



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00408

(22) Data de depozit: 27.05.2013

(41) Data publicării cererii:  
29.11.2013 BOPI nr. 11/2013

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN  
TIMIȘOARA, STR. 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un electrod și la un procedeu destinat detecției electrochimice a arsenului (III) din soluții apoase. Ansamblul care conține electrodul de lucru, conform invenției, este alcătuit dintr-un potențostat (1) care este conectat simultan la un electrod (4) de referință, un contraelectrod (5) de platină și un electrod (6) de lucru, alcătuit dintr-un material compozit, electrodul (6) fiind amplasat într-un cilindru (7) suport, la capătul căruia este imersat un cilindru (8) activ, constituit din nanofibre de carbon dispersate într-o matrice epoxidică, o porțiune frontală în formă de disc (9), pe care se realizează o depunere electrochimică cu nanoparticule de argint, iar la capătul opus al electrodului (6) de lucru este un fir (10) de cupru, care pătrunde în electrod până la conexiunea cu cilindrul (8) activ. Procedeu conform invenției constă în imersarea ansamblului într-o soluție apoasă existentă într-o cuvă (2) care, la partea inferioară, asigură omogenizarea soluției cu un agitator (3) magnetic, pentru a permite contactul electrodului (6) cu apa poluată cu arsen (III), în prezența unui electrolit, și în folosirea unei metode de

stripare anodică, și a unei tehnici de voltametrie cu unde pătrate, determinând astfel răspunsul electrochimic al electrodului (6) de lucru la prezența poluanțului.

Revendicări: 2  
Figuri: 2

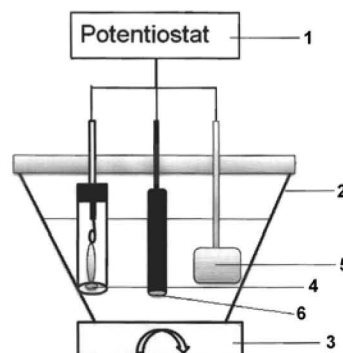
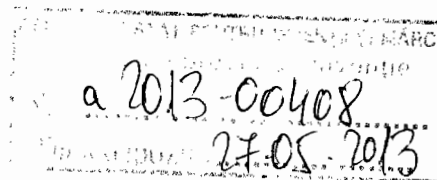


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





10

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

Invenția se referă la elaborarea unui electrod și procedeu destinat detecției electrochimice a arsenului (III), un poluant foarte toxic, din soluțiile apoase. De asemenea, electrodul de lucru și procedeul invenției pot fi utilizate atât pentru detecția altor poluanți din apă (metale grele, poluanți organici) cât și pentru alte aplicații (analiza produselor farmaceutice, controlul și siguranța calității alimentelor, analiza clinică).

Voltametria de stripare anodică se cunoaște ca o metoda utilizată pentru detecția electrochimică a arsenului utilizând diferite materiale de electrod: platina, aur și argint. Astfel, limite de detecție similare de aproximativ  $0,63 \mu\text{M}$  s-au raportat pentru electrozii de aur și argint (Simm, A.O.; Banks, C.E.; Compton, R.G. *Electroanalysis* 2005, 17, 1727; Simm, A.O.; Banks, C.E.; Compton, R.G. *Electroanalysis* 2005, 17, 335). A fost de asemenea raportată și detecția arsenului utilizând electrod de carbon sticlos modificat cu film de cristal violet conținând nanoparticule de aur (Rajkumar, M.; Thiagarajan, S.; Chen, S-M. *Int. J. Electrochem. Sci* 2011, 6, 3164) pentru care s-a obținut limita de detecție de  $0,2 \mu\text{M}$ . Limita de detecție mai mică ( $0,0013 \mu\text{M}$ ) pentru detecția arsenului (III) a fost raportată în situația utilizării unui electrod de carbon sticlos modificat cu nanotuburi de carbon care conțin nanoparticule de aur (Xiao, L.; Wildgoose, G.G.; Compton, R.G. *Anal.Chim. Acta* 2008, 14, 620).

Se cunoaște metoda electrochimică de detecție a arsenului (III) redată în invenția EP 1949090 A2 care se bazează pe utilizarea unui electrod de oxid de indiu și staniu (ITO-indium tin oxide) modificat electrochimic cu nanoparticule de aur utilizat ca și electrod de lucru în sistemul cu trei electrozi și metoda voltametrică de stripare anodică folosind tehnicile de voltametrie liniară și voltametrie ciclică. Este prezentat ca material de electrod și cel din carbon sticlos modificat electrochimic cu nanoparticule de aur. Dezavantajul metodei prezentate în invenție constă în costul ridicat al obținerii materialelor de electrod și durata redusă de folosire a acestora.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui produs și a unui procedeu bazat pe o metodă electrochimică de detecție rapidă a arsenului (III) din soluții apoase folosindu-se un electrod din material relativ ieftin, cu durată mare de funcționare și care să prezinte performanțe electroanalitice ridicate – limita de detecție, sensibilitate, reproductibilitate, acuratețe.

Electrodul și procedeul de detecție electrochimică rapidă a arsenului (III) din soluții apoase conform invenției constă în utilizarea unui electrod, denumit electrod de lucru, într-un ansamblu alături de un contraelectrod și un electrod de referință în care pe baza metodei de stripare anodică și folosind tehnica de voltametrie cu unde patrute permite contactul cu apa poluată cu arsen (III) în prezența unui electrolit determinând răspunsul electrochimic al electrodului de lucru la prezența poluantului. Electrodul de lucru este un electrod din material compozit realizat din nanotuburi de carbon dispersate într-o matrice epoxidică și modificate electrochimic cu nanoparticule de argint.

Electrodul și procedeul de detecție electrochimică rapidă a arsenului (III) din soluții apoase conform invenției prezintă următoarele avantaje:

-caracteristici electroanalitice foarte ridicate (limita de detecție, sensibilitate, reproductibilitate, acuratețe);

- costuri reduse ale materialelor utilizate pentru electrodul de lucru;
- durata mare de utilizare (cel puțin 1 an).

Se dă un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figurile care reprezintă :

Fig.1. Schema simplificată a instalației de detecție ;

Fig.2. Secțiune longitudinală prin electrodul de lucru.

Electrodul și procedeul de detecție electrochimică rapidă a arsenului (III) din soluții apoase conform invenției constă în utilizarea tehnicii electrochimice de voltametrie cu unde patrute într-un ansamblu în care electrodul de lucru este realizat dintr-un material compozit special adaptat funcționării cu performanțe electroanalitice foarte ridicate și pentru o perioadă de utilizare îndelungată.

Ansamblul de detecție pentru realizarea procedeului este constituit dintr-un potențostat 1, conectat prin legături în ramificație directă la trei electrozi care se găsesc imersați în electrolitul care conține apă poluată cu arsen (III), dintr-o cuvă de lucru 2, prevăzută la partea inferioară cu un agitator magnetic 3. Potențostatul 1 este conectat cu un electrod de referință 4, un contraelectrod de platină 5 și un electrod de lucru 6. Electrocul de lucru 6 este realizat dintr-un material compozit constituit dintr-un cilindru suport 7 din material plastic în care este inserat la un capăt un cilindru activ 8 constituit din nanofibre de carbon dispersate într-o matrice epoxidică care la capătul electrodului pe o porțiune frontală în formă de disc 9 se realizează o depunere electrochimică cu nano particule de argint. La capătul opus al electrodului de lucru un fir de cupru 10 pătrunde în electrod până la conexiunea cu cilindrul activ 8.

Depunerea electrochimică 9 cu nanoparticule de argint s-a realizat prin aplicarea unui potențial de  $-0,4 \text{ V/ESC}$  (electrod saturat de calomel) timp de 60 secunde, care s-a stabilit pe baza răspunsului electrochimic de detecție a arsenului (III), prin prinderea electrodului de lucru în sistemul clasic de trei electrozi (electrod de lucru, contraelectrod de platină și electrod de referință) într-o celulă de detecție, prin care se realizează contactul cu soluția de argint/apa poluată prin intermediul unui electrolit acid (soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,09 M și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 M).

Procedeul de detecție s-a stabilit pe baza variației potențialului și a timpului de reducere a arsenului (III) din prima etapă de depunere cu efect asupra răspunsului electrochimic de detecție a arsenului (III) și constă din:

-Etapa 1 - Depunere:  $\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}^0$ , care decurge în condițiile aplicării unui potențial de  $-0,4 \text{ V/SCE}$  timp de 60 secunde;

-Etapa 2 – Stripare anodică:  $\text{As}^0 \rightarrow \text{As}^{3+} + 3\text{e}^-$ , răspunsul electrochimic corespunzător detecției arsenului (III) obținându-se la potențialul de  $+0,09 \text{ V/SCE}$  în timpul scanării prin voltametrie cu unde patrute.

Prin aplicarea acestei scheme de detecție la electrocul din nanofibră de carbon dispersată în matricea epoxi decorat electrochimic cu nanoparticule de argint, limita de detecție obținută a fost de 1 ppb.



## REVENDICĂRI

1. Electrode și procedeu de detecție electrochimică rapidă a arsenului (III) din soluții apoase caracterizat prin aceea că folosește un procedeu de detecție într-un ansamblu constituit dintr-un potențostat (1), care este conectat simultan la un electrod de referință (4), un contraelectrod de platină (5) și un electrod de lucru (6) imersați în soluția existentă într-o cuvă (2) care la partea inferioară asigură omogenizarea soluției cu un agitator magnetic (3), astfel încât pe baza metodei de stripare anodică și a tehnicii de voltametrie cu unde patrute să permită obținerea unui răspuns electrochimic care servește la detecția concentrației arsenului (III) în soluții apoase și apă.
2. Electrode și procedeu de detecție electrochimică rapidă a arsenului (III) din soluții apoase conform revendicării 1, caracterizați prin aceea că folosește un electrod de lucru (6) dintr-un material compozit într-un cilindru suport (7) la capătul căruia este imersat un cilindru activ (8) constituit din nanofibre de carbon dispersate într-o matrice epoxidică, o porțiune frontală în formă de disc (9) pe care se realizează o depunere electrochimică cu nanoparticule de argint, iar la capătul opus al electrodului de lucru (6) un fir de cupru (10), care pătrunde în electrod până la conexiunea cu cilindrul activ (8).

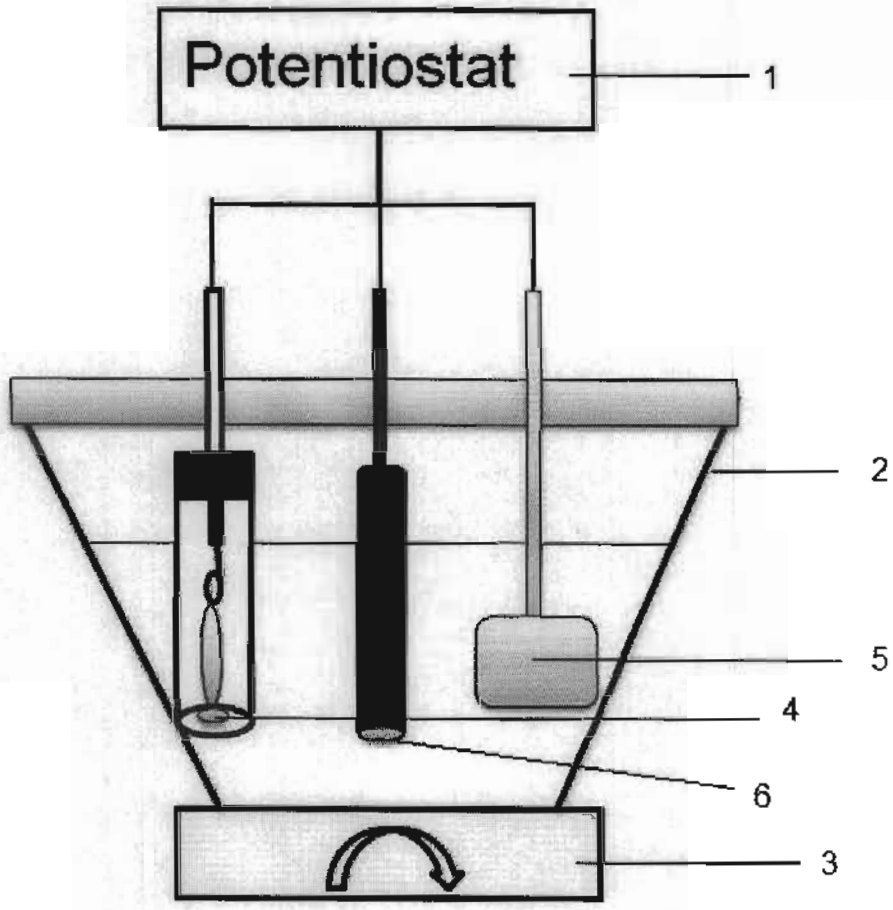


Figura 1

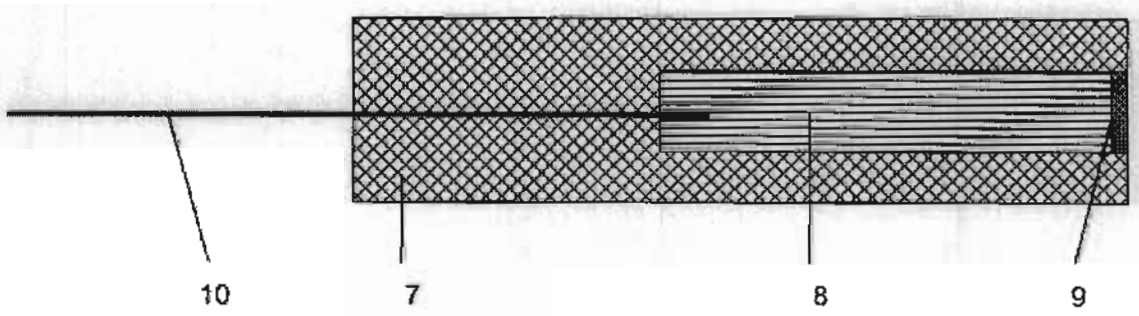


Figura 2