



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00635

(22) Data de depozit: 04.07.2011

(41) Data publicării cererii:
28.02.2014 BOPI nr. 2/2014

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI
MOLECULARE, STR.DONATH NR.65-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• PRUNEANU STELA MARIA, STR.HOREA
NR.37-39, AP.43, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• POGACEAN FLORINA,
ALEEA CALISTRAT HOGAS NR.4, AP.1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• OLENIC LILIANA, STR.FĂNTÂNELE NR.7,
BL.A, SC.2, AP.42, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• ALMASAN VALER, ALEEA MUSCEL
NR.12, AP.7, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE A UNUI ELECTROD DE
CĂRBUNE STICLOS MODIFICAT CU UN ANSAMBLU
NANOSTRUCTURAT PE BAZĂ DE NANOPARTICULE DE
AUR ȘI L-CISTEINĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui electrod modificat cu un ansamblu nanostructurat de nanoparticule de aur și L-cisteină, utilizat în scopul determinării și investigării electrochimice a atenololului. Procedeu conform invenției constă în șlefuirea cu alumina a unui electrod din cărbune sticlos, ultrasonarea acestuia cu etanol și apă deionizată, electropolimerizarea prin voltametrie ciclică a acidului glutamic, obținându-se un strat compact de acid poliglutamic, grupările carboxil ale acidului poliglutamic se activează prin imersarea într-o soluție de 10 mM de 1-etil-3-carbodiimidă, timp de 20 min, se imersează electrodul într-o soluție de 10 mM N-hi-droxisuccinimidă, timp de 20 min,

la suprafața acidului poliglutamic se leagă moleculele de L-cisteină folosind reacția (EDC/NHS)⁶, grupările -SH de la suprafața electrodului se leagă cu nanoparticulele de Au având diametrul de 40 nm, care, în prealabil, au fost obținute prin reducerea HAuCl₄ cu citrat de sodiu, electrodul astfel obținut având domeniul de măsură între 10⁻⁶...10⁻³ M, limita de detecție de 3,9 x 10⁻⁷ M, cu o bună sensibilitate de 5,09 x 10⁻⁴ mA/decadă și reproducibilitate.

Revendicări: 1
Figuri: 2



4

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 204 00635</u>
Data depozit <u>04-07-2011</u>

Procedeu de realizare a unui electrod de carbune sticlos modificat cu un ansamblu nanostructurat pe baza de nanoparticule de aur și L-cisteina

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui electrod modificat cu un ansamblu nanostructurat de nanoparticule de aur și L-cisteina utilizat în scopul investigării electrochimice a atenololului și a determinării acestuia.

Atenololul este o substanță care aparține clasei β -blocantelor și este un medicament foarte toxic. Acest medicament se folosește în scop terapeutic în tratamentul anginei pectorale, al infarctului miocardic precum și în aritmiile hipertensive și cardiace. De obicei se prescriu doze foarte mici și pentru perioade scurte de timp. Datorită toxicității sale în literatura de specialitate există foarte multe studii privind determinarea atenololului.

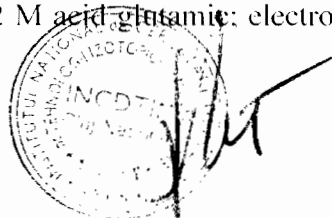
Studiul oxidării atenololului prin diferite tehnici electrochimice prezintă informații importante despre procesul redox a acestei molecule. În studiile recente asupra detecției atenololului s-au folosit electrozi de tip ITO (oxid de staniu și indiu) modificați cu nanoparticule de aur¹, electrozi glassy carbon nemodificați² sau modificați cu C₆₀ (fulerene)³ respectiv cu nanoparticule de aur⁴ precum și electrozi din pasta de carbune modificați cu nanoparticule de aur⁵.

Electrozii pe baza de carbune folosiți în detecția atenololului și prezentați în literatură au anumite **dezavantaje** precum: electrozii de pasta de carbune modificați cu nanoparticule de aur⁵ au limita de detecție scăzută ($7,3 \times 10^{-8} \text{ M}$) dar în acest caz nanoparticulele de aur nu sunt legate covalent de substratul de carbune și ca urmare acestea pot să iasă din pasta de carbune micșorându-se astfel efectul electrocatalitic; electrozii din carbune sticlos nemodificați² folosiți la detecția atenololului sunt utilizați în special în studiul proceselor de electrod.

Electrodul de glassy carbon modificat cu nanoparticule de aur realizat conform invenției are următoarele **avantaje**: limita de determinare scăzută ($3,9 \times 10^{-7} \text{ M}$); tehnologie de realizare simplă; consum de reactivi și materiale scăzut; parametri funcționali comparabili cu cei din literatură; problema economică pe care o rezolvă invenția este realizarea în țară a senzorului la prețuri de cost mai mici.

Se da în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură și cu figurile 1 și 2 care reprezintă schema de realizare a electrodului modificat, imaginea TEM a nanoparticulelor de aur, imaginea AFM a suprafeței modificate a electrodului de carbune sticlos, înregistrarea maximului de oxidare a atenololului și funcția de calibrare a electrodului modificat.

Procedeu de realizare a electrodului modificat este următorul: pe suprafața electrodului din carbune sticlos, după slefuire cu alumina și ultrasonare cu etanol și apă deionizată, se electropolimerizează prin voltametrie ciclică acidul glutamic, obținându-se un strat compact de acid poliglutaric (15 cicluri în soluție de 0,02 M acid glutamic; electrolitul



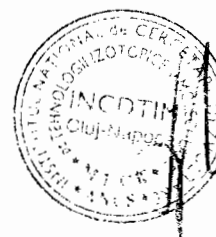
suport a fost 0.2 M tampon fosfat pH 7). Grupările carboxil ale acidului poliglutamic se activează prin imersare într-o soluție de 10 mM 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC), timp de 20 minute. Apoi, electrodul se imersează într-o soluție de 10 mM N-hidroxisuccinimida (NHS), timp de 20 minute. La suprafața acidului poliglutamic se leagă molecule de L-cisteina (din soluție de 0.1 M cisteina) folosind reacția (EDC/NHS)⁶. Grupările -SH de la suprafața electrodului se leagă cu nanoparticule de aur având diametrul de aproximativ 40 nm, care în prealabil au fost obținute prin reducerea HAuCl₄ cu citrat de sodiu⁷. În ultimii ani se folosesc tot mai intens nanoparticulele de aur la obținerea diferitelor tipuri de senzori⁸⁻¹³.

Electrodul astfel obținut prezintă următorii parametri funcționali: domeniul de măsură (M) 10^{-6} - 10^{-3} , limita de detecție de 3.9×10^{-7} M, o bună sensibilitate (panta) 5.09×10^{-4} (mA/decada) și reproductibilitate (figura 2).



REVEDICARI

1. Procedeu de realizare a unui electrod de carbune sticlos selectiv la atenolol, modificat cu un ansamblu nanostructurat pe baza de nanoparticule de aur si L-cisteina, caracterizat prin aceea ca are baza din carbune sticlos la care se ataseaza un ansamblu nanostructurat pe baza de nanoparticule de aur si L-cisteina prin intermediul unui linker (acidul poliglutamic) care functioneaza intr-un domeniu larg de concentratii (10^{-6} - 10^{-3} M) avand limita de detectie de 3.9×10^{-7} M, cu o buna sensibilitate (panta) 5.09×10^{-4} (mA/decada) si reproductibilitate.



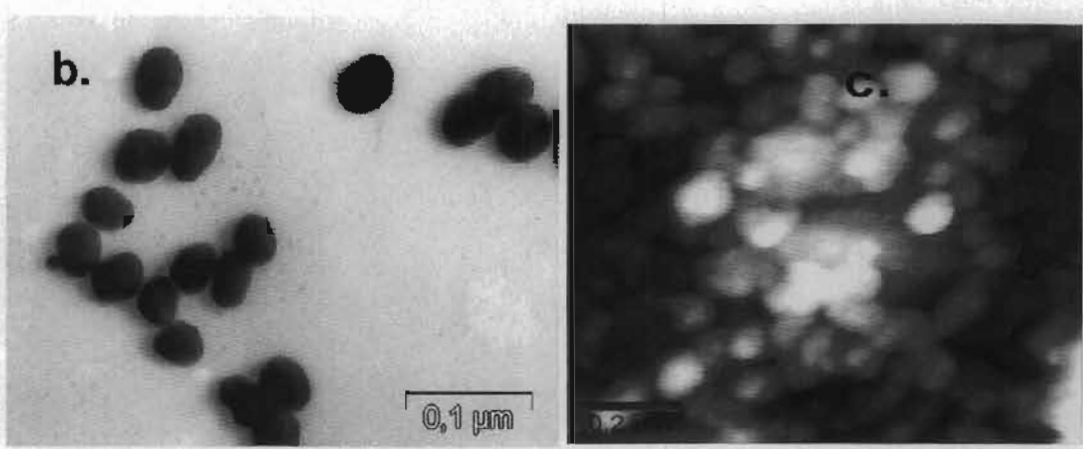
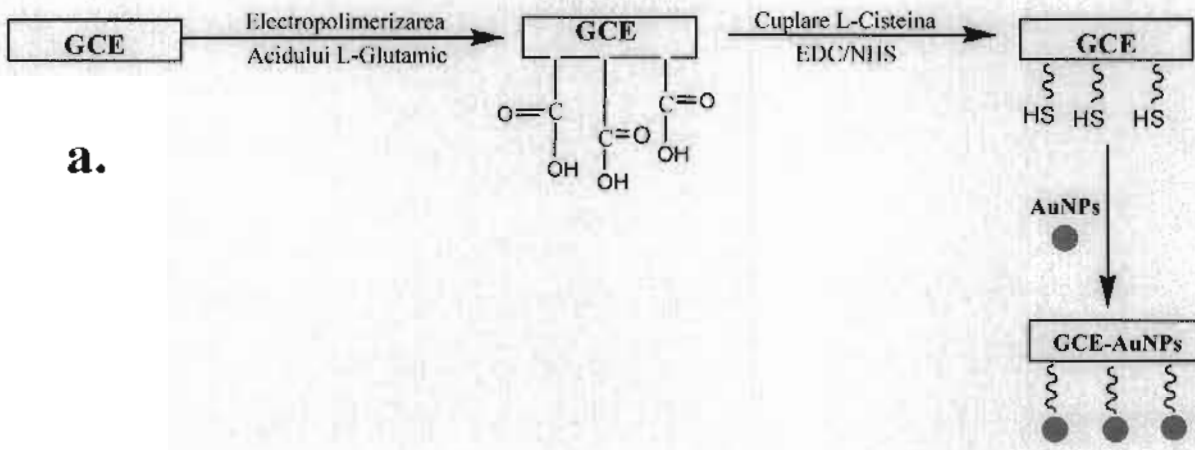


Figura 1. (a) Reprezentarea schematica a procesului de modificare a electrodului de carbune sticlos; (b) Imaginea TEM a nanoparticulelor de aur obtinute prin reducerea H₂AuCl₄ cu citrat de sodiu; (c) Imaginea AFM a suprafetei electrodului de carbune sticlos modificata cu nanoparticule de aur.



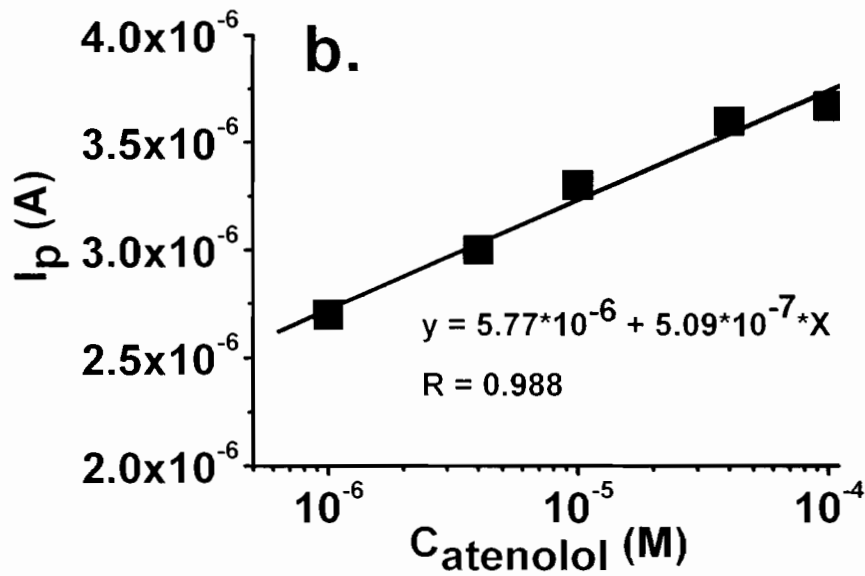
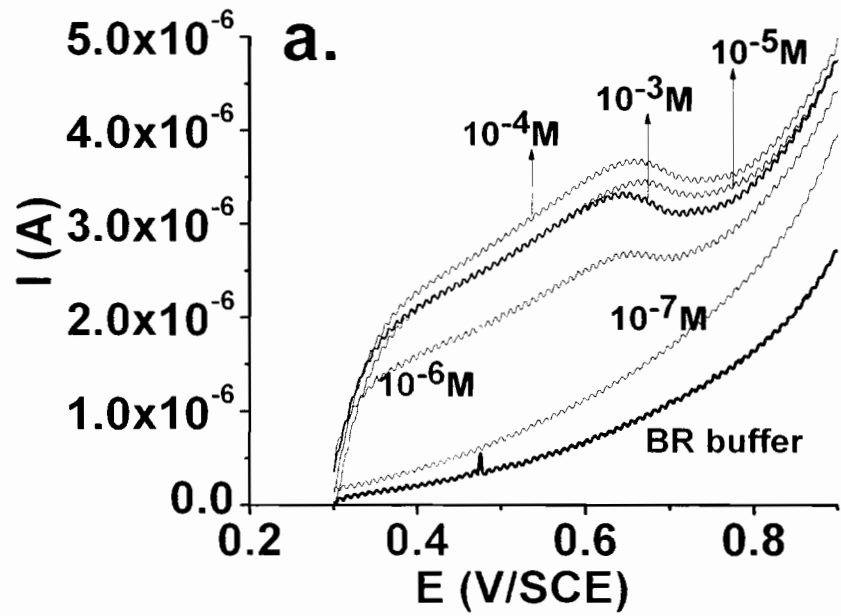


Figura 2. Voltamograme ciclice inregistrate la diferite concentratii de atenolol (10^{-6} - 10^{-3} M) cu electrodul de carbune sticlos modificat cu nanoparticule de aur (a); functia de calibrare obtinuta cu electrodul de carbune sticlos modificat cu nanoparticule de aur (b).

