení ve vybrání propojena pomocí vodivého spoje s alespoň jedním vodičem, který je tvořen tiskovou vrstvou na nosném podkladu, a který je veden ke kontaktu. Vodič je překryt ochrannou a izolační vrstvou vytvořenou rovněž jako tisková vrstva pro zamezení styku vodiče s analyzovanou kapalinou. Vodivý spoj pracovní elektrody ve vybrání s vodičem je tvořen vodivým lepidlem nebo vodivou pryží.

Nosný podklad je s výhodou vytvořen z oxidového keramického materiálu či nevodivých polymerů.

Ve výhodném provedení je elektrochemický senzor opatřen dvěma pracovními elektrodami. Na protilehlých stranách průtokového otvoru jsou proti sobě vytvořena vždy dvě a dvě vybrání pro výměnné uložení dvou pracovních elektrod.

V jiném dalším výhodném provedení je elektrochemický senzor opatřen třemi pracovními elektrodami. Na protilehlých stranách průtokového otvoru jsou proti sobě vytvořena vždy tři a tři vybrání pro výměnné uložení tří pracovních elektrod.

Na nosném podkladu je dále s výhodou uspořádána alespoň jedna pomocná elektroda vytvořená jako tisková vrstva na nosném podkladu a alespoň jedna referenční elektroda nebo pseudoreferenční elektroda vytvořená jako tisková vrstva na nosném podkladu. Dále jsou na nosném podkladu uspořádány vodiče vytvořené jako tiskové vrstvy zajišťující vodivé propojení elektrod a kontaktů. Kontakty umožňují připojení elektrod k vyhodnocovacímu zařízení.

Ve výhodném provedení je pomocná elektroda ~~je~~ vytvořena z materiálu ze skupiny: platina, uhlík či nerezová ocel. Referenční elektroda nebo pseudoreferenční elektroda je vytvořena z materiálu ze skupiny: stříbro, chlorid stříbrný.

Předmětem vynálezu je také pracovní elektroda elektrochemického senzoru, jehož podstata spočívá v tom, že je vytvořena z tuhy na bázi směsi grafitu s polymerním pojivem. Ve výhodném provedení je tvořena pentelkovou tuhou o průměru 0,3 až 1 mm.

Předmětem vynálezu je také použití tuhy na bázi směsi grafitu s polymerním pojivem jako pracovní elektrody elektrochemického senzoru. *tuha do mikrotužek* Pentelková tuha na bázi směsi grafitu s polymerním pojivem představuje levný elektrodový materiál pro pracovní elektrody pro elektroanalýzu.

Výhody elektrochemického senzoru a pracovní elektrody elektrochemického senzoru podle vynálezu spočívají zejména v rychlosti a efektivitě elektroanalytických stanovení elektroaktivních látek. Použití ~~pentelkové~~ *do mikrotužek* tuhy na bázi směsi grafitu s polymerním pojivem je ekonomicky výhodné, neboť tento materiál je levný.

Objasnění výkresů

Uvedený vynález bude blíže objasněn na následujících vyobrazeních, kde:

obr. 1 znázorňuje pohled na elektrochemický senzor s jednou pracovní elektrodou,

obr. 2 znázorňuje pohled na elektrochemický senzor se třemi pracovními elektrodami,

obr. 3 znázorňuje pohled na elektrochemický senzor s jednou pracovní elektrodou, jednou pomocnou elektrodou a jednou pseudoreferenční elektrodou,

obr. 4 znázorňuje pohled na elektrochemický senzor se třemi pracovními elektrodami, jednou pomocnou elektrodou a jednou pseudoreferenční elektrodou.

Příklad uskutečnění vynálezu

Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní případy uskutečnění vynálezu jsou představovány pro ilustraci, nikoliv jako omezení vynálezu na uvedené příklady. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zajistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním vynálezu, která jsou zde popsána. I tyto ekvivalenty budou zahrnuty v rozsahu následujících patentových nároků.

Příklad 1

Na obr. 1 je znázorněno základní provedení elektrochemického senzoru **1** s nosným podkladem **2** tvaru obdélníkové destičky. Destička je vytvořena z oxidovaného keramického materiálu, ale může být vytvořena i z jiných materiálů v jiných příkladech provedení. Nosný podklad **2** je opatřen jednou pracovní elektrodou **3**, která je vytvořena jako tuha na bázi směsi grafitu s polymerním pojivem. Jedná se o běžnou pentelkovou tuhu do mikrotužek. Tuha pracovní elektrody **3** byla zkrácena na vhodnou délku odpovídající vzdálenosti mezi dvěma protilehlými vybráními **5** průtokového otvoru **6** elektrochemického senzoru **1**.



Průtokový otvor **6** v nosném podkladu **2** byl vytvořen ve tvaru obdélníku a vybrání **5** byla vytvořena na kratších stranách průtokového otvoru **6**, tudíž pracovní elektroda **3** byla orientována rovnoběžně s kratší stranou elektrochemického senzoru **1**. V jiných příkladech provedení mohou být vybrání **5** vytvořena na delší straně průtokového otvoru **6** či v jeho rozích, pracovní elektrody **3** mohou tedy být umístěny kolmo ke kratší straně elektrochemického senzoru **1** či diagonálně. Průtokový otvor **6** může mít také kruhový nebo jiný tvar. Rozměry vybrání **5** jsou dány tloušťkou tuhy pracovní elektrody **3**, která má průměr 0,5 mm. V jiném příkladu provedení může být tuha pracovní elektrody **3** o jiném průměru v rozmezí 0,3 až 1 mm. Ve všech příkladech provedení je elektrochemický senzor **1** vytvořen tak, aby pracovní elektroda **3** nepřesahovala povrch elektrochemického senzoru **1**. Profil průtokového otvoru **6** umožňuje uchycení konců tuhy pracovní elektrody **3** do nosného podkladu **2** prostřednictvím vybrání **5** a snadné spojení tuhy pracovní elektrody **3** vodivým spojem **8** s vodičem **7** a následně kontaktem **4**. Vodivý spoj **8** mezi tuhou pracovní elektrody **3** a vodičem **4** na nosném podkladu **2** je realizován pomocí vodivého lepidla. V jiném příkladu provedení může být vodivý spoj **8** vytvořen pomocí vodivé pryže. Lepený vodivý spoj **8** a vodiče **7** byly následně překryty tištěnou ochrannou a izolační vrstvou **11**. V jiných nezobrazených příkladech provedení může být tuha uspořádána na nosném podkladu **2** nikoli v průtokovém otvoru **6**, ale např. přímo na povrchu nosného podkladu **2**, nebo v drážce vytvořené v nosném podkladu **2**. Tuha může být i jiného než kruhového průřezu. Tyto varianty provedení jsou možné i u následujících příkladů provedení.

Příklad 2

Na obr. 2 je znázorněn elektrochemický senzor **1** se stejným tvarem nosného podkladu **2** i průtokového otvoru **6** jako v příkladu 1. Průtokový otvor **6** je však opatřen třemi vybráními **5** na jedné kratší straně a dalšími třemi vybráními **5** na druhé kratší straně, ve kterých jsou umístěny tři pracovní elektrody **3** v rovnoběžném uspořádání vůči kratší straně elektrochemického senzoru **1**. Každá pracovní elektroda **3** je spojena vodivým spojem **8** s vodičem **7** a následně kontaktem **4**, opatřena natištěným vodičem **7** zajišťující vodivé spojení s kontaktem **4**, který umožňuje připojení pracovních elektrod **3** k vyhodnocovacímu zařízení. Vodivý spoj **8** mezi tuhou pracovních elektrod **3** a vodičem **4** na nosném podkladu **2** je realizován pomocí vodivého lepidla.



Příklad 3

Na obr. 3 je znázorněn elektrochemický senzor **1** zahrnující nosný podklad **2** s vytvořeným průtokovým otvorem **6** s jedním vybráním **5** na jedné kratší straně průtokového otvoru **6** a druhým vybráním **5** na druhé kratší straně průtokového otvoru **6** pro pracovní elektrodu **3** z tuhy na bázi směsi grafitu s polymerním pojivem, jak je popsáno v příkladu 1, pseudoreferenční elektrodu **10** a pomocnou elektrodu **9** vytvořené konvenční tiskařskou technikou sítotiskem. Pseudoreferenční elektroda **10** je tvořena vrstvou stříbra a chloridu stříbrného a pomocná elektroda **9** je tvořena vrstvou platiny. Všechny elektrody **3**, **9**, **10** jsou opatřeny natištěnými vodiči **7** zajišťující vodivé spojení s kontakty **4**, které umožňují připojení elektrod **3**, **9**, **10** k vyhodnocovacímu zařízení. Elektrochemický senzor **1** zahrnuje též tištěnou ochrannou a izolační vrstvou **11**, která překrývá vodiče **7** a kontakty **4** v místech, kde je potřeba zamezit styk se zkoumaným roztokem.

Příklad 4

Na obr. 4 je znázorněn elektrochemický senzor **1** zahrnující nosný podklad **2** s vytvořeným průtokovým otvorem **6** se třemi vybráními **5** na jedné kratší straně průtokového otvoru **6** a dalšími třemi vybráními **5** na druhé kratší straně průtokového otvoru **6** pro tři pracovní elektrody **3** z tuhy na bázi směsi grafitu s polymerním pojivem, jak je popsáno v příkladu 2, pseudoreferenční elektrodu **10** a pomocnou elektrodu **9** vytvořené konvenční tiskařskou technikou sítotiskem. Pseudoreferenční elektroda **10** je tvořena vrstvou stříbra a chloridu stříbrného a pomocná elektroda **9** je tvořena vrstvou uhlíku. Uspořádání vodičů **7**, kontaktů **4** a ochranné a izolační vrstvy **11** elektrochemického článku **1** odpovídá popisu v předchozích příkladech provedení.

Průmyslová využitelnost

Elektrochemický senzor s pracovní elektrodou na bázi ~~pentelkou~~ tuhy ^{do mikrohusky} integrované do nosného podkladu elektrochemického senzoru lze využít pro různá elektroanalytická stanovení, zejména purinových derivátů, léčiv a jiných organických látek. Elektrochemický senzor dle tohoto vynálezu lze začlenit i do průtočných systémů analyzátoru.

Přehled vztahových značek

1	elektrochemický senzor
2	nosný podklad
3	pracovní elektroda
4	kontakt
5	vybrání
6	průtokový otvor
7	vodič
8	vodivý spoj
9	pomocná elektroda
10	pseudoreferenční elektroda
11	ochranná a izolační vrstva

~~8~~

8

06.03.17

~~P.2015-130~~

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Elektrochemický senzor (1) sestávající z plochého nosného podkladu (2) opatřeného alespoň jednou pracovní elektrodou (3) tvořící aktivní prvek pro elektrochemická stanovení a alespoň jedním kontaktem (4) pro připojení k vyhodnocovacímu zařízení, vodivě propojeným s pracovní elektrodou (3), **vyznačující se tím**, že pracovní elektroda (3) je tvořena tuhou na bázi směsi grafitu s polymerním pojivem.
2. Elektrochemický senzor podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že pracovní elektroda (3) je tvořena tuhou o průměru 0,3 až 1 mm.
3. Elektrochemický senzor podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že v nosném podkladu (2) je vytvořeno alespoň jedno vybrání (5) pro výměnné uložení pracovní elektrody (3).
4. Elektrochemický senzor podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že nosný podklad (2) je opatřen průtokovým otvorem (6), na jehož dvou protilehlých stranách jsou proti sobě vytvořena vybrání (5) pro výměnné uložení pracovní elektrody (3), v profilu nosného podkladu (2).
5. Elektrochemický senzor podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že pracovní elektroda (3) je při uložení ve vybrání (5) propojena pomocí vodivého spoje (8) s alespoň jedním vodičem (7) tvořeným tiskovou vrstvou na nosném podkladu (2) a vedeným ke kontaktu (4), přičemž vodič (7) je překryt ochrannou a izolační vrstvou (11) vytvořenou rovněž jako tisková vrstva.
6. Elektroodový senzor podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že vodivý spoj (8) pracovní elektrody (3) ve vybrání (5) s vodičem (7) je tvořen vodivým lepidlem nebo vodivou pryží.
7. Elektrochemický senzor podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že nosný podklad (2) je vytvořen z oxidového keramického materiálu či nevodivých polymerů.
8. Elektrochemický senzor podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že je opatřen dvěma pracovními elektrodami (3).

9

9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16.

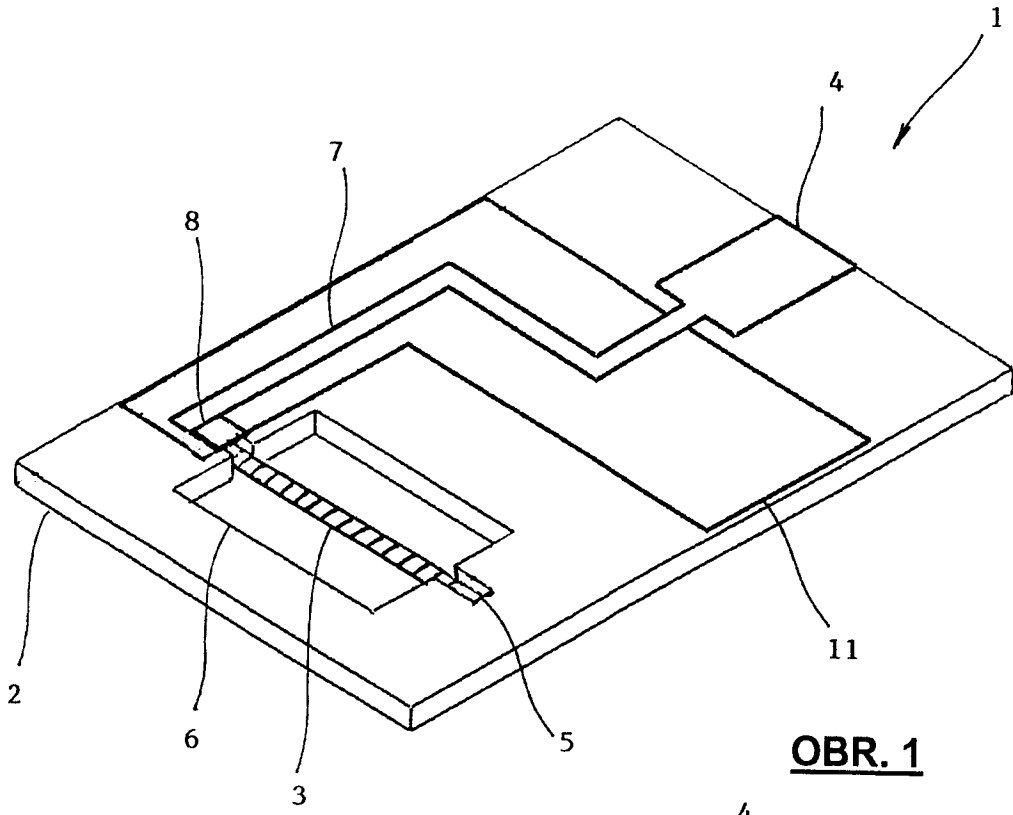
9. Elektrochemický senzor podle nároku 4 a 8, **vyznačující se tím**, že na protilehlých stranách průtokového otvoru (6) jsou proti sobě vytvořena vždy dvě a dvě vybrání (5) pro výměnné uložení dvou pracovních elektrod (3).
10. Elektrochemický senzor podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že je opatřen třemi pracovními elektrodami (3).
11. Elektrochemický senzor podle nároku 4 a 10, **vyznačující se tím**, že na protilehlých stranách průtokového otvoru (6) jsou proti sobě vytvořena vždy tři a tři vybrání (5) pro výměnné uložení tří pracovních elektrod (3).
12. Elektrochemický senzor podle některého z nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že na nosném podkladu (2) je dále uspořádána alespoň jedna pomocná elektroda (9) vytvořená jako tisková vrstva na nosném podkladu (2), alespoň jedna referenční elektroda nebo pseudoreferenční elektroda (10) vytvořena jako tisková vrstva na nosném podkladu (2) a dále vodiče (7) vytvořené jako tiskové vrstvy zajišťující vodivé propojení elektrod (3, 9, 10) a kontaktů (4).
13. Elektrochemický senzor podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že pomocná elektroda (9) je vytvořena z materiálu ze skupiny: platina, uhlík, nerezová ocel.
14. Elektrochemický senzor podle nároku 12 nebo 13, **vyznačující se tím**, že referenční elektroda nebo pseudoreferenční elektroda (10) je vytvořena z materiálu ze skupiny: stříbro, chlorid stříbrný.
15. Pracovní elektroda (3) elektrochemického senzoru podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že je vytvořena z tuhy na bázi směsi grafitu s polymerním pojivem, kde tuha má průměr 0,3 až 1 mm.
16. Použití tuhy na bázi směsi grafitu s polymerním pojivem jako pracovní elektrody (3) elektrochemického senzoru (1) podle nároku 1.

fish

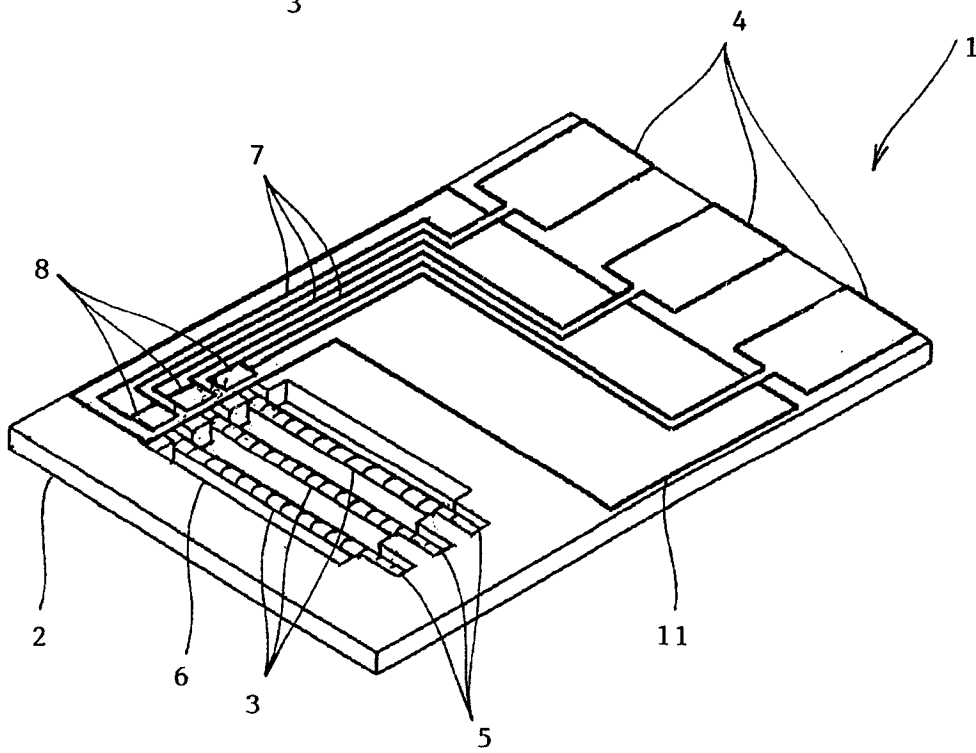
2015.11.10

1/2

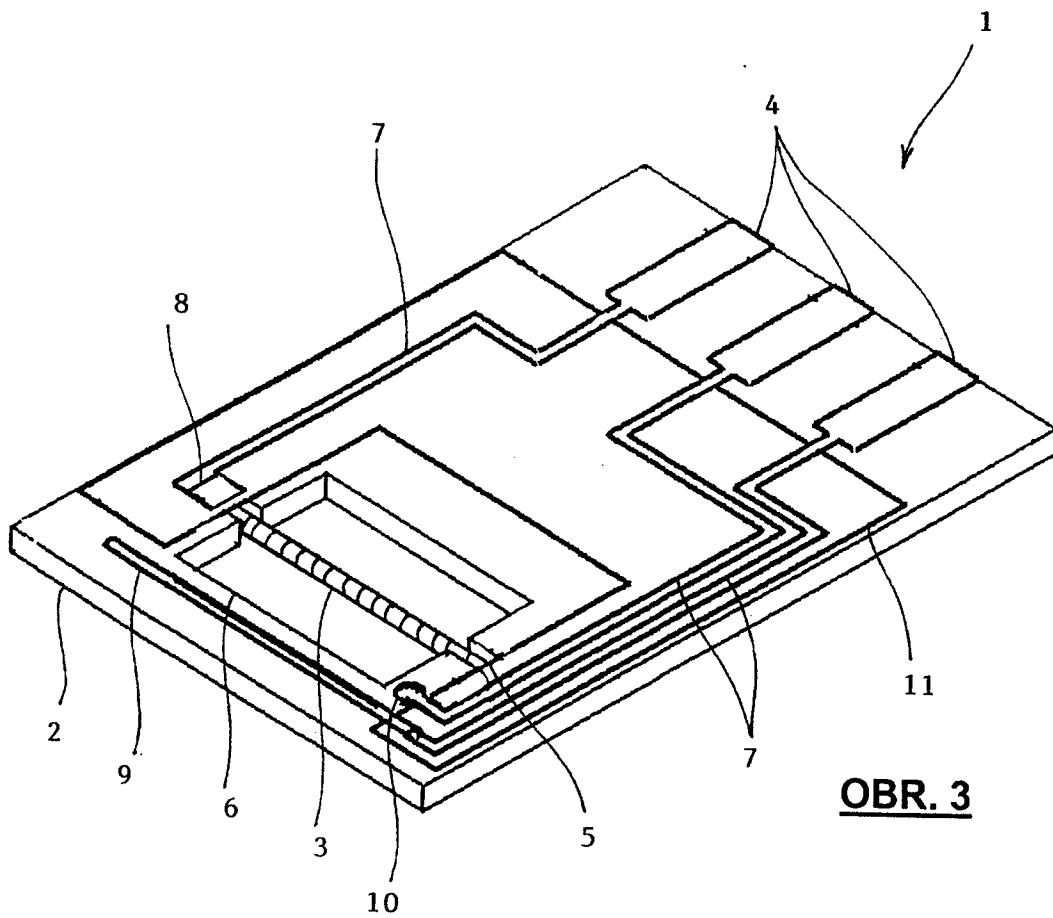
PV 830-2015 PV 2015-85



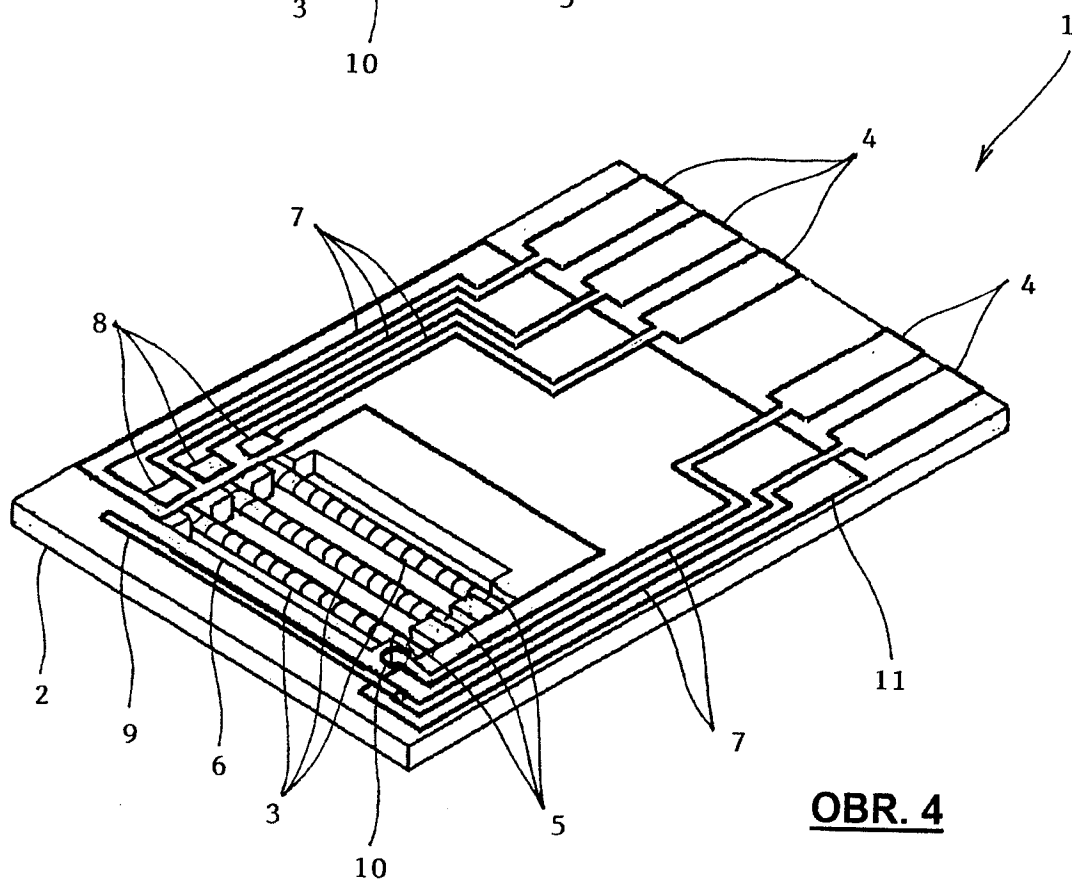
OBR. 1



OBR. 2



OBR. 3



OBR. 4