



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00518**

(22) Data de depozit: **06.07.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.10.2013** BOPI nr. **10/2013**

(41) Data publicării cererii:
28.12.2012 BOPI nr. **12/2012**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN
CLUJ-NAPOCA,
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **GLIGOR DELIA-MARIA, ALEEA FIRIZA
NR.2, AP.10, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **VARODI CODRUȚA MIHAELA,
STR.ȘTEFAN MORĂ NR.2, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO;**

• **MĂICĂNEANU SANDA ANDRADA,
BD.NICOLAE TITULESCU NR.10, AP.27,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **MUREȘAN LIANA MARIA, ALEEA AZUGA
NR.4, AP.27, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
DE 10224140 A1;
"FRESENIUS J.ANAL.CHEM." 367(6):
PP.539-44, IUL., 2000

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI SENZOR
AMPEROMETRIC PENTRU DETECȚIA APEI OXIGENATE,
PE BAZĂ DE ELECTROD PASTĂ DE CĂRBUNE MODIFICAT
CU UN ZEOLIT NATURAL ÎMBOGĂȚIT CU CUPRU**



RO 128064 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor amperometric pentru
2 detecția apei oxigenate pe bază de electrod pastă de cărbune modificat cu un zeolit natural
3 îmbogățit cu cupru, ce se poate utiliza pentru măsurarea concentrației de apă oxigenată în
4 domeniul $10^{-5} \dots 10^{-3}$ M.

5 Sunt cunoscute mai multe procedee pentru realizarea senzorilor amperometrici pentru
6 apă oxigenată, utilizând diferite variante constructive. Unul dintre aceste procedee constă în
7 utilizarea electrozilor pastă de cărbune, folosind substanțe cu rol de navetă de electroni între
8 electrod și apa oxigenată, (mediatori redox), dar care trebuie fixate pe un suport (de exemplu,
9 un zeolit) pentru a realiza o imobilizare eficientă. În acest fel se atinge o stabilitate în funcționare
10 corespunzătoare, sensibilitate bună, dar aceasta se obține prin creșterea gradului de complexi-
11 tate a procedurii de obținere, însoțită de scăderea fiabilității produsului.

12 Din brevetul **DE 10224140 A1** se cunoaște un procedeu de obținere a unui biosenzor,
13 care cuprinde acoperirea unui sistem de electrozi imprimați pe un suport format dintr-un electrod
14 de lucru din platină sau aur și un contraelectrod din argint/clorură de argint cu o compoziție care
15 cuprinde un polimer, un mediator și o enzimă. Producerea biosenzorului amperometric pe baza
16 unui sistem din doi electrozi cuprinzând un substrat imprimat cu un electrod de lucru din platină
17 sau aur, un contraelectrod din argint, conductori, contacte și un lac izolator electric care acoperă
18 zonele ce nu sunt de electrod ale substratului și conductorii, cuprinde acoperirea electrodului
19 de argint cu un strat de clorură de argint prin trecerea unui curent anodic prin electrod într-o
20 soluție de clorură, acoperirea electrozilor și a spațiului dintre aceștia, sau a electrodului de lucru,
21 cu un polimer, un mediator și o enzimă sub forma a cel puțin unei soluții sau suspensii și
22 uscarea acoperirii.

23 Din articolul cu titlul "Biosenzor amperometric bazat pe imobilizarea concomitentă a
24 peroxidazei de hrean și a albastrului de metilen pe un electrod modificat cu zeolit de tip beta",
25 publicat în **Fresenius J. Anal. Chem. 2000, iul; 367(6): 539-44**, se cunoaște un biosenzor
26 amperometric pentru detectarea apei oxigenate, obținut prin imobilizarea peroxidazei de hrean
27 și a albastrului de metilen pe un electrod de cărbune vitros modificat cu zeolit de tip beta. Sen-
28 zorul astfel obținut a răspuns rapid la H_2O_2 în intervalul liniar de la $2,5 \times 10^{-6}$ la 10^{-3} M cu o limită
29 de detecție de 0,3 microM și a fost stabil la operarea continuă.

30 Scopul prezentei invenții este acela de a mări stabilitatea în funcționare a senzorilor
31 amperometrici pentru detecția apei oxigenate, realizați pe bază de electrozi pastă de cărbune
32 modificați cu zeolit natural îmbogățit cu cupru, fără a se mări gradul de complexitate a proce-
33 deului de obținere și fără a recurge la utilizarea de alte substanțe cu rol de navetă de electroni
34 între electrod și apa oxigenată sau a zeoliților sintetici.

35 Problema tehnică pe care își propune să o rezolve prezenta invenție este de a mări
36 stabilitatea în funcționare a senzorilor amperometrici pentru detecția apei oxigenate.

37 Soluția propusă constă într-un procedeu de obținere a unui senzor amperometric pe
38 baza unei compoziții și a unei structuri optime a zeolitului natural îmbogățit cu cupru precum și
39 a electrodului modificat pe bază de pastă de cărbune, astfel încât senzorul să prezinte o
40 stabilitate în funcționare bună simultan cu o sensibilitate corespunzătoare.

41 Astfel invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor amperometric pentru
42 detecția apei oxigenate, pe bază de electrod pastă de cărbune modificat cu un zeolit natural
43 îmbogățit cu cupru în care se aduce în contact tuf vulcanic zeolitic cu granulație de 0,2...0,4 mm
44 în forma sodică cu soluții de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (6,4...16 g Cu^{2+}/dm^3) cu concentrații cuprinse între 0,2
45 și 0,5 N în regim static, timp de 24 h (timp suficient pentru a asigura atingerea echilibrului) cu
46 formarea unui zeolit natural îmbogățit cu cupru, se amestecă 70...100 mg zeolit natural
47 îmbogățit cu cupru cu 20...50 mg grafit pulbere și 10...40 μ l ulei de parafină, cu formarea unei
48 paste de cărbune modificate care se introduce în interiorul unui cilindru de teflon, la care se
49 realizează un contact electric cu ajutorul unei bare de grafit pirolitic.

RO 128064 B1

Procedeul de obținere a senzorului conform invenției prezintă următoarele avantaje:	1
- conferă senzorului o sensibilitate bună la detecția apei oxigenate;	
- senzorul are o stabilitate în funcționare foarte bună, astfel încât nu necesită reetalonări frecvente, iar durata de funcționare corectă este de minimum 15 zile;	3
- procedeul de obținere este relativ simplu și nu implică utilizare de alte substanțe cu rol de navetă de electroni între electrod și substrat;	5
- este posibilă reînnoirea suprafeței de lucru a electrodului aflată în contact cu soluția prin înlocuirea porțiunii de amestec pastă de cărbune-zeolit cu amestec proaspăt, ori de câte ori este nevoie.	7
Fig. 1...3, care fac parte din prezenta invenție, reprezintă:	9
- fig. 1, schema electrodului pastă de cărbune modificat cu zeolitul natural îmbogățit cu cupru. 1 - zeolit îmbogățit cu cupru în pasta de cărbune; 2 - pasta de cărbune; 3 - corp de teflon; 4 - izolator; 5 - contact;	11
- fig. 2, curba de calibrare pentru apa oxigenată rezultată ca medie a curbelor de calibrare corespunzătoare la trei electrozi modificați cu zeolitul natural îmbogățit cu cupru preparați în mod identic și domeniul liniar al acestora (în figura interioară). Condiții experimentale: potențialul aplicat -150 mV vs. Ag/AgCl/KCl _{sat} ; electrolitul suport, soluție tampon fosfat 0,1 M, pH 7; viteza de rotație 800 rpm.	13
- fig. 3, dependența de timp a curentului catalitic, pentru reducerea apei oxigenate corespunzător electrodului pastă de cărbune modificat cu zeolitul natural îmbogățit cu cupru. Condiții experimentale: potențialul aplicat -150 mV vs. Ag/AgCl/KCl _{sat} ; electrolitul suport, soluție tampon fosfat 0,1 M, pH 7; viteza de rotație 800 rpm; soluție apă oxigenată 0,05 mM. $I_{cat, ziua 1}$ și $I_{cat, ziua 1}$ reprezintă curentul catalitic măsurat în diferite zile, respectiv, cel măsurat în prima zi.	15
Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1 la 3.	17
Exemplu. Procedeul de obținere a unui senzor amperometric pentru detecția apei oxigenate pe bază de electrod pastă de cărbune modificat cu un zeolit natural îmbogățit cu cupru, conform invenției, constă în amestecarea a 80 mg zeolit natural modificat cu cupru cu 40 mg grafit pulbere și 10...40 μl ulei de parafină. Zeolitul natural modificat cu cupru s-a obținut prin punerea în contact a tufului vulcanic zeolitic în forma sodică cu soluții de CuSO ₄ ·5H ₂ O cu concentrații cuprinse între 0,2 și 0,5 N în regim static, timp de 24 h.	19
Asamblarea electrodului a constat în introducerea pastei de cărbune modificate în interiorul unui cilindru de teflon, contactul electric fiind realizat cu ajutorul unei bare de grafit pirolitic.	21
Din analiza curbei de calibrare din fig. 2, se poate observa că domeniul de concentrații în care senzorul funcționează optim este 10^{-5} - $3 \cdot 10^{-2}$ M. De asemenea, senzorul prezintă o limită de detecție de 10^{-5} M, un domeniu liniar cuprins între 10^{-5} M și 10^{-3} M, un timp de răspuns de 30 s și o sensibilitate de 0,59 mA/M.	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37

RO 128064 B1

Revendicare

1

3

5

7

9

Procedeu de obținere a unui senzor amperometric pentru detecția apei oxigenate, pe bază de electrod pastă de cărbune modificat cu un zeolit natural îmbogățit cu cupru, **caracterizat prin aceea că** se aduce în contact tuf vulcanic zeolitic în forma sodică cu granulație de 0,2...0,4 mm, cu soluții de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cu concentrații cuprinse între 0,2 și 0,5 N în regim static, timp de 24 h, cu formarea unui zeolit natural îmbogățit cu cupru, se amestecă 70...100 mg zeolit natural îmbogățit cu cupru cu 20...50 mg grafit pulbere și 10...40 μl ulei de parafină, cu formarea unei paste de cărbune modificate, care se introduce în interiorul unui cilindru de teflon, la care se realizează un contact electric cu ajutorul unei bare de grafit pirolitic.

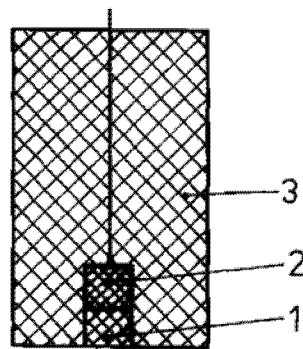


Fig. 1

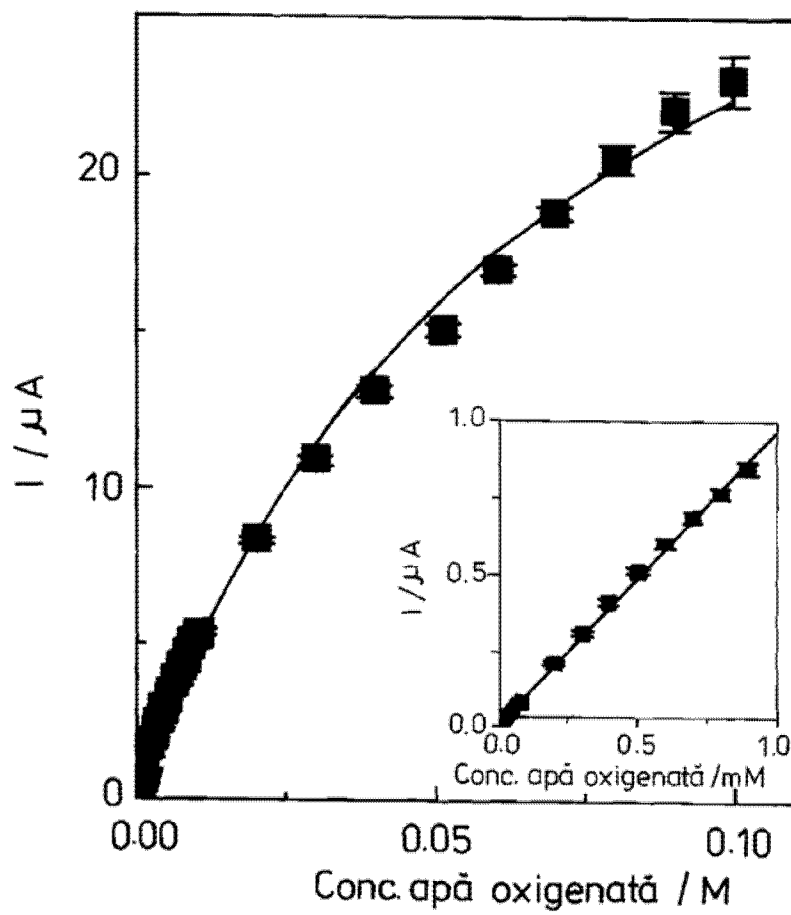


Fig. 2

(51) Int.Cl.

G01N 27/30 (2006.01),

C04B 35/52 (2006.01)

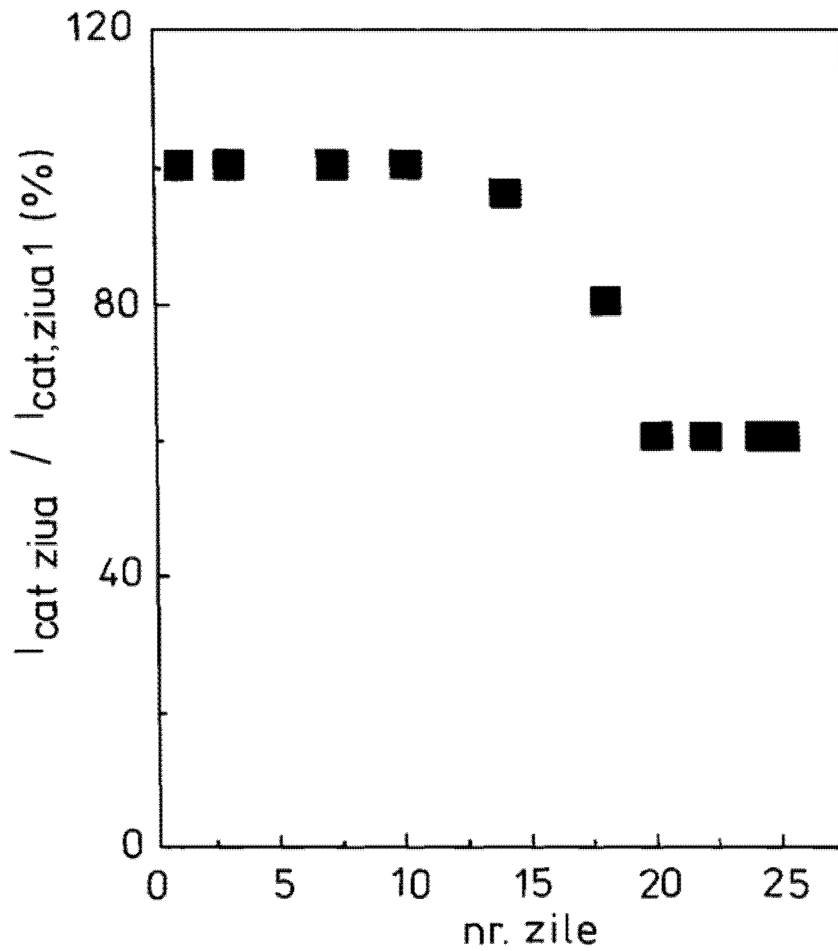


Fig. 3

