



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00408**

(22) Data de depozit: **27/05/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2020** BOPI nr. **10/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2013 BOPI nr. **11/2013**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2,
TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:
• **MANEA FLORICA,
STR. SURORILE MARTIR CACEU NR. 14,
BL. C4/A, AP. 17, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **POP ANIELA CARMEN,
STR. AVRAM IANCU NR. 58, SC. A, ET. 3,
AP. 10, SATU MARE, SM, RO;**
• **BACIU ANAMARIA SIMONA,
BD. REPUBLICII NR. 42, BL. 104, ET. 3,
AP. 15, ALBA IULIA, AB, RO;**

• **REMEȘ ADRIANA ILEANA,
STR. PARTIZANILOR NR. 9, BL. M1, ET. II,
AP. 6, ȘIMLEUL SILVANIEI, SJ, RO**

(74) Mandatar:
**CABINET DE PROPRIETATE
INDUSTRIALĂ TUDOR ICLĂNZAN,
PIAȚA VICTORIEI NR.5, SC.D, AP.2,
TIMIȘOARA, TM**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**F. MANEA, Ș.A., "CARBON COMPOSITE
ELECTRODES APPLIED FOR
ELECTROCHEMICAL SENSORS",
RESEARCH GATE, 2009;
US 2008/0245670 A1**

(54) **ELECTROD ȘI PROCEDEU DE DETECȚIE
ELECTROCHIMICĂ RAPIDĂ A ARSENULUI (III) DIN SOLUȚII
APOASE**



RO 129026 B1

1 Invenția se referă la un electrod destinat detecției electrochimice a arsenului (III) din
soluții apoase și la un procedeu de detecție în soluție apoasă a acestui poluant toxic pe baza
3 metodei de stripare anodică și a tehnicii de voltametrie cu unde pătrate.

Valoarea limită a arsenului în apa potabilă impusă de Organizația Mondială a Sănătății
5 (OMS) este de 10 ppb. Prezența arsenului în mediul acvatic și în special în apa subterană,
datorată în principal factorilor naturali, a fost raportată în diferite regiuni printre care și zona de
7 vest a României. Diferite metode de detecție au fost dezvoltate pentru determinarea concen-
trației arsenului de ordinul a 10 ppb și chiar sub această limită în apă, cele mai importante fiind
9 analiza elementală (de exemplu, spectroscopia atomică) și detecția electrochimică.

Este cunoscut procedeu de detecție electrochimică a arsenului în soluții apoase care
11 folosește electrozi de aur sau argint, metoda de stripare anodică și tehnica de voltametrie cu
unde pătrate (**Simm A. O.; Banks C. E.; Compton R. G. Electroanalysis 2005, 17, 1727;**
13 **Simm A. O.; Banks C. E.; Compton R. G. Electroanalysis 2005, 17, 335**).

Dezavantajul acestei metode aplicată în condiții diferite de operare este limita de
15 detecție de aproximativ 47 ppb, astfel că invenția nu prezintă utilitate în contextul impus de
Organizația Mondială de Sănătate.

Este cunoscut procedeu de detecție a arsenului în soluții apoase care utilizează un
17 electrod de carbon sticlos modificat cu film de cristal violet ce conține nanoparticule de aur.
Limita de detecție raportată pentru acest procedeu este de 1,5 ppb. Utilizarea unui electrod
19 modificat, de carbon sticlos cu nanofibre de carbon care conține și nanoparticule de aur
îmbunătățește performanța acestui procedeu până la o limită de detecție de 0,1 ppb (**Xiao L.;**
21 **Wildgoose G. G.; Compton R. G. Anal. Chim. Acta 2008, 14, 620**).

23 Soluția de mai sus prezintă dezavantajul utilizării unui electrod care necesită tehnologie
de fabricare laborioasă iar durata de folosire a electrodului este relativ redusă.

Se cunoaște metoda electrochimică și procedeu de detecție a arsenului (III) redată în
25 invenția **EP 1949090 A2** care folosește un electrod de oxid de indiu și staniu (ITO, indium-tin
oxide) modificat electrochimic cu nanoparticule de aur utilizat ca și electrod de lucru într-o celulă
27 cu trei electrozi și metoda voltametrică de stripare anodică folosind tehnicile de voltametrie
liniară și voltametrie ciclică. Invenția menționează posibilitatea utilizării unui electrod din carbon
29 sticlos modificat electrochimic cu nanoparticule de aur. Limita de detecție raportată pentru acest
procedeu este de 0,2 ppb.

31 Soluția de mai sus prezintă mai multe dezavantaje legate de tehnologia laborioasă și
33 cost ridicat pentru obținerea electrodului dar și necesitatea de a utiliza un echipament speciali-
zat, costisitor, și durata redusă de folosire a electrodului.

35 De asemenea, se cunoaște metoda electrochimică și procedeu de detecție a As (III)
redată în invenția **WO 2014155097 A1** care utilizează tehnica de voltametrie ciclică și electrozi
37 fabricați prin depuneri de straturi succesive (printare), care conțin particule de aur.

Și această soluție tehnică prezintă aceleași dezavantaje legate de tehnologia laborioasă
39 și cost ridicat pentru obținerea electrodului, necesitatea de a utiliza un echipament specializat
și, desigur, costisitor dar și durata foarte redusă de folosire a electrodului.

41 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui electrod cu
caracteristici electroanalitice de detecție avansate și fiabil fabricat din nanofibre de carbon într-o
43 matrice epoxidică pe a căru capăt se depune electrochimic un strat subțire de argint, și a unui
procedeu de detecție rapidă a arsenului (III) din soluție apoasă care folosește un electrod
45 adecvat analizei de efectuat și cu nivel de sensibilitate corespunzător, sau electrodul conform
invenției, ca electrod de lucru în condiții specifice de aplicare, asupra căruia se aplică un
47 potențial de electrod raportat la potențialul unui electrod de referință (electrod saturat de
calomel) prin tehnica de voltametrie cu unde pătrate, procedeu fiind aplicabil prin utilizarea
49 aparaturii de analiză deja existente pe piață și disponibile în laborator.

RO 129026 B1

Electrodul pentru detecția electrochimică a arsenului (III) în soluții apoase conform invenției elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că poate fi obținut prin procedee de formare prin turnare-presare, mai puțin costisitoare, fiind constituit dintr-o matrice de rășină epoxidică în care sunt uniform dispersate nanofibre de carbon pe care s-a depus electrochimic argint. Stratul de argint depus pe partea frontală a electrodului este interfața de contact cu soluția de analizat și are proprietăți electroanalitice ce se mențin constante un timp îndelungat (cel puțin un an) și care conferă procedurii în care este folosit sensibilitatea necesară determinărilor de arsen până la o limită de detecție de 0,2 ppb în funcție de condițiile de operare.

Procedeul pentru detecție electrochimică a arsenului (III) din soluții apoase conform invenției elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că folosește un electrod adecvat analizei de efectuat și cu nivel de sensibilitate corespunzător, sau electrodul conform invenției, ca electrod de lucru în condiții specifice de aplicare, într-o celulă clasică cu 3 electrozi și tehnica de voltametrie cu unde pătrate care permite îmbunătățirea parametrilor electroanalitici de sensibilitate și a limitei de detecție, fără a necesita un aparat sau dispozitiv special conceput.

Electrodul pentru detecția electrochimică a arsenului (III) din soluții apoase conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- compozitul din care este constituit îi conferă proprietăți electroanalitice ce se mențin constante un timp îndelungat (cel puțin un an);

- are caracteristici electroanalitice avansate (sensibilitate, reproductibilitate, acuratețe) care îl recomandă pentru analize până la o limită de detecție de 0,2 ppb;

- materialele din care este constituit sunt relativ ieftine și etapele procedurii de fabricație nu implică tehnologii avansate sau costisitoare;

- prezintă versatilitate și poate fi utilizat pentru detecția altor poluanți din apă (metale grele, poluanți organici), pentru aplicații biomedicale și controlul siguranței alimentelor.

Procedeul pentru detecția electrochimică rapidă a arsenului (III) din soluții apoase conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- folosește tehnica de voltametrie cu unde pătrate pentru determinarea concentrației de arsen din soluție care îmbunătățește performanțele electroanalitice ale sistemului folosit;

- folosește un electrod adecvat analizei de efectuat și cu nivel de sensibilitate corespunzător sau electrodul conform invenției, ca electrod de lucru în condiții specifice de aplicare, într-o celulă clasică cu 3 electrozi, care oferă posibilitatea detectării arsenului(III) în soluții apoase până la o limită de detecție de 0,2 ppb, sub valorile concentrațiilor maxime admisibile recomandate de Organizația Mondială a Sănătății (10 ppb);

- nu necesită etape suplimentare de pregătire a probei pentru analiză și poate fi aplicat folosind aparatura de analiză deja existentă pe piață și disponibilă în laborator.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...4 care reprezintă:

- fig. 1, schema simplificată a instalației de detecție;

- fig. 2, secțiune longitudinală prin electrodul de lucru;

- fig. 3, serie de răspunsuri electrochimice ca și voltamograme cu unde pătrate în prezența diferitelor concentrații de arsen (III) înregistrate la electrodul descris în fig. 2 ;

- fig. 4, variația densităților de curent cuantificate ca și răspunsuri electrochimice utile funcție de concentrația arsenului, determinate pe baza voltamogramelor cu unde pătrate prezentate în fig. 3 înregistrate la electrodul de lucru descris în fig. 2.

Electrodul pentru detecția electrochimică a arsenului (III) din soluții apoase conform invenției este alcătuit dintr-un cilindru activ, **8**, constituit din nanofibre de carbon, în proporție masică de 5÷20%, dispersate într-o matrice de rășină epoxidică, în proporție masică de 80÷95%. Formarea cilindrului activ **8** se face prin turnarea rășinii epoxidice în amestec omogen

RO 129026 B1

1 cu nanofibrele de carbon într-un cilindru suport **7**, din material plastic inert chimic la mediul de
analiză (de exemplu: polipropilenă, teflon, ș.a.), care are la partea închisă un fir de cupru **10** a
3 cărui capăt din cilindru activ **8** va fi prins în rășină iar celălalt capăt va servi ca și conector pentru
aplicarea potențialului în timpul analizei. La celălalt capăt al cilindrului **8**, pe partea frontală, se
5 depune electrochimic argint ce va forma un disc **9** care va fi partea electroactivă a electrodului
și care interacționează cu soluția de analizat.

7 Discul **9** se obține prin depunerea electrochimică de particule de argint prin aplicarea
unui potențial de $-0,4$ V/ESC, față de electrodul saturat de calomel, de referință, timp de
9 120 sec, utilizând tehnica electrochimică de cronoamperometrie, electrodul de lucru pe care se
face depunerea fiind amplasat într-un sistem clasic de trei electrozi (electrod de lucru,
11 contraelectrod de platină și electrod de referință), care va fi imersat în soluția din celulă de
dectecție, ce conține soluție azotat de argint AgNO_3 (5 mM) într-un electrolit acid (exemplu:
13 soluție de HNO_3 , 0,1 M). Valoarea potențialului aplicat și a timpului de aplicare a acestuia s-au
stabilit pe baza răspunsului electrochimic de dectecție a arsenului (III) în soluție apoasă.
15 Ansamblul astfel constituit este folosit ca electrod de lucru **6** în instalația de dectecție din fig. 1.

17 Procedeu de dectecție rapidă a arsenului (III) din soluții apoase conform invenției folo-
sește ca electrod de lucru **6** electrodul descris anterior sau un alt electrod adecvat analizei de
efectuat și cu nivel de sensibilitate corespunzător preciziei de determinare impuse într-un sistem
19 clasic compus din trei electrozi: electrod de referință **4**, un contraelectrod de platină **5** și un elec-
trod de lucru **6** conectați prin legături în ramificație la un potențiostat **1**, într-un ansamblu de de-
21 tectecție în a cărui cuva **2** este introdus electrolit suport **11**, soluție apoasă de Na_2SO_4 (0,075 M)
+ H_2SO_4 (0,025 M), și apa poluată cu As(III). Dectecția și determinarea concentrației de arsen
23 se face prin stripare anodică utilizând tehnica de voltametrie cu unde pătrate prin intermediul
potențiostatului **1** și constă din două etape descrise de următoarele reacții și parametri de
25 operare:

În etapa 1 are loc reducerea catodică a speciei As(III) la As^0 , $\text{As}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{As}^0$, care
27 decurge în condițiile aplicării unui potențial de $-0,4$ V/SCE timp de 120 sec, etapă care depinde
de valoarea potențialului aplicat și a timpului de reacție cu efect asupra răspunsului electro-
29 chimic de dectecție a arsenului (III) din cea de-a doua etapă.

În etapa a 2-a, de determinare efectivă a conținutului de arsen în soluție, pe baza
31 răspunsului electrochimic obținut prin procesul de stripare anodică, corespunzător concentrației
de arsen (III) din soluția de analizat, la potențial de $-0,01$ V/ESC, în timpul scanării prin volta-
33 metrie cu unde pătrate. În fig. 3 se prezintă o serie de voltamograme cu unde pătrate înregist-
trate pentru diferite concentrații de arsen (III) cuprinse în intervalul de concentrații 1...9 ppb la
35 electrodul de lucru **6** prin aplicarea unui potențial relativ față de electrodul saturat de calomel
în domeniul de potențial cuprins între $-0,25$ V și $+0,15$ V, după o etapă prealabilă de menținere
37 a electrodului de lucru **6** la potențialul de $-0,4$ V/SCE timp de 120 sec. Dependența liniară între
concentrația As(III) și densitatea de curent înregistrată pentru fiecare concentrație de As(III) și
39 permite obținerea curbei de calibrare pentru procedeul de dectecție propus, prezentată în fig. 4,
folosită ca referință pentru determinări ulterioare și care pune în evidență sensibilitatea
41 procedului de dectecție $263 \mu\text{Acm}^{-2}/\mu\text{L}^{-1}$ și limita de dectecție de 0,2 ppb.

Procedeul descris anterior aplicat într-o schemă de dectecție din fig. 1, cu un electrod
43 adecvat analizei de efectuat și cu nivel de sensibilitate corespunzător sau electrodul conform
invenției, ca electrod de lucru, în condiții specifice de aplicare, într-o celulă clasică cu 3 elec-
45 trozi, a fost folosit în analizele efectuate pe probe de apă din rețeaua subterană din zona de

RO 129026 B1

vest a României, valorile de arsen As(III) detectate fiind în majoritatea cazurilor între 1 și 5 ppb, sub valoarea critică din documentele Organizației Mondiale de Sănătate (10 ppb), dar în unele cazuri s-au constatat depășiri semnificative, de 45 ppb și chiar 105 ppb. 1
3

De asemenea, electrodul de lucru și procedeul de detecție conform invenției pot fi utilizate și pentru detecția altor poluanți din apă (metale grele, poluanți organici) cât și pentru alte aplicații în domeniul farmaceutic, medical și alimentar (analiza produșilor farmaceutici, aditivi alimentari, controlul și siguranța calității alimentelor, analize clinice de laborator). 5
7

RO 129026 B1

Revendicări

1

3

1. Electrode pentru detecția electrochimică a arsenului (III) din soluții apoase, pe bază de rășini epoxidice și nanofibre de carbon, **caracterizat prin aceea că**, este alcătuit dintr-un cilindru activ (**8**) obținut prin turnarea unui amestec omogen de rășină epoxidică, în proporție masică de 80...95%, și nanofibre de carbon, în proporție masică de 5...20%, într-un cilindru suport (**7**), din material plastic inert chimic la mediul de analiză, de preferință, polipropilenă sau teflon, care are la partea închisă un fir de cupru (**10**) a cărui capăt din cilindrului suport (**7**) va fi prins în rășină iar celălalt capăt, ce iese în afara cilindrului suport (**7**), va servi pentru conectarea la potențostatul (**1**) pentru aplicarea potențialului în timpul analizei, iar la capătul deschis al cilindrului suport (**7**), pe partea frontală a cilindrului activ (**8**), prin depunere electrochimică de argint se formează un disc (**9**) care va fi partea electroactivă a electrodului, și care interacționează cu soluția de analizat.

13

15

2. Procedeu de detecție rapidă a arsenului (III) din soluții apoase, **caracterizat prin aceea că**, folosește, ca electrod de lucru, un electrod conform celui definit în revendicarea 1 într-un sistem clasic de trei electrozi compus din: electrod de referință (**4**), contraelectrod de platină (**5**) și electrod de lucru (**6**), care se imersează în soluția apoasă de analizat din cuva (**2**) compusă din electrolit suport (**11**), soluție de apoasă de Na_2SO_4 (0,075 M) + H_2SO_4 (0,025 M), în amestec cu apa poluată cu As(III), și se conectează prin legături în ramificație la un potențostat (**1**) pentru aplicarea potențialului necesar fiecărei etapă a procedurii, în prima etapă 1 are loc reducerea catodică a speciei As(III) la As(0), în condițiile aplicării unui potențial de -0,4 V/SCE timp de 120 sec, etapă care depinde de valoarea potențialului aplicat și a timpului de reacție cu efect asupra răspunsului electrochimic de detecție a arsenului (III) din cea de-a doua etapă, de determinare efectivă a conținutului de arsen în soluție, pe baza răspunsului electrochimic obținut prin procesul de stripare anodică, corespunzător concentrației de arsen (III) din soluția de analizat, la un potențial de -0,01 V/ESC, în timpul scanării prin voltametrie cu unde pătrate.

27

(51) Int.Cl.

G01N 27/333 (2006.01);

G01N 27/60 (2006.01);

G01N 33/18 (2006.01)

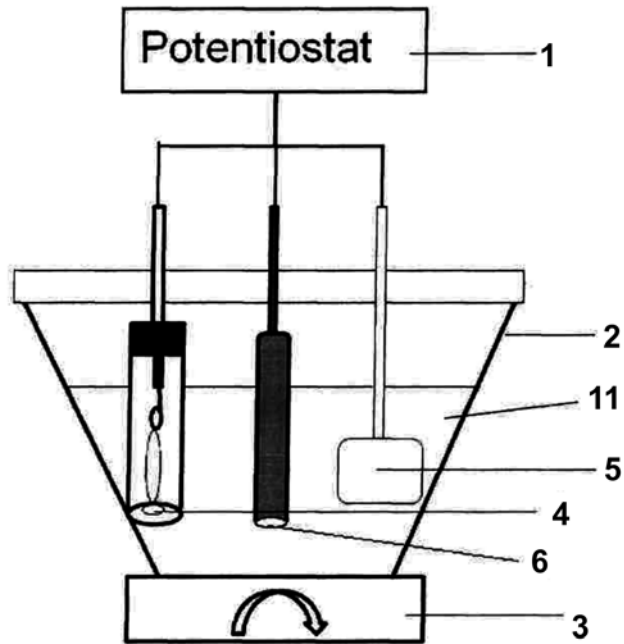


Fig. 1

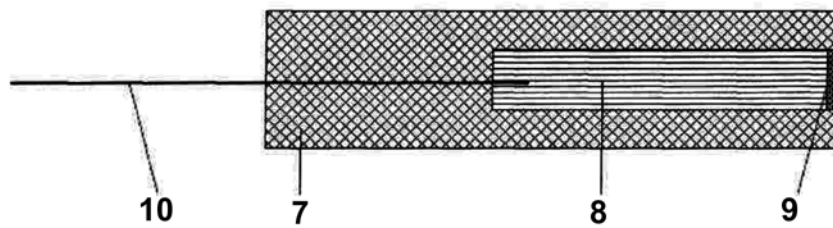


Fig. 2

(51) Int.Cl.

G01N 27/333 (2006.01);

G01N 27/60 (2006.01);

G01N 33/18 (2006.01)

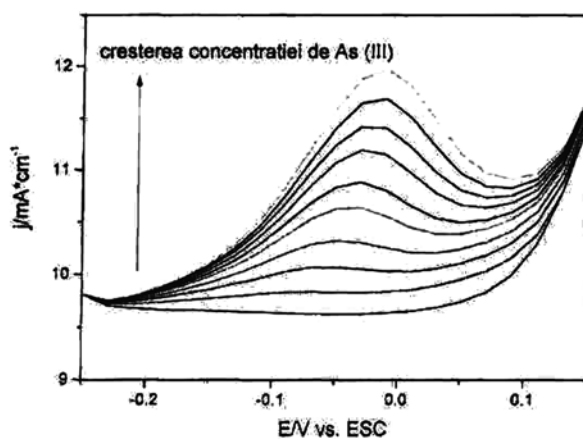


Fig. 3

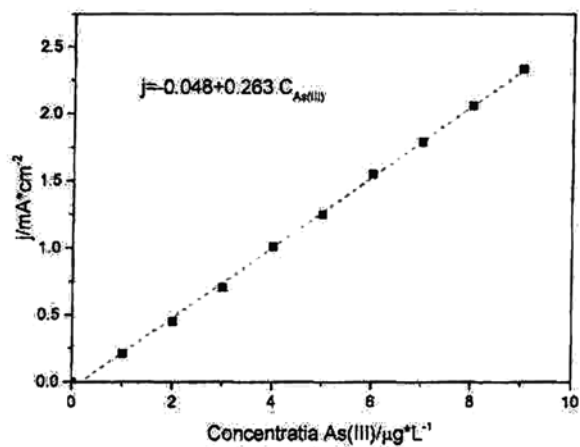


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 419/2020