

**G01N 27/30** (2006.01)**G01N 33/18** (2006.01)**H01G 11/38** (2013.01)(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKAÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2022-526**  
(22) Přihlášeno: **14.12.2022**  
(40) Zveřejněno: **01.05.2024**  
**(Věstník č. 18/2024)**  
(47) Uděleno: **21.03.2024**  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **01.05.2024**  
**(Věstník č. 18/2024)**

## (56) Relevantní dokumenty:

Darina Smržová et al. Carbon and zeolite-based composites for radionuclide and heavy metal sorption. Heliyon. Elsevier, 10.12.2022, 2022, Vol. 8, No. e12293, p. 1-9, ISSN 2405-8440; Amit Lochab et al. Green electrochemical sensors based on ionic liquid nanocomposites for detection of environmental pollutants. Indian Journal of Traditional Knowledge, 01.04.2022, 2022, Vol. 59, No. 4, p. 387-398, ISSN 0972-5938; Macikova Pavla et al. Electrochemical behavior and determination of rutin on modified carbon paste electrodes. The Scientific World Journal, 30.04.2012, 2012, Vol. 2012, p. 1-9, ISSN 2356-6140; Xumeng Wu et al. Sensors for determination of uranium: A review. Trends in Analytical Chemistry. Elsevier, 31.05.2019, 2019, Vol. 118, p. 89-111, ISSN 0165-9936.  
CN 110940719 A.

## (73) Majitel patentu:

ÚJV Řež, a. s., Husinec, Řež, CZ  
Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Husinec,  
CZ

## (72) Původce:

Ing. Martin Straka, Ph.D., Úvaly, CZ  
Ing. Lorant Szatmáry, Ph.D., Měšice, CZ  
Ing. Petra Ecorchard, Ph.D., Praha 6, Liboc, CZ  
Ing. Darina Smržová, Ph.D., Praha 10, Vršovice,  
CZ  
Ing. Aneta Machálková, Čelákovice, CZ

## (74) Zástupce:

HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,  
170 00 Praha 7, Holešovice

## (54) Název vynálezu:

**Elektroda a způsob pro detekci obsahu uranu ve vodném systému**

## (57) Anotace:

Předkládané řešení poskytuje elektrodu pro detekci obsahu uranu ve vodném systému, typu elektroda s uhlíkovou pastou, která obsahuje tělo vyrobené z nevodivého materiálu s průchozí dutinou naplněnou pastou z kompozitu grafenu, grafen oxidu a zeolitu typu A s iontovou kapalinou, která je pojivovým materiálem, přičemž iontová kapalina je vybrána z 1,3-diethoxyimidazolium bis(trifluormethylsulfonylimid)u a 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonylimid)u, přičemž do pasty je zavedený vodivý drátek, a přičemž hmotnostní poměry grafenu, grafen oxidu a zeolitu typu A v kompozitu jsou v rozmezí 30:30:40 až 45:45:10; způsob detekce uranu pomocí této elektrody.

## Elektroda a způsob pro detekci obsahu uranu ve vodném systému

### Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká elektrody pro detekci obsahu uranu ve vodném systému, a způsobu detekce obsahu uranu ve vodném systému metodou diferenciální pulzní voltametrie s použitím uvedené elektrody.

10

### Dosavadní stav techniky

Sledování obsahu uranu ve vodných systémech se běžně provádí v pitné vodě, přírodních vodních zdrojích, průmyslových vodách, zbytkových vodách po těžbě či zpracování uranu i na vodách kontaminovaných v průběhu havárie na jaderném zařízení.

15

V současné době je pro detekci obsahu uranu ve vodách prakticky používána řada analytických metod, z nichž každá má výhody i omezení. Tyto metody zahrnují spektrofotometrii, laserovou fotometrii, kapalinovou scintilační spektrometrii, gama spektrometrii, alfa spektrometrii, fluorimetrii a hmotnostní spektrometrii.

20

Spektrofotometrické metody nelze použít pro velmi nízké koncentrace uranu, alfa a gama spektrometrie se vyznačují poměrně obtížnou přípravou vzorků a dlouhou dobou měření. Kapalinovou scintilační spektrometrii nelze realizovat v terénu. To je problém většiny uvedených metod. I když u některých spektrofotometrických metod, fluorimetrie nebo hmotnostní spektrometrie existují přenosná řešení, nedosahují přesnosti a detekčních limitů stejných metod realizovaných v laboratoři a mají i další omezení, např. jsou schopny měřit pouze uran přítomný v určité valenci.

25

Uvedené podmínky v obecnosti splňují elektrochemické metody. Pro detekci uranu ve vodném prostředí bylo proto navrženo několik elektrochemických postupů.

30

Peled a kol. (Peled *et al.*, Anal Chem, 87 (2014) str. 768) popsali využití anodické stripovací voltametrie na zlaté elektrodě k detekci a analýze obsahu uranu ve vodě. Publikované výsledky ukazují, že použití makroskopické Au elektrody je značně nevhodné kvůli interferenčnímu vývinu vodíku. Autoři prezentovali řešení problému a zlepšení analytických vlastností, když makroskopickou Au elektrodu nahradili zlatou mikroelektrodou, která je v průběhu měření předmětem přesně definovaných vibrací. Nutnost inkorporace zdroje vibrací však značně komplikuje reálné využití, tím spíše přímo v terénu.

35

Řada v literatuře dostupných návrhů elektroanalytických metod pro stanovení uranu je potom vázána na biologické matrice, tj. jsou vyvíjeny specificky pro medicínské využití. Shrnutí těchto metod je možné nalézt v práci Shrivastava a kol. (Shrivastava *et al.*, Bull Fac Pharm Cairo Uni, 51 (2013) str. 113). Z podstaty věci však plyne, že tyto metody jsou zaměřeny na uran vázaný na unikátní organické komplexy a nelze je tudíž upravit pro použití při analýze uranu v životním prostředí.

40

45

Djogič a kol. (Djogič *et al.*, Wat Res 35 (2001) str. 1915) prezentovali výsledky experimentálního studia možností elektrochemické detekce uranu v přírodních vodách. Využívána je rtuťová kapková elektroda a vlastní analýze katodickou stripovací voltametrií předchází poměrně komplikovaný proces přípravy vzorku (dvojitá úprava pH pod inertní atmosférou). Opět se tedy jedná o proces s významnými limitami pro práci v terénu.

50

Komplikovanější příprava vzorků na měření charakterizuje i použití sklografitové elektrody modifikované nilskou modří ( $C_{40}H_{40}N_6O_6S$ ) v procesu popsáném Zhouem a kol. (Zhou *et al.* J

55

Sol State Electrochem 26 (2022)). V tomto případě je třeba v prvním kroku vytvořit komplex U(VI)-cupferron, což představuje krok poměrně komplikovaný z hlediska podmínek pro reakci, a tím i pro rychlé a snadné použití. Totéž potom platí pro použití Bi elektrody s grafitovými vlákny, jak je ukázáno v práci Thongngamdee a kol. (Thongngamdee *et al.*, Anal Chim Acta 535 (2005) 9).

Řada dalších elektrochemických senzorů využívá stejného principu, tj. s nutností prvotní reakce uranu s komplexačním činidlem, které umožní proběhnutí požadované elektrochemické reakce. Mezi tato činidla patří např. oxin, hydroxyethylpiperazin ethansulfonová kyselina, propyl gallát, chloranilinová kyselina, aluminon, 8-hydroxychinolin, arsenazo (III) apod.

Pro provádění měření v terénu je třeba co nejvíce zjednodušit odběr a přípravu vzorku. Ideálně by proto měla elektroda být z takového materiálu, který vykazuje selektivní adsorpci uranu bez nutnosti přidavku komplexačních činidel, max. s mírnou úpravou pH. Tento postup umožňuje detekční elektroda popsaná v práci Dimovasilise a Prodromidis (Dimovalis, Prodromidis, Sens Act B: Chem 156 (2011) str. 689) sestávající z pevného grafitového těla modifikovaného 6-*O*-palmitoyl-1-askorbovou kyselinou. V tomto případě je možné provést analýzu přímo, bez nutnosti tvorby komplexů. Organické modifikátory však typicky podléhají degradaci, případně i odpařování. Navíc jsou pevné elektrody obvykle pouze jednorázově použitelné, pak je již jejich aktivní povrch kontaminován.

Pastovou elektrodu s obnovitelným povrchem využili pro detekci uranu Wang a kol. v pracích Wang *et al.*, Electroanal 7 (1995) str. 247 a Yantasee, Wang *et al.*, Electroanal 16 (2004) str. 870. V tomto případě jsou použity modifikátory propyl-gallát, resp. karbamoylfosfoniová kyselina na mezoporézním křemíku. Opět tedy platí omezení pro čistě organické modifikátory, tj. omezená životnost. Tyto elektrody navíc nesorbují uran specificky a vzhledem k adsorpci olova, mědi či kadmína na jejich povrchu budou měření v systémech obsahující uvedené prvky zatížena chybou.

Grafitová pastová elektroda z grafitových nanotrubiček s rtuťovou povrchovou vrstvou prezentovaná v článku Sahoo a kol. (Sahoo *et al.*, Am J Anal Chem 4 (2013) str. 141) zase využívá toxickou rtuť, která nemůže být při měření v terénu zanášena do životního prostředí, což znamená sníženou využitelnost elektrody.

### Podstata vynálezu

Předmětem předkládaného vynálezu je elektroda typu CPE (elektroda s uhlíkovou pastou, carbon-paste electrode), obsahující tělo vyrobené z nevodivého materiálu s průchozí dutinou naplněnou pastou z kompozitu grafenu, grafen oxidu a zeolitu typu A s iontovou kapalinou coby pojivovým materiálem. Iontová kapalina je vybrána z 1,3-diethoxyimidazolium bis(trifluormethylsulfonylimid)u (**DEIBF**) a 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonylimid)u (**HMIBF**). Do pasty je zavedený vodivý drátek.

Průchozí dutina je průchozí vybrání v těle elektrody, které ústí na obou koncích otvorem. Otvor na jednom konci má s výhodou menší průměr než otvor na druhém konci, dutina se tedy od druhého konce k prvnímu zužuje. První konec s menším průměrem otvoru je koncem, který je při použití elektrody v kontaktu s měřeným vodným systémem. Otvor na druhém konci má větší průměr pro usnadnění plnění těla pastou. Vodivý drátek může být do pasty zaveden otvorem na druhém konci.

V některých provedeních má tělo elektrody válcový tvar, a průchozí dutina je koncentrická.

Grafenem se v tomto textu rozumí grafen a exfoliovaný grafit. Exfoliovaný grafit lze nejlépe připravit ultrazvukovou exfoliací.

Grafen oxidem se v tomto textu rozumí produkt oxidace grafenu nebo produkt oxidace exfoliovaného grafitu. Oxidaci lze provést například Hummersovou metodou. V případě přítomnosti interkalovaných kovových iontů (např.  $Mn^{2+}$ , které mohou být rezidui z přípravy) je výhodné grafen oxid před použitím do kompozitu promýt vodným roztokem NaCl.

5

Hmotnostní poměry grafenu, grafen oxidu a zeolitu v kompozitu jsou v rozmezí 30:30:40 až 45:45:10.

10

Hmotnostní poměr kompozitu k iontové kyselině je s výhodou v rozmezí 25:75 až 90:10.

Předmětem předkládaného vynálezu je dále způsob detekce obsahu uranu ve vodném systému, obsahující kroky:

15

- převedení uranu z analytu na elektrodu podle předkládaného vynálezu,
- s výhodou přesun elektrody do čistého roztoku pro elektrochemické měření,
- měření diferenciální pulzní voltametrie.

20

Krok převedení uranu z analytu na elektrodu se provádí ponořením elektrody do analytu tak, aby byl ponořen první konec elektrody do analytu. Tento krok probíhá s výhodou po dobu alespoň 10 minut, roztok je při něm míchaný.

25

Elektroda se následně přemístí do destilované vody v celkovém objemu alespoň 20 ml okyselené kyselinou chlorovodíkovou v množství 0,5 ml konc. HCl na 10 ml.

30

Elektroda podle předkládaného vynálezu dovoluje provést analýzu obsahu uranu přímo, bez nutnosti tvorby komplexů. Oproti výše zmíněné elektrodě popsané Dimovasilisem a Prodromidisem ovšem má několik specifík a výhod: ani jedna z jejích složek (grafen, zeolit a iontová kapalina) nepodléhá v relevantním časovém rámci degradaci ani odpařování. Iontové kapaliny mají prakticky nulovou tenzi par a nedochází k jejich odpařování. Elektroda je tudíž časově velmi stálá a na rozdíl od elektrod modifikovaných čistě organickým činidlem je použitelná i po delší době, což bylo původci ověřeno experimentem s elektrodou po 6 měsících od přípravy.

35

Další výhodou elektrody s grafenovou pastou oproti pevným elektrodám uvedeným v předchozích příkladech je možnost snadné obnovy aktivního povrchu prostým vytlačněním části pasty, která již byla v kontaktu s analyzovaným roztokem. Elektroda je tedy na rozdíl od elektrod známých ze stavu techniky vícenásobně použitelná.

40

Předkládaná elektroda tedy nabízí prostředek pro analýzu uranu, který jeví dostatečnou chemickou i fyzikální stabilitu a má dlouhou životnost. Elektroda má obnovitelný povrch, což dovoluje vícenásobné použití elektrody. Na povrchu elektrody (resp. pasty) dochází k přesně definované adsorpci uranu. Elektroda je díky svému složení netoxická, a lze ji tedy používat i při měření v terénu, bez rizika poškození životního prostředí. Použití elektrody nevyžaduje předpřípravu vzorku, např. komplexační reakcí. Splnění všech těchto požadavků najednou nebylo dosaženo žádnou z elektrod či metod známých ve stavu techniky.

45

50

#### Objasnění výkresů

Obr. 1 znázorňuje tvar a rozměry těla elektrody podle příkladu provedení. Čísla v závorkách značí rozměry v milimetrech nebo úhel ve stupních.

55

Obr. 2: Typické měření OCP elektrody s náplní K<sub>2</sub>HMIBF v systému H<sub>2</sub>O/UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Obr. 3: Rychlé ustálení OCP v případě elektrody s náplní K\_DEIBF v systému H<sub>2</sub>O/UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

5 Obr. 4: Cyklický voltamogram naměřený v systému H<sub>2</sub>O/UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o koncentraci 2,06 mol/cm<sup>3</sup>, teplota 298 K, pracovní elektroda K\_HMIBF, pomocná elektroda GC, kvazi-referenční elektroda Pt, rychlost scanu 50 mV/s.

10 Obr. 5: Cyklický voltamogram naměřený v systému H<sub>2</sub>O/UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o koncentraci 2,06 mol/cm<sup>3</sup>, teplota 298 K, pracovní elektroda K\_DEIBF, pomocná elektroda GC, kvazi-referenční elektroda Pt, rychlost scanu 50 mV/s.

15 Obr. 6: Diferenciální pulzní voltamogramy naměřené v roztoku (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> v koncentračním rozsahu od 4,19x10<sup>-8</sup> mol/cm<sup>3</sup> (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> do 9.0619x10<sup>-7</sup> mol/cm<sup>3</sup> (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na elektrodě typu K\_DEIBF.

Obr. 7: Lineární závislost výšky píku v diferenciálních pulzních voltamogramech na koncentraci UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> naměřených na elektrodě typu K\_DEIBF.

20 Obr. 8: Diferenciální pulzní voltamogram naměřený ve vzorku vody z odkalovací laguny, vzorek poskytnutý společností DIAMO.

#### Příklady uskutečnění vynálezu

##### 25 *Příprava grafenu (Gr)*

30 Grafen byl připraven z přírodního grafitu exfoliací v etylenglykolu ve vysoce intenzivním kavitačním poli a tlaku 5 bar (500 kPa) po dobu 20 min ve vsádkovém reaktoru UIP 2000 (20 kHz, 2000 W, Hielscher Ultrasonics GmbH, Německo). Grafen byl přečištěn dialýzou (Spectra/Por 3 dialyzační membrána) v ultrazvukové vaně v demineralizované (DEMI) vodě do vodivosti jí odpovídající. Na přípravu kompozitu se exfoliovaný grafit používá ve vodné suspenzi. Na přípravu grafen oxidu je ho nutné zfiltrovat a vysušit.

##### 35 *Příprava grafen oxidu (GO)*

40 Grafen připravený z přírodního grafitu ultrazvukovou exfoliací byl oxidován na grafen oxid (GO) použitím modifikované Hummersovy metody, která je bezpečnější, ale dostatečně efektivní. Grafen oxid byl připravený z 1 g grafenu, k němu se postupně přidávají koncentrované kyseliny 60 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a oxidační činidlo 3 g KMnO<sub>4</sub>. Tato reakční směs se udržuje při 40 °C po dobu 48 h, poté se přidá ke směsi postupně 1 g KMnO<sub>4</sub> a směs se míchá po dobu 48 h a následně se tato směs přelije na směs ledu s 200 ml 30 % (v/v) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Růžová směs se změní na citronově žlutou suspenzi. Výsledný GO hnědé barvy se získá opět přečištěním dialýzou (Spectra/Por 3 dialyzační membrána) v ultrazvukové vaně do stabilního pH ~2,35.

##### 45 *Promývání solí grafen oxidu (swGO)*

Z důvodů nežádoucí přítomnosti Mn<sup>2+</sup> iontů, které jsou interkalovány v swGO, byla použita metodika promývání vodným roztokem NaCl.

50 Vodná suspenze GO (150 ml, ve fázi promývání není nutná přesná kvantifikace obsahu GO, ta je prováděna až na konci procesu) byla naředěna DEMI vodou stejného objemu (150 ml), poté bylo přidáno 6 g NaCl a suspenze byla míchána 10 min (otáčky 850 ot/min). Následně byla suspenze centrifugována 5 min při 5000 ot/min. Roztok nad usazeninou byl odlit a usazenina byla převedena do kádinky a doplněna 200 ml 0,5 M roztokem NaCl, tato suspenze byla opět míchána 55 10 min při 850 ot/min. Celý proces s centrifugováním a promýváním 0,5 M roztokem NaCl se

opakuje ještě dvakrát. Následuje po centrifugování a odlití roztoku na usazeninou doplnění 200 ml DEMI vodou a míchání 10 min při 85 ot/min, tento proces byl proveden dvakrát. Výsledná usazenina spolu s 200 ml DEMI vodou byla nakonec přečištěna dialýzou (Spectra/Por 3 dialyzační membrána) v ultrazvukové vaně do stabilní vodivosti (cca 78  $\mu\text{S/cm}$ ), výsledné pH ~ 3,68, sušina 0,0046 g/ml.

#### *Zeolit typu A*

Na přípravu zeolitu byl použit metakaolin (MK), který byl připraven žiháním kaolinu při 600 °C (MK600). Dále byl připraven roztok 2,8 M NaOH z 23 g NaOH a 200 ml DEMI vody. Do teflonové vsádky (200 ml) bylo naváženo 10 g MK600 a přidáno 120 ml roztoku NaOH. Směs byla promíchána a vsádka se směsí vložena do autoklávu. Autokláv byl dán do sušárny po dobu 4 h na 100 °C, a poté se nechal pozvolně zchladit v sušárně na pokojovou teplotu. Vzniklá směs se centrifugovala (10 000 ot. / 5 min), dekantovala a byla doplněna na objem 40 ml DEMI vodou a rozmíchána. Následovalo opakování procedury od centrifugace, přes dekantaci a opět přidání DEMI vody do konstantního pH (~10,18). Výsledný produkt byl zfiltrován a dosušen při 80 °C. Výtěžek reakce byl 14,2 g zeolitu A.

#### *Příprava kompozitu Gr:swGO:A v hmotnostním poměru 40:40:20*

Třísložkový kompozit byl připraven tzv. mokrou cestou. Do kádinky byla převedena směsná vodná suspenze exfoliovaného grafitu (23,26 ml; 0,0086 g/ml) a swGO (25,97 ml; 0,0123 g/ml) a dána do vaničkového ultrazvuku na cca 5 min při 600 ot/min. Směs se naředila kvůli lepší možnosti homogenizace (cca 50 ml DEMI vody), následně bylo přidáno 0,1 g zeolitu A, mícháno 24 h při pokojové teplotě. Výsledný kompozit byl izolován na vakuové odparce (výtěžek 0,47 g).

#### *Modifikace kompozitu iontovou kapalinou*

K tomu, aby byl materiál soudržný a bylo možno použít jej jako náplň do elektrody, je třeba přidat pojivový materiál. Jako pojivo byly vybrány dvě iontové kapaliny, a to 1,3-diethoxyimidazolium bis(trifluormethylsulfonylimid) (**DEIBF**) a 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonylimid) (**HMIBF**). Spojení obou materiálů probíhá ve třetí misce, do které je odsypáno definované množství kompozitu Gr:swGrO:A a k němu je přidáno příslušné množství iontové kapaliny. Následně je realizováno tření materiálu do doby, dokud není směs vizuálně homogenní, minimálně však 10 minut.

Odzkoušeny byly hmotnostní poměry kompozitu vůči iontovým kapalinám K:IL (kompozit : iontová kapalina) 20:80; 50:50 a 80:20. Pro účely zjištění hraničních poměrů, které jsou ještě relevantní byly připraveny podle níže uvedeného postupu další hmotnostní poměry K:IL a to 60:40; 70:30 a 90:10. Pro relevantnost porovnání výsledků bylo připraveno několik šarží zeolitů, exfoliovaného grafitu a grafen oxidu a z nich kompozitů, přičemž se ověřila i opakovatelnost přípravy těchto materiálů. Po ověření stejné kvality byly šarže připravených kompozitů smíchány a použity na modifikace různých poměrů s iontovými kapalinami HMIBF a DEIBF.

Připravené materiály byly charakterizovány pomocí RTG práškové difrakce, IČ a Raman spektroskopie, TA analýzy a HRSEM a z výsledků plyne, že příprava byla reprodukovatelná.

#### *Konstrukce elektrody*

Elektroda podle vynálezu se v tomto příkladu skládá ze tří základních částí: tělo elektrody, náplň (tj. grafenová pasta) a kontaktní drát. Tělo elektrody bylo vytvořeno metodou 3D tisku a jeho tvar a rozměry jsou znázorněny na obr. 1 (čísla v závorkách jsou rozměry).

Tělo elektrody má tedy válcový tvar o výšce 5 cm a průměrem podstavy 1 cm. Uprostřed elektrodového těla je otvor, který je následně zaplněn grafenovou pastou. V horní části je otvor

širší (průměr 4 mm) pro snadnější plnění, a ve výšce 1 cm od spodního okraje se zužuje. Na spodní části má tedy otvor průměr 2 mm. Tento otvor zaplněný grafenovou pastou potom představuje aktivní povrch elektrody, který je v kontaktu s roztokem.

- 5 Grafenová pasta je předem připravena v třecí misce a pomocí tenké špachtle je převedena do elektrodového těla. Pro upěchování pasty slouží druhý plastový proti-díl, který přesně zapadá do širšího horního otvoru.

10 Ve chvíli, kdy je tělo naplněno pastou, zapíchne se do pasty kontaktní drát a fixuje se voděodolným parafilmem. Jako kontaktní drát byly používány Pt, Au a Ag drátky bez pozorovatelného rozdílu v kvalitě měření.

Bodově lze postup přípravy elektrody popsat následujícím způsobem:

- 15 1) Na 3D tiskárně je ze souboru s předlohou vytištěno tělo elektrody i proti-díl zapadající do širšího horního otvoru. Formát souboru přitom závisí na konkrétní 3D tiskárně a používaném softwaru.
- 20 2) Pomocí tenké špachtle je předem připravený kompozit s iontovou kapalinou coby pojivem vkládán do širšího horního otvoru těla elektrody a pomocí plastového proti-dílu v podobě tenkého válečku opatřeného zesílenou část pro lepší úchop je materiál v těle elektrody vždy upěchován, poté je přidána další špachtle materiálu, který je opět upěchován atd.
- 25 3) V tomto kroku je třeba spodní, tj. užší, otvor těla elektrody ucpat tak, aby materiál neprocházel a neunikal z elektrodového těla. To lze realizovat tak, že tělo elektrody je spodní stranou postaveno na pevné podložce.
- 30 4) Ve chvíli, kdy je v těle elektrody dostatek materiálu (vizuální kontrolou je zjištěno, že materiál je zhruba do poloviny širší části), se do pasty v elektrodovém těle zavede vodivý drátek.
- 35 5) Drátek se zafixuje omotáním pruhem termoplastické krycí fólie tak, aby fólie nezakrývala celý kontaktní drát, ale na konci zůstala nezakrytá část dostatečně velká pro připojení s kontaktními kabely.

### *Sorpční experimenty*

40 Pro připravené materiály pasty byly stanoveny procentuální sorpce a distribuční konstanta. Sorpce uranu na syntetizovaných materiálech byla studována v destilované vodě. Hodnota pH nebyla nijak upravována (pH bylo však měřeno), vliv měl pouze výluh daného materiálu a přídavek dusičnanu uranylu ve formě hexahydrátu ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Postup a detaily sorpčních experimentů byly následující:

45 Navažování materiálu bylo prováděno na analytických vahách METTLER AE 240, třída přesnosti I, rozsah – min. 50 mg, max. 41 g/205 g, nejmenší měrná jednotka 0,01/0,1 mg

50 pH roztoků bylo měřeno kalibrovaným digitálním pH-metrem BOECO BT-675 s teplotním snímačem a citlivostí 0,01 pH a 0,1 °C, s přesností  $\pm 0,01$  pH a  $\pm 0,2$  °C s použitím celoskleněné mikroelektrody od firmy THETA '90, typ HC 153-FES, kalibrace byla prováděna tří bodová (pH = 4,01, pH = 7,00 a pH = 10,01) na pufrách od f. BOECO.

Vzorky se třepaly po dobu 24 h v termostatovém boxu f. LIEBHERR při 25 °C  $\pm 0,1$  °C na programovatelné horizontální třepače VITRUM RS 10 control s nastavitelnými kmity 240 min<sup>-1</sup>.

K odstředování vzorků byla použita centrifuga HERMLE Z 326. Vzorky byly odstředovány obvykle po dobu 1 min při 10 000 rpm.

5 V případě, že po odstředění nebylo možné obě fáze od sebe oddělit, byly použity k separaci fází celulosové filtry (velkost póru 0,2  $\mu\text{m}$ ) a pH roztoků bylo měřeno po oddělení fází. Experimenty byly provedeny při  $V/m = 150 \text{ ml/g}$ , tj. navážky sorbentů odpovídaly 20 mg a objem kapalné fáze byl 3,0 ml. Stanovení koncentrace těžkých kovů ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) ve vzorcích po sorpci bylo provedeno plamenovou atomovou absorpční spektrometrií AAS.

10 Koncentrace U ve vzorcích oddělené kapalné fáze byla stanovena pomocí UV spektrometrie, Arsenazo III metodou. Po separaci fází obvyklým způsobem se odebralo 0,25 ml kapalné fáze, ke které se přidalo 0,5 ml pufru (Britton-Robinson pH 1,8) a 1,5 ml arsenazu III ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) a vzniklý roztok se nechal ustálit v kyvetě ve tmě, poté byl změřen při vlnové délce 652 nm na UVVIS spektrometru (Specord 205, Analytik Jena, rozmezí vlnových délek 450 až 750 nm,  
15 přesnost  $\pm 1 \text{ nm}$ , reprodukovatelnost  $\pm 0,1 \text{ nm}$ )

Koncentrace dusičnanu uranylu byla  $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ . Čas kontaktu pasty a roztoku dusičnanu uranylu byl 24 hodin, při teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Poměr objemu kapalné fáze a navážky sorbentu  $V/m = 150 \text{ ml/g}$ .

20 Výsledky po kontaktu fází (24 h) jsou uvedeny v následující tabulce (K = Gr:GO:A 40:40:20; ALI = aliquat 336 = trioktylmethylammonium chlorid):

Vzorek	U		
	pH	sorpce [%]	Kd [ml/g]
Gr:GO:A 40:40:20	7,4	>95	>2580
Gr:GO:A 25:25:50	7,8	$89 \pm 2$	$1300 \pm 20$
K DEIBF 20:80	6,3	$92 \pm 10$	$2000 \pm 1000$
K ALI 20:80	4,3	40	$100 \pm 10$
K DEIBF 50:50	7,1	>95	>2580
K HMIBF 50:50	7,4	>95	>2580
K DEIBF 80:20	7,7	>95	>2580
K HMIBF 80:20	7,9	>95	>2580

25 Je patrné, že sorpční kapacity připravených materiálů jsou na velmi vysoké úrovni a dostatečně pro zamýšlené použití. Naopak mimo rozmezí složení podle vynálezu se vlastnosti materiálů zhoršují.

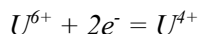
#### Vlastní elektrochemické studium

30 Elektrody obsahující vodivou pastu modifikovanou iontovou kapalinou byly připraveny s náplní tvořenou kompozitem Gr:GO:A 40:40:20 a iontovými kapalinami HMIBF a DEIBF. V obou případech byla prostřednictvím měření OCP (open-circuit potential) ověřena stabilita elektrod s touto náplní. Na obr. 2 je typický vývoj OCP pro elektrody výše uvedeného typu, z kterého je  
35 patrné, že maximálně v řádu minut dojde k ustálení OCP tak, že jeho fluktuace jsou následně pod úrovní 1 mV.

Často je však ustálení ještě rychlejší a v řádu sekund dosáhne změna potenciálu s časem  $dE/dt$  minimální úrovně  $10^{-6} \text{ V/s}$ . Takový případ je demonstrován na obr. 3. Ověření stability umožnilo  
40 přikročit k vlastním měřením souvisejícím s analýzou obsahu uranu ve vodných systémech.

Na obou elektrodách byly naměřeny cyklické voltamogramy v systému  $\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Na výsledném voltamogramu jsou patrné píky redoxního děje, který lze interpretovat jako dvouelektronovou výměnu dle rovnice:





5 Série cyklických voltamogramů naměřených v systému H<sub>2</sub>O/UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na pracovních elektrodách s vodivou náplní K\_HMIBF a K\_DEIBF lze vidět na obr. 4 a obr. 5. V obou případech je zřejmé, že výsledný záznam je reprodukovatelný a píky jasně definované.

10 Na elektrodě typu K\_DEIBF byly následně naměřeny diferenciální pulzní voltamogramy při třech různých koncentracích UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (měřeno bylo při koncentracích o řád nižších, než při cyklické voltametii). Výsledné záznamy jsou na obr. 6. Tento experiment demonstruje využitelnost této elektrody pro kvantitativní stanovení prvku (v tomto případě uranu) ve vodném roztoku. Závislost maxima píku, který odpovídá oxidaci, na koncentraci je lineární, jak je patrné z obr. 7.

15 Píky jsou v diferenciálních pulzních voltamogramech jasně definované a snadno vyhodnotitelné.

Vlastní měření probíhá následujícím způsobem: Elektroda je vložena do kapalného analyzovaného vzorku. Limitou minimálního objemu vzorku je pouze vytvoření kontaktu aktivní plochy elektrody a kapalinou. Pro ideální průběh a možnost míchání je však třeba, aby byl objem  
20 minimálně 20 ml vzorku. Kapalina je míchána magnetickým míchadlem po dobu minimálně 10 min (jedná se o minimální časový interval, vždy je však nutné dodržet stejný čas pro všechny experimenty v jedné skupině). Elektroda je poté vyjmuta a přesunuta do čisté destilované vody okyselené 0,5 ml konc. HCl na 10 ml roztoku pro zvýšení vodivosti. Do roztoku je vložena také pomocná elektroda a elektroda referenční. Jako pomocná elektroda byla využívána zlatá  
25 elektroda kruhového tvaru s průměrem 4 mm. Referenční elektroda byla stříbrná. Elektrody jsou následně připojeny k potenciostatu a nastaven potenciál -1,7 V vs. Ag, který je držen po definované dobu (testovány byly doby elektrolýzy od 10 s do 30 s). Po skončení redukčního kroku jsou prostřednictvím příslušného ovládacího software nastaveny parametry diferenciální pulzní voltametrie: potenciálový rozsah (-1.7 V až -0.2 V vs. OCP), krok 0,005 V, modulační čas  
30 0,05 s, modulační amplituda 0,025 V a provedeno měření. Výsledkem je voltametrický záznam, jehož součástí je pík odpovídající uranu. Ten je možné vyhodnotit standardními prostředky elektrochemických softwarů nebo jeho výšku coby parametr odpovídající koncentraci používat v dalších výpočtech.

35 Typické využití experimentálních výsledků spočívá v prvotním naměření koncentrací uranu při několika koncentracích a vytvoření kalibrační křivky, se kterou je následně hodnota získaná při měření neznámého analyzovaného vzorku srovnávána.

40 Postup experimentu zahrnující kroky od přípravy elektrody po vlastní měření je shrnut dále:

Na 3D tiskárně bylo ze souboru s předlohou vytvořenou dle uvedeného schématu vytištěno tělo elektrody i proti-díl zapadající do širšího horního otvoru.

45 Do achátové třecí misky se odsypalo definované množství kompozitu Gr:swGrO:A a přidalo odpovídající množství iontové kapaliny 1,3-diethoxyimidazolium bis(trifluormethylsulfonylimid) (DEIBF) nebo 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonylimid) (HMIBF), dle požadovaného poměru. Materiál se třel tloučkem do doby, kdy byl vizuálně homogenní, minimálně však 10 minut. Pomocí tenké špachtle se takto připravený kompozit s iontovou kapalinou coby pojivem převedl do širšího horního otvoru těla elektrody a pomocí plastového  
50 proti-dílu v podobě tenkého válečku opatřeného zesílenou část pro lepší úchop se materiál v těle elektrody vždy upěchoval, poté se přidala další špachtle materiálu, který se opět upěchoval atd. V průběhu plnění elektrodového těla bylo třeba spodní otvor ucpat tak, aby materiál neprocházel a neunikal z elektrodového těla. To lze realizovat tak, že tělo elektrody je spodní stranou postaveno na pevné podložce. Plnění pokračovalo do doby, než upěchovaný materiál dosáhl alespoň do poloviny širší části.  
55

Následně byl do pasty zaveden vodivý drátek (Au, Ag nebo Cu) tak, aby mimo vlastní tělo vyčnívala dostatečně dlouhá část schopná propojení s kontaktními kabely. Drátek byl následně zafixován termoplastickou krycí fólií.

5

Elektroda byla vložena do kapalného analyzovaného vzorku. Limitou minimálního objemu vzorku je pouze vytvoření kontaktu aktivní plochy elektrody a kapalinou a možnost jeho míchání. Kapalína byla míchána magnetickým míchadlem po dobu minimálně 10 min (jedná se o minimální časový interval, je možné použít i delší časový interval, vždy je však nutné dodržet stejný čas pro všechny experimenty v jedné skupině).

10

Elektroda byla poté vyjmuta z analyzovaného roztoku a přesunuta do 10 ml čisté destilované vody okyselené 0,5 ml konc. HCl na 10 ml roztoku pro zvýšení vodivosti. Do roztoku byly vloženy též pomocná elektroda a Ag referenční elektroda. Typ a velikost pomocné elektrody není přesně definován, je však třeba používat stejnou elektrodu pro měření v rámci jedné experimentální kampaně. Elektrody byly následně připojeny k potenciostatu.

15

Byl změřen potenciál otevřeného obvodu (OCP – open circuit potential), vůči kterému byly nastavovány další potenciály.

20

Prostřednictvím příslušného ovládacího software potenciostatu byly nastaveny parametry diferenciální pulzní voltametrie:

- redukční krok, potenciál -1,7 V vs. OCP, doba 20 s (doporučená doba 20 s, opět je třeba používat stejný čas pro měření v rámci jedné experimentální kampaně)
- navazující potenciálový scan s potenciálovým rozsahem (-1.7 V až -0.2 V vs. OCP), krok 0,005 V, modulační čas 0,05 s, modulační amplituda 0,025 V a provedeno měření.

25

Výsledkem byl dále vyhodnotitelný voltametrický záznam nesoucí informaci o přítomnosti uranu v roztoku a jeho množství. Ten je možné vyhodnotit standardními prostředky elektrochemických softwarů nebo jeho výšku coby parametr odpovídající koncentraci používat v dalších výpočtech.

30

Realizovatelnost analytického experimentu demonstrují dosažené výsledky. Na obr. 6 a obr. 7 je zřetelná striktně lineární závislost výšky naměřeného píku na koncentraci uranu v roztoku, tedy nejdůležitější podmínky analytického využití. Na obr. 8 je potom diferenciální pulzní voltamogram naměřený na elektrodě, která byla ponořena do vzorku vody z odkalovací laguny, přičemž vzorek byl poskytnut státním podnikem DIAMO. Graf obsahuje zřetelný pík odpovídající přítomnosti uranu, což svědčí o tom, že na elektrodě došlo k sorpci uranu, který byl následně předmětem elektrochemické reakce. Vzhledem k tomu, že šlo o reálný, a tedy komplexní vzorek, jsou patrné i píky dalších složek, které však neruší stanovení uranu.

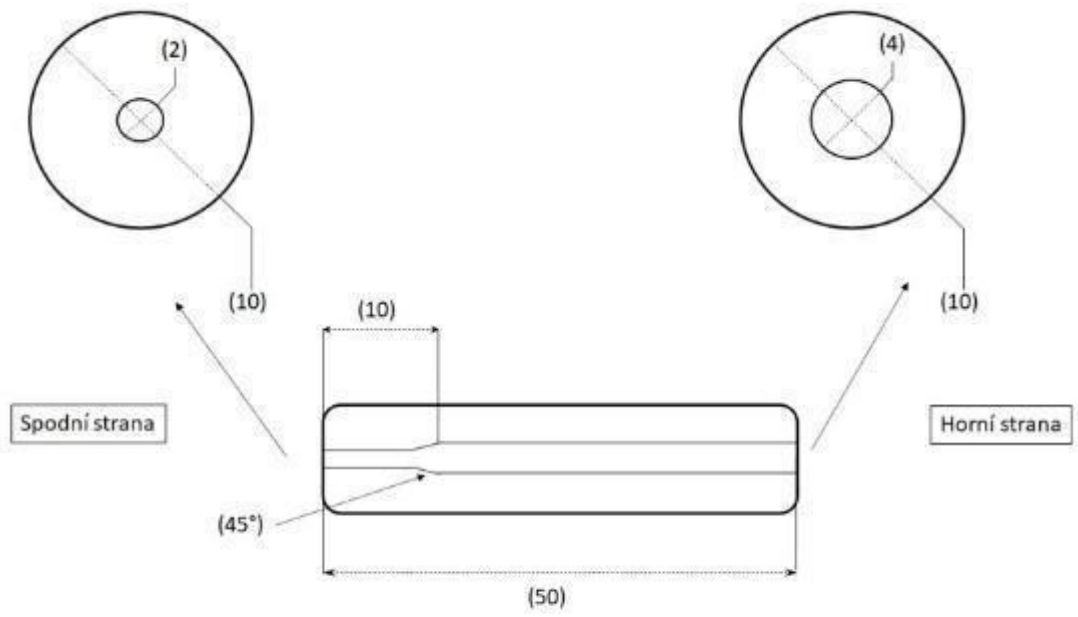
35

40

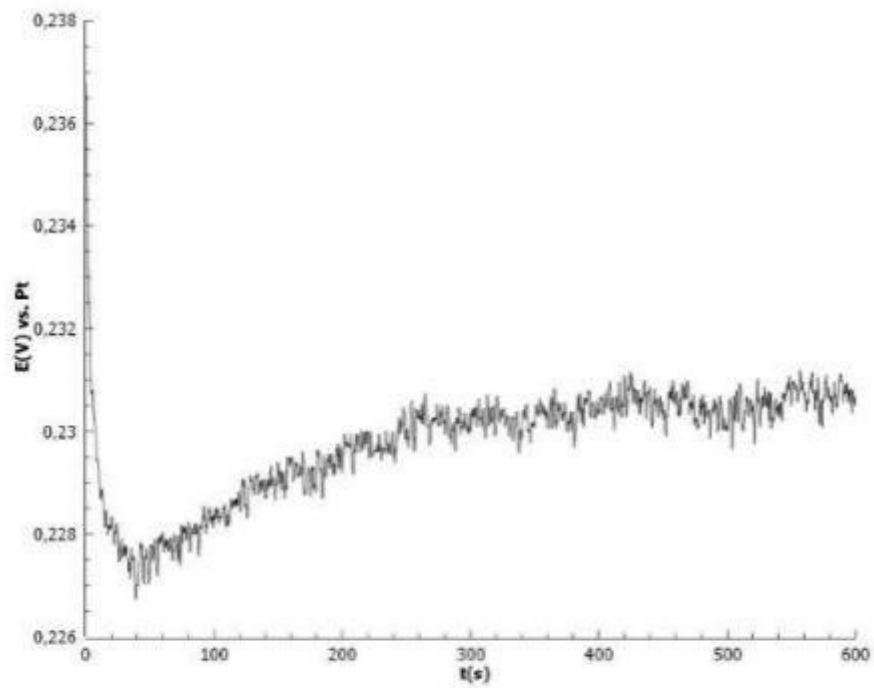
## PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Elektroda pro detekci obsahu uranu ve vodném systému, typu elektroda s uhlíkovou pastou, která obsahuje tělo vyrobené z nevodivého materiálu s průchozí dutinou naplněnou pastou z kompozitu grafenu, grafen oxidu a zeolitu typu A s pojivovým materiálem, přičemž hmotnostní poměry grafenu, grafen oxidu a zeolitu typu A v kompozitu jsou v rozmezí 30:30:40 až 45:45:10, a přičemž do pasty je zavedený vodivý drátek, **vyznačující se tím**, že pojivovým materiálem je iontová kapalina vybraná z 1,3-diethoxyimidazolium bis(trifluormethylsulfonylimid)u a 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonylimid)u.
- 10 2. Elektroda podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hmotnostní poměr kompozitu k iontové kyselině je s výhodou v rozmezí 25:75 až 90:10.
- 15 3. Elektroda podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že průchozí dutina je průchozí vybrání v těle elektrody, které ústí na obou koncích otvorem, přičemž otvor na jednom konci průchozí dutiny má menší průměr než otvor na druhém konci, a přičemž první konec s menším průměrem otvoru je koncem, který je při použití elektrody v kontaktu s měřeným vodným systémem, a vodivý drátek je do pasty zaveden otvorem na druhém konci.
4. Elektroda podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že tělo elektrody má válcový tvar, a průchozí dutina je koncentrická.
- 20 5. Elektroda podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že grafen oxid je prostý kovových iontů, zejména je prostý iontů  $Mn^{2+}$ .
6. Způsob detekce obsahu uranu ve vodném systému, **vyznačující se tím**, že se převede uran z analytu na elektrodu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, a následně se provede měření diferenciální pulzní voltametrie, s výhodou ve vodě s přídavkem HCl.
- 25 7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že krok převedení uranu z analytu na elektrodu se provede ponořením prvního konce elektrody do analytu, s výhodou po dobu alespoň 10 minut.

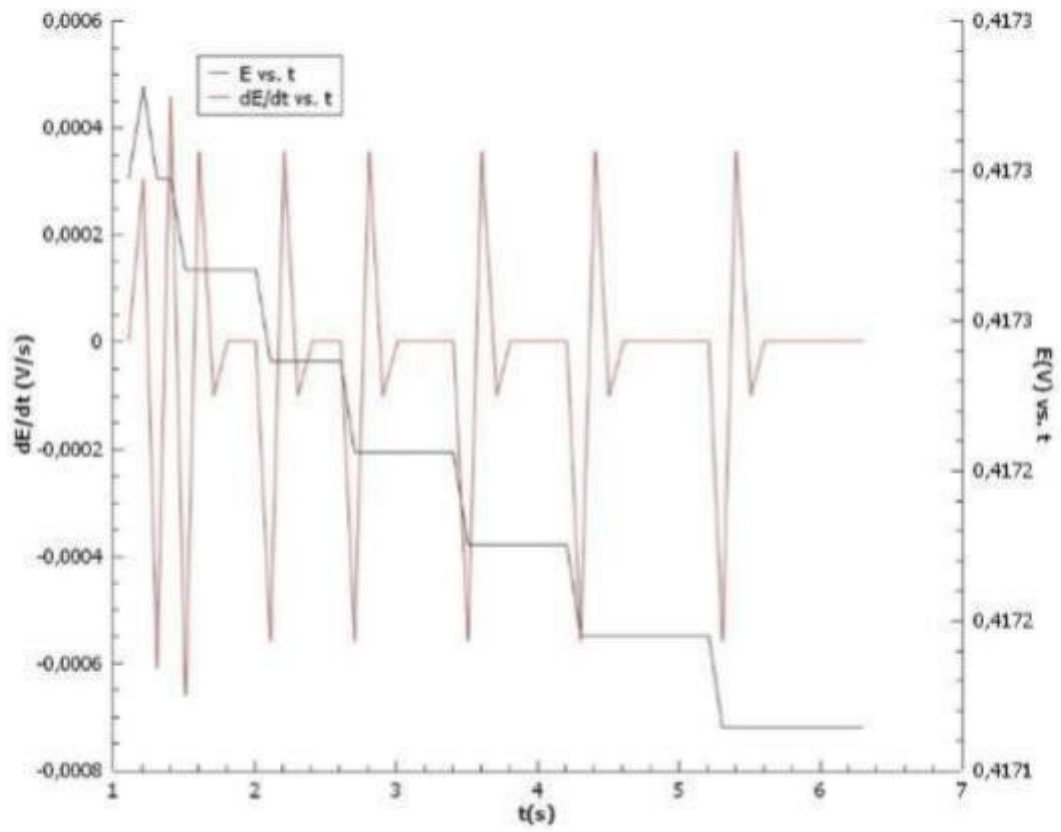
6 výkresů



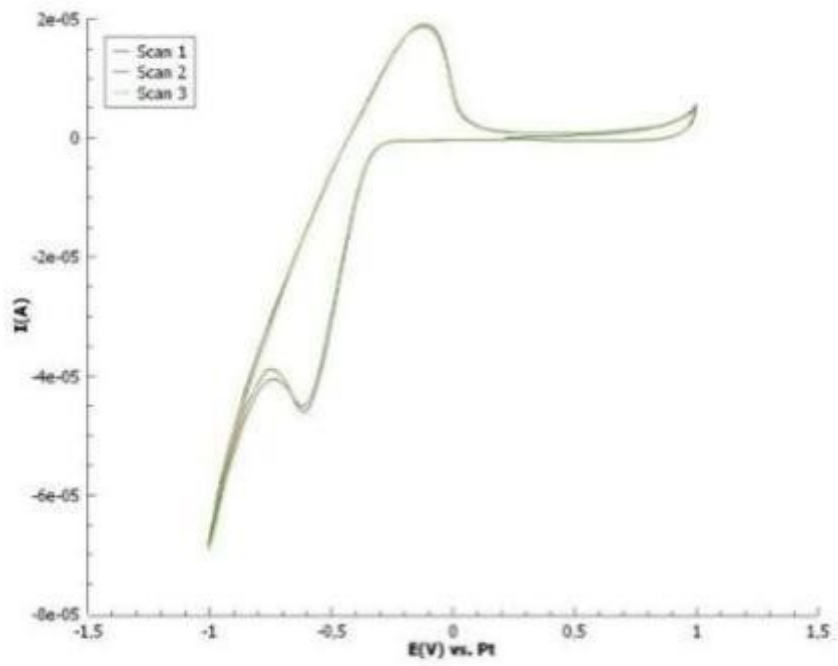
Obr. 1



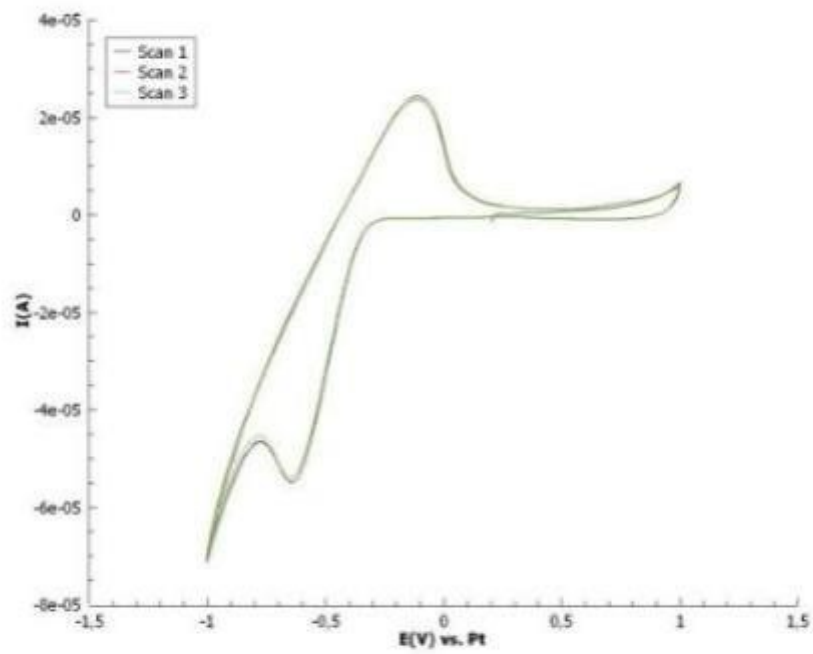
Obr. 2



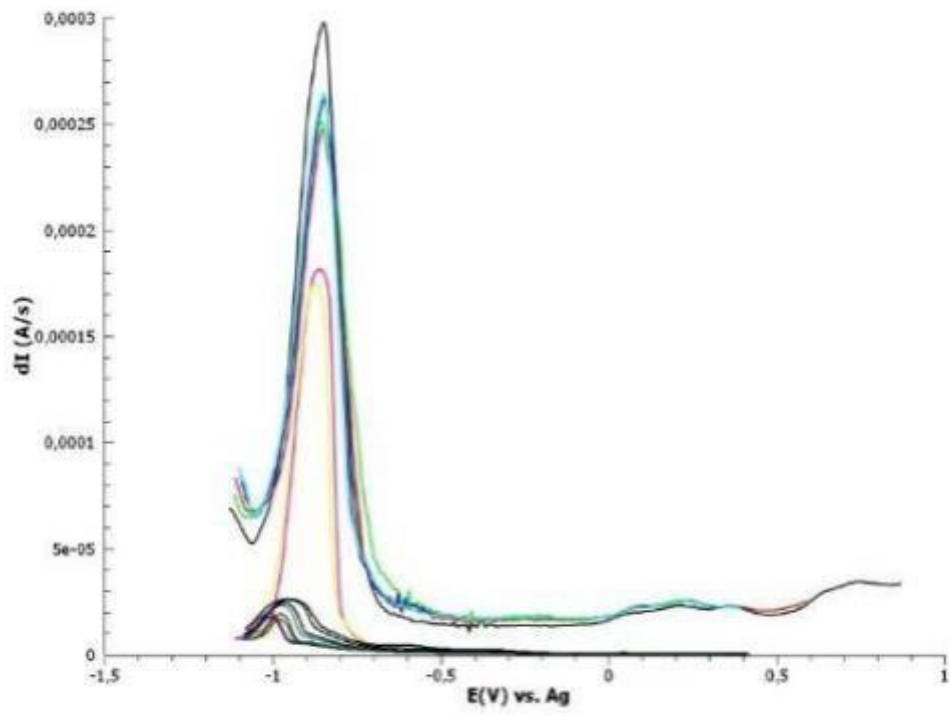
Obr. 3



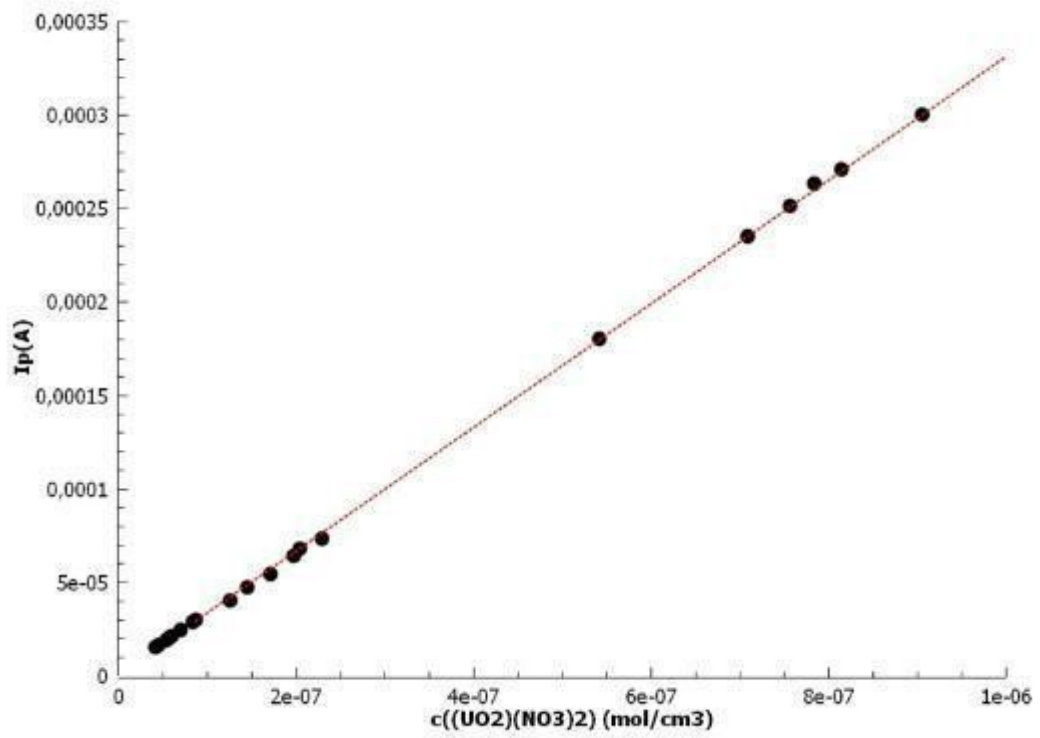
Obr. 4



Obr. 5

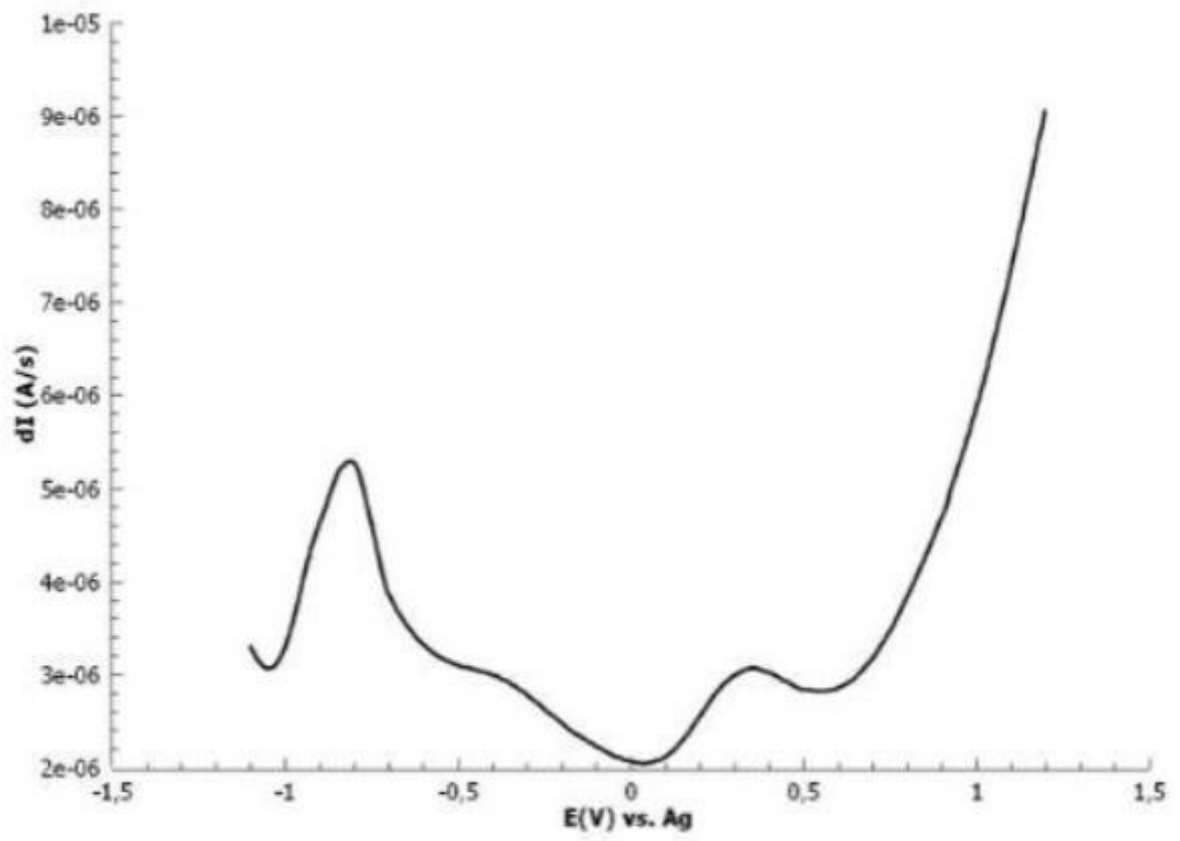


Obr. 6



Obr. 7





Obr. 8