



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00424**

(22) Data de depozit: **05.06.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.04.2011** BOPI nr. **4/2011**

(41) Data publicării cererii:
30.12.2009 BOPI nr. **12/2009**

(73) Titular:

- UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE "IULIU HAȚIEGANU" DIN CLUJ-NAPOCA, STR. EMIL ISAC NR.13, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- NAPOSENZ S.R.L., STR. FÂNTÂNELE NR.30, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN CLUJ-NAPOCA, STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:

- SÂNDULESCU ROBERT VALENTIN, STR. DONATH NR.20, AP.14, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- CRISTEA VICTORIA CECILIA, STR. AL.VLAHUȚĂ NR.21, AP.45, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

- BODOKI EDE, STR. MEHEDIŢI NR.56, BL.D5, AP.69, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- STOICA-HOPÎRTEAN IOANA, CALEA MĂNĂȘTUR NR.85, AP.98, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- MARIAN IULIU OVIDIU, STR. RAHOVEI NR.34, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- MARIAN ANA, STR. RAHOVEI NR.34, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(74) Mandatar:

CABINET DE PROPRIETATE INDUSTRIALĂ CIUPAN CORNEL - STR. MESTECENILOR NR. 6, BL. 9E, AP. 2, COD 400348, CLUJ NAPOCA, JUDEȚUL CLUJ

(56) Documente din stadiul tehnicii:

RO 121575 B1; 119657 B1; US 5785830; JP 2004 085392 A

(54) **SENZOR ELECTROCHIMIC PLANAR IMPRIMAT**



RO 125127 B1

1 Invenția se referă la un senzor electrochimic planar, imprimat prin tehnica serigrafică, cu aplicații în analiza farmaceutică, biomedicală și de mediu.

3 Sunt cunoscute numeroase soluții de senzori electrochimici planari. Un senzor planar (RO 121575) de tip amperometric, utilizat pentru detectarea glucozei, este alcătuit dintr-o
5 celulă cu patru electrozi: un contraelectrod, doi electrozi de lucru și un electrod de referință. Senzorul se introduce în soluția ce conține glucoză, iar detectarea conținutului de glucoză
7 se face prin măsurarea curentului electric.

9 Un alt senzor, utilizat pentru detectarea conținutului de hidrogen (RO 119657), este alcătuit dintr-o grilă de electrozi intercalați, realizați din pastă de aur depusă serigrafic pe un
pat rezistiv semiconductor. Funcționarea senzorului se bazează pe principiul modificării
11 rezistenței patului rezistiv în prezența hidrogenului.

13 Un senzor electrochimic, utilizat pentru măsurarea pH-ului sau a conținutului de CO₂, se prezintă în brevetul US 5785830 și este alcătuit din electrozi realizați din săruri metalice,
prin oxidare la temperaturi ridicate, în prezența aerului și din electrozi din metale nobile.

15 Dezavantajul soluțiilor cunoscute este legat de faptul că acești senzori nu pot fi utilizați pentru o gamă largă de analize, iar unele soluții utilizează electrozi din materiale
17 nobile, scumpe. Un alt dezavantaj al soluțiilor cunoscute se referă la sensibilitatea și selectivitatea redusă a senzorului, dată de forma și poziționarea electrozilor și de
19 imposibilitatea modificării, prin tratarea diferențiată a unor electrozi.

21 Un senzor planar, ce utilizează o structură de carbon, este alcătuit dintr-un substrat semiconductor, cu două regiuni separate de un canal cu un electrod poartă, din grafit. Între
cele două regiuni se aplică o diferență de potențial, curentul fiind dependent de valoarea
23 semnalului introdus pe electrodul din grafit (JP 2004085392).

25 Dezavantajul acestui senzor constă în complexitatea relativ ridicată și în selectivitatea redusă, dată de suprafața redusă de contact a electrodului poartă și de imposibilitatea de a
lucra diferențiat cu mai multe celule.

27 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este procesarea simultană a semnalelor de la mai multe celule chimice.

29 Senzorul electrochimic, conform invenției, este alcătuit dintr-un electrod de referință sub formă de pieptene, din Ag, dispus între mai mulți electrozi, de formă pătrată și un
31 contraelectrod, realizați din grafit. Între fiecare electrod din grafit, de formă pătrată, contraelectrod și electrodul de referință, se formează câte o celulă chimică independentă,
33 a cărei activitate poate fi analizată independent.

35 Realizarea senzorului electrochimic se face prin imprimare serigrafică, în mai multe faze, care presupun depunerea într-o anumită succesiune, pe un suport inert din punct de
vedere chimic și electrochimic, a unor straturi din materiale electroconductoare sau
37 izolatoare.

Principalele avantaje ce rezultă din aplicarea invenției sunt următoarele:

- 39 - flexibilitate mare în raport cu analizele efectuate;
41 - dimensiuni mici, ceea ce determină un consum mic de materiale și preț redus de fabricație;
43 - performanțe electrochimice comparabile cu ale electrozilor clasici din materiale identice: limita de detecție mică, răspuns rapid, înaltă reproductibilitate, nu necesită calibrare;
45 - posibilitatea utilizării lor pe teren cu ajutorul unor instrumente de măsură portabile;
47 - cantități mici de probe (permit analiza în picătură);
a obține selectivitate maximă sau chiar specificitate în cazul biosenzorilor (electrozi cu enzime, ADN, imunosenzori);

RO 125127 B1

- posibilitatea utilizării lor în regim de unică folosință în analize clinice cu risc mare de contaminare (hematologie, bacteriologie, virusologie).	1
Se dă, în continuare, un exemplu de realizarea a invenției, în legătură cu fig. 1, 2 și 3, care reprezintă:	3
- fig. 1, schema de amplasare a electrozilor;	5
- fig. 2, detaliu din fig. 1;	
- fig. 3, folie cu electrozi imprimați.	7
Senzorul electrochimic planar imprimat constă dintr-un sistem multiplu de electrozi, având 20 electrozi de lucru 1, realizați din grafit și având o formă pătrată și un contraelectrod 2, liniar, din grafit, între care s-a plasat un electrod de referință 3, realizat din Ag și având o formă de pieptene. Între fiecare electrod de lucru 1, contraelectrodul 2 și electrodul de referință 3, se formează câte o celulă chimică independentă. Contraelectrodul 2, electrodul de referință 3 și fiecare electrod 1 sunt legați, în mod independent, la niște contacte electrice 4, prin intermediul unor circuite 5, imprimate pe o folie de poliester 6.	9
Pentru o amplasare compactă și echilibrată a celulelor, electrozii 1 s-au așezat pe două rânduri A și B. Electrozii 1, din rândul A, sunt înconjurați pe trei laturi de electrodul de referință 3 și sunt mai apropiați de contraelectrodul 2, în timp ce electrozii 1, din rândul B, sunt în vecinătatea electrodului de referință 3 numai cu o latură și sunt mai depărtați de contraelectrodul 2. Acest lucru conduce la o comportare ușor diferită a celulelor din rândul A față de celule din rândul B, fapt ce oferă flexibilitate în raport cu analizele efectuate. Datorită culegerii independente a semnalelor de la fiecare celulă chimică și a posibilităților de procesare a semnalelor prin mediere sau diferențiere pe grupe de celule sau chiar individual, rezultă posibilități multiple de analiză.	11
De asemenea, prin modificarea individuală a suprafeței de lucru a unui electrod 1, prin tratare cu diverși bioselectori, catalizatori sau mediatori redox, se obține o modificare a selectivității și sensibilității celulei respective. În mod evident, amplasarea electrozilor 1 pe două rânduri favorizează selectarea și modificarea electrozilor de lucru, pe grupe de electrozi.	13
Sistemul de electrozi se imprimă pe un suport plan de poliester termostabilizat cu grosimea de 125 μm, în următoarea succesiune: mai întâi se imprimă cerneala conținând pulbere de argint în liant organic, care descrie suprafețele electrozilor, traseele fiecărui electrod și suprafețele de contact; apoi se imprimă cerneala de grafit care va acoperi complet suprafețele imprimate cu argint, cu excepția electrodului de referință. Ultima etapă constă în imprimarea unei cerneli polimerice izolatoare, care va acoperi circuitele imprimate, lăsând libere numai suprafețele de lucru și contactele electrice de la cele două capete opuse ale electrodului. Fiecare etapă de imprimare este urmată de uscarea în etuvă a foliilor imprimate, un anumit timp și la o anumită temperatură. După imprimare și uscare, senzorii imprimați se decupează cu ajutorul unei ghilotine și se ambalează în folii de materiale plastice sau blistere, pentru a evita fenomenele de oxidare, datorate contactului cu aerul atmosferic.	15
Amplasarea electrozilor de lucru pe două rânduri permite realizarea unui senzor compact, de dimensiuni reduse, având 20 de celule cu posibilități independente de analiză. Dimensiunile unui senzor planar imprimat sunt 3,6 x 5,0 cm și sunt caracterizați de următoarele dimensiuni ale electrozilor:	17
- latura pătratului unui electrod de lucru 1, a= 1 mm;	19
- distanța minimă de la electrodul de lucru 1 la electrodul de referință 3, b=0.55 mm;	21
- lățimea electrodului de referință și a contraelectrodului c=0.645 mm;	23
- distanța de la electrodul de referință 3 la contraelectrodul 2, d=1.5 mm.	25

RO 125127 B1

1 Senzorii astfel realizați pot fi folosiți la determinarea diverșilor compuși electroactivi
din probe de mediu și fluide biologice, cum ar fi: metale grele, medicamente, poluanți
3 organici, substanțe bioactive, produși naturali etc. Senzorul imprimat se conectează la
aparatul de măsură cu ajutorul unui conector tipizat.

5 Pe o folie se pot imprima deodată un număr mare de senzori identici, fapt care
permite producția industrială de serie mare, reducând mult prețul de cost și asigurând o mare
7 reproductibilitate în privința caracteristicilor tehnice ale acestora. Prin adăugarea diferiților
modificatori, direct în cerneala cu care se imprimă sau prin modificarea suprafeței electrodice
9 după imprimarea serigrafică, se pot obține practic un număr nelimitat de senzori chimici și
biosenzori de o mare varietate, cu aplicații în domeniul industrial, biomedical, monitorizarea
11 și protecția mediului, sau chiar militar.

RO 125127 B1

Revendicări

1. Senzor electrochimic planar, imprimat serigrafic, alcătuit din mai multe celule chimice formate fiecare între un electrod de lucru (1) aparținând celei, un contraelectrod (2) și un electrod de referință (3) aparținând tuturor celulelor, fiecare electrod fiind legat independent la niște contacte electrice (4) prin niște circuite (5) realizate prin imprimare pe o folie de poliester (6), **caracterizat prin aceea că** electrodul de referință (3) are forma unui pieptene, în zonele dintre dinți fiind amplasați un rând (A) de electrozi de lucru (1), de formă pătrată, înconjurați pe trei laturi de electrodul de referință (3), iar în zonele de la vârful dinților electrodului de referință (3) sunt plasați electrozii de lucru (1) din rândul (B), care sunt în vecinătatea electrodului de referință (3) doar cu o latură, formându-se astfel două serii de celule (A și B) cu comportare diferită în raport cu activitatea electrodului de referință, cu posibilitatea prelucrării semnalelor independentă sau pe grupe de celule, fapt ce permite determinarea mai multor specii chimice simultan sau a aceleiași specii chimice dintr-o probă, analizând diverși parametri electrochimici.
2. Senzor electrochimic planar, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se utilizează 20 de electrozi de lucru (1), 10 electrozi în rândul (A) și 10 electrozi în rândul (B), din grafit, având forma unui pătrat cu latura a de 1 mm, distanța b dintre laturile electrozilor de lucru (1) învecinate cu electrodul de referință (3) și electrodul de referință fiind de 0.55 mm, electrodul de referință (3) având o lățime c de 0.645 mm, distanța d, de la electrodul de referință la contraelectrodul (2), fiind de 1.5 mm.
3. Senzor electrochimic planar, imprimat serigrafic, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că**, în scopul reducerii dimensiunilor și a consumului de materiale folosite la fabricarea lui și pentru a putea fi introdus ușor într-un lichid de analiză care nu trebuie să vină în contact cu zona contactelor (4), este conceput sub forma literei T, având electrozii de lucru (1) amplasați pe două rânduri (A și B) intercalate, favorizând plasarea tuturor electrozilor (1, 2 și 3), într-o zonă de lucru având lățimea $e=2a+b+2c+d$.
4. Senzor electrochimic planar, imprimat serigrafic, ca la revendicările 1, 2 și 3, **caracterizat prin aceea că** permite modificarea facilă individuală a suprafeței fiecărui electrod de lucru (1) cu diverși bioselectori, catalizatori sau mediatori redox, în vederea modulării selectivității și sensibilității dispozitivului electroanalitic pentru diverse aplicații analitice și permite analiza simultană cu 20 de electrozi de lucru diferiți ai aceleiași probe.
5. Senzor electrochimic planar, imprimat serigrafic, ca la revendicarea 4, **caracterizat prin aceea că** permite modificarea unor grupe de electrozi din rândurile (A și B) și procesarea semnalelor pe grupe prin mediere sau diferențiere.
6. Senzor electrochimic planar, imprimat serigrafic, ca la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** prezintă o geometrie optimizată prin dispunerea interdigitată a electrodului de referință între electrozii de lucru, în vederea evitării căderilor de potențial în cursul baleierii potențialului în analizele voltamperometrice în soluții tampon cu forță ionică mică și medie.
7. Senzor electrochimic planar, imprimat serigrafic, ca la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** permite păstrarea lui un timp practic nelimitat, prin ambalarea în atmosferă protectivă sau sub vid.
8. Senzor electrochimic planar, imprimat serigrafic, ca la revendicările 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** sistemul de electrozi (1, 2 și 3) se imprimă pe un suport plan de poliester termostabilizat cu grosimea de 125 μm, în următoarea succesiune: mai întâi se imprimă cerneala conținând pulbere de argint în liant organic, care descrie suprafețele electrozilor, traseele fiecărui electrod și suprafețele de contact, apoi se imprimă cerneala de

RO 125127 B1

- 1 grafit care va acoperi complet suprafețele imprimate cu argint, cu excepția electrodului de referință, după care se va depune o cerneală polimerică izolatoare, care va acoperi circuitele
- 3 imprimate, lăsând libere numai suprafețele de lucru și contactele electrice de la cele două capete opuse ale electrodului, fiecare etapă de imprimare este urmată de uscarea în etuvă
- 5 a foliilor imprimate, un anumit timp și la o anumită temperatură, iar în final senzorii imprimați se decupează cu ajutorul unei ghilotine fotografice sau tipografice și se ambalează în folii
- 7 de materiale plastice sau blistere, pentru a evita fenomenele de oxidare, datorate contactului cu aerul atmosferic.

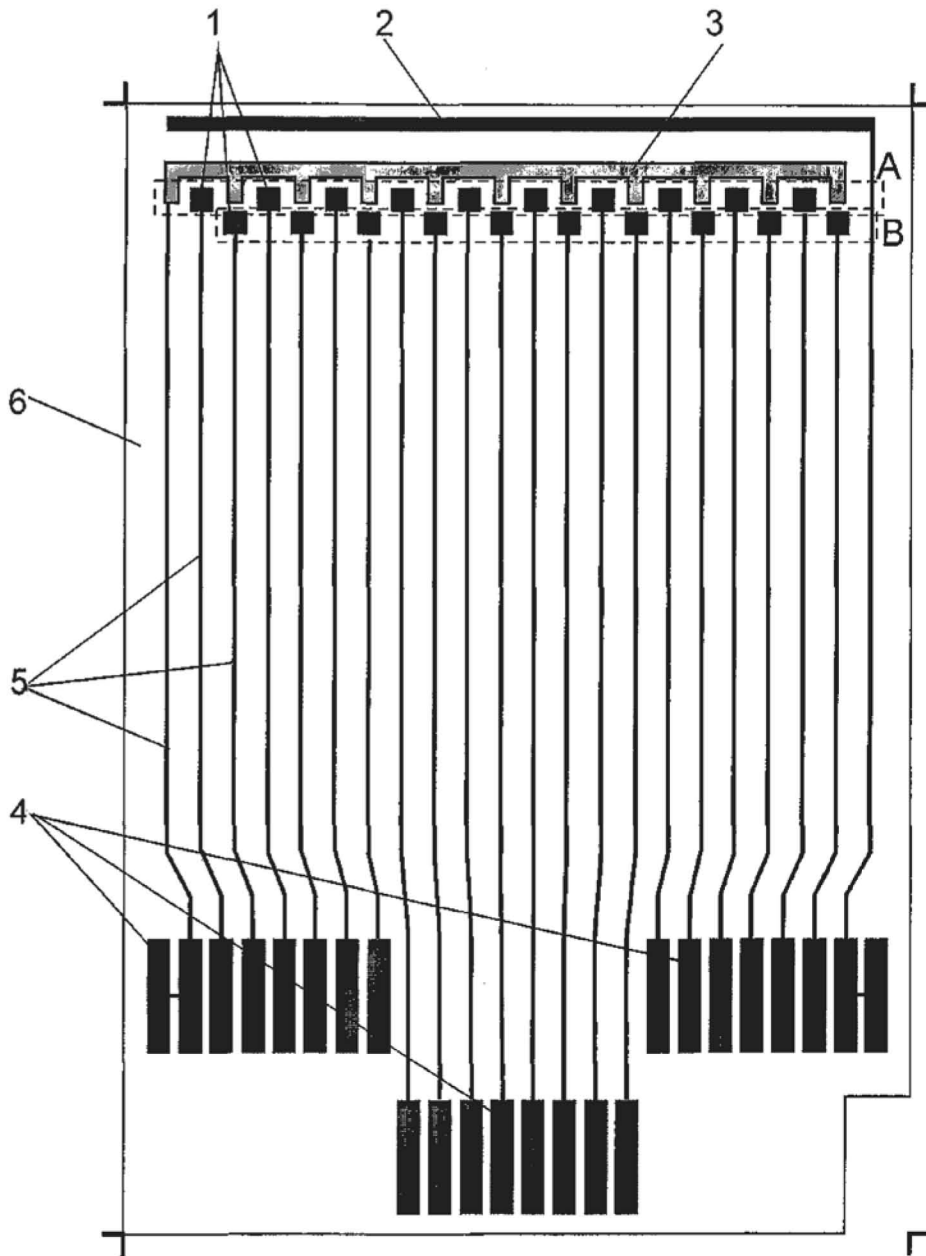


Fig. 1

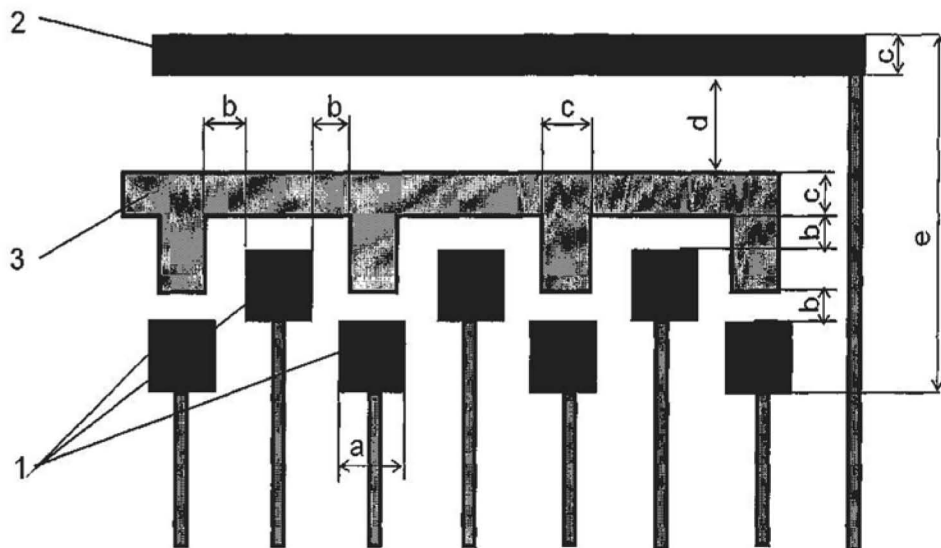


Fig. 2

(51) Int.Cl.

G01N 27/26 (2006.01),

H01L 21/28 (2006.01)

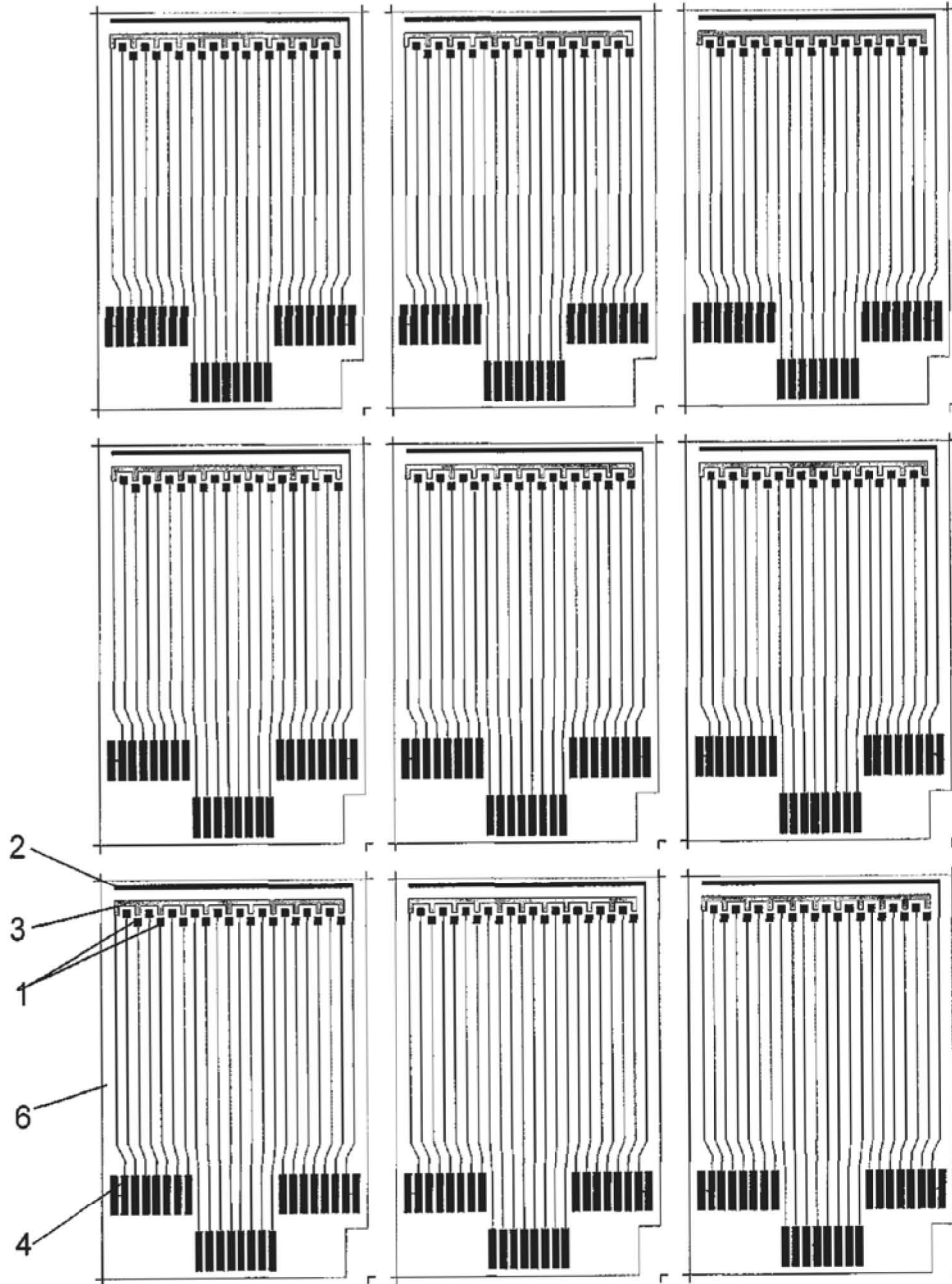


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci