



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00694**

(22) Data de depozit: **02/10/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2018** BOPI nr. **5/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2014 BOPI nr. **4/2014**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE AGRICOLE
ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ "ION IONESCU
DE LA BRAD" DIN IAȘI,**
*ALEEA MIHAIL SADOVEANU NR.3, IAȘI,
IS, RO*

(72) Inventatori:
• **ȚENU IOAN,** *ALEEA MIHAIL SADOVEANU
NR.18 A, IAȘI, IS, RO;*

• **VÂNTU VASILE,**
*BD.ȘTEFAN CEL MARE ȘI SFÂNT NR.10,
BL.B 1, SC.A, ET.4, AP.11, IAȘI, IS, RO;*
• **GUTT ANDREI,** *STR.VICTORIEI
NR.185 BIS, SAT SFÂNTU ILIE, SV, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**WO 9828616 A1; US 4050995; US 3886057;
RO 81842; RO 100601**

(54) **APARAT ȘI PROCEDEU PENTRU DETERMINAREA APEI**

Examinator: fizician **RADU ROBERT**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat,
la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în
termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de
acordare a acesteia

RO 129399 B1

1 Invenția se referă un procedeu și la un aparat automat pentru determinarea apei
existente în materiale lichide, pulverulente, sau solide.

3 În vederea determinării masei apei absolute existente în materiale lichide,
pulverulente, sau solide poroase, la ora actuală, sunt folosite două procedee cu
5 echipamentele aferente:

7 Proceul gravimetric, folosit la probe pulverulente sau solide, care costă în cântărirea
unei mici cantități de material cu o balanța de precizie, urmată de încălzirea materialului
într-o etuvă pentru a produce evaporarea apei și urmată din nou de cântărire. Diferența de
9 masă dintre cele două cântăriri, raportată la masa inițială și înmulțită cu 100, dă procentul
de apă din probă. Dezavantajul major al acestui procedeu îl reprezintă faptul că prin el se
11 determină procentul "absolut" de apă, adică suma cantităților celor trei forme posibile de
existență ale acesteia: apă liberă nelegată, apă capilară și apă legată fizico-chimic de
13 material. În afară de acest dezavantaj, acest tip de determinare conține și o eroare aleatoare
importantă, deoarece alături de apă se pot evapora și se evaporă și alți compuși volatili,
15 pierderea de masă datorată acestora fiind atribuită eronat apei.

17 Procedeul Karl Fischer, folosit la probe lichide și geluri. Acest procedeu este foarte
precis și este standardizat în majoritatea statelor pentru determinarea apei din produse
farmaceutice, alimentare și cosmetice. Procedeul Karl Fischer este unul titrimetric și se
19 bazează pe faptul că reacția dintre bioxid de sulf și iod poate avea loc numai în prezența apei
care se consumă stoechiometric cu iodul solvit în metanol și adăugat soluției de analizat prin
21 titrare. Atâta timp cât în soluție există apă (apa care se dorește a se determina), iodul
adăugat, de culoare galben-brun, este redus la iod incolor. După ce apa s-a consumat total
23 prin reacție, iodul dozat suplimentar prin titrare nu mai este redus și colorează imediat
soluția, ceea ce indică sfârșitul reacției. Determinarea apei se face pe cale volumetrică, luând
25 în calcul volumul de soluție alcoolică de iod dozată și stoechiometria reacțiilor. Dezavantajul
procedului îl reprezintă faptul că acesta necesită reactivi de înaltă puritate, personal
27 specializat, și nu poate determina decât cantitatea "absolută" de apă. De asemenea, probele
solide poroase sau pulverulente necesită un mod preparativ complicat pentru determinarea
29 apei.

31 Problema pe care o rezolvă invenția constă în determinarea cantității de apă din
probe lichide, pulverulente, sau solide poroase fără introducerea de reactivi în procesul de
determinare.

33 Procedeul conform invenției constă în evaporarea apei dintr-o cantitate precisă de
probă, condensarea vaporilor de apă urmată de electroliza apei condensate și de
35 determinarea cantității de apă pe cale coulometrică, luând în calcul curentul de electroliză
și timpul de electroliză.

37 Aparatul conform invenției este o structură termo-electronică formată dintr-un cuptor
de încălzire, cu diferite programe de încălzire, în care se introduce etanș proba analizată, un
39 sistem de antrenare a vaporilor de apă cu un gaz inert, un condensator termoelectric de tip
Peltier pentru condensarea vaporilor de apă rezultați din proba analizată, o celulă de
41 electroliză cu doi electrozi de platină pentru electroliza apei condensate, și o unitate
electronică pentru achiziția, prelucrarea și afișarea datelor.

43 Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

45 - se poate determina automat cantitatea de apă din probe lichide, pulverulente sau
solide;

47 - în cazul probelor pulverulente sau solide se poate determina distinct cantitatea de
apă liberă, cantitatea de apă capilară și cantitatea de apă legată fizico-chimic de materialul
de bază;

RO 129399 B1

- precizia de determinare este ridicată, deoarece în calcul intră numai apa evaporată, nu și celelalte componente volatile care se evaporă din materialul analizat;	1
- procedeul și aparatul aferent nu necesită reactivi chimici, ceea ce duce la economii și la protecția mediului;	3
- determinarea apei este extrem de simplă și nu necesită personal cu înaltă calificare.	5
Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...3, care reprezintă:	7
- fig. 1, schema de principiu a aparatului pentru determinarea apei din probe pulverulente sau solide;	9
- fig. 2, ciclograma de încălzire la determinarea apei libere;	
- fig. 3, coulograma la determinarea apei libere.	11
Aparatul conform invenției este format dintr-o unitate de evaporare a apei, o unitate Peltier de condensare a vaporilor de apă, o celulă de electroliză și o unitate electronică.	13
Unitatea de evaporare a apei se compune la rândul ei dintr-un cuptor 1 încălzit cu un rezistor 2 electric, în care se introduce o nacelă 3 din ceramică cu materialul 4 pentru analiză, un capac 5 de închidere etanșă, un termocuplu 6 de control al temperaturii și un electroventil 7 pentru admisia automată a heliului care antrenează vaporii de apă rezultați din evaporare.	15
Unitatea Peltier de condensare a vaporilor de apă este o incintă 8 verticală cu două elemente 9 și 10 Peltier plane. Celula de electroliză este un corp 11 cav, detașabil prin împingere pe orizontală de incinta 8 verticală, realizată din material polimeric de înaltă densitate, pe fundul căreia se găsesc lipiți doi electrozi 12 și 13 din platină, ce mulează curbura cavității, alimentați prin intermediul unui conector 14 și a unui cablu 15 electric. Corpul cav 11 , respectiv incinta 8 verticală, dispun de două orificii O_1 și O_2 , ce permit eliminarea în atmosferă a hidrogenului și a oxigenului rezultate din electroliza apei 16 de condensare a vaporilor, precum și a heliului de antrenare. Unitatea 17 electronică gestionează toate operațiile procesului de analiză, inclusiv determinarea umidității totale, controlată în scop de verificare a bilanțului de masă cu o balanță 18 analitică electronică.	17
Modul de lucru cu aparatul conform invenției este următorul:	19
- se cântărește pe balanța 18 analitică electronică, conectată pentru transfer de date direct la unitatea 17 electronică, o cantitate bine stabilită (circa 10...15 g) din materialul 4 pentru analiză și se introduce în nacela 3 din ceramică care, la rândul ei, se introduce în cuptorul 1 de evaporare, după care acesta se închide prin infiletarea strânsă a capacului 5 de etanșare;	21
- se programează din unitatea 17 electronică regimul de încălzire. Astfel, dacă se urmărește numai determinarea apei libere din materialul 4 analizat, ciclul de încălzire are o singură rampă de încălzire, un timp de menținere ca în fig. 2. Dacă se urmărește determinarea tuturor formelor de apă existente sau bănuite a exista în proba analizată, respectiv: apă liberă, apă absorbită în capilare (în cazul probelor solide ce prezintă capilaritate) sau apă legată fizico-chimic, ciclul de încălzire are trei rampe și trei timpi de menținere constantă a temperaturii;	23
- se pornește analiza apei din unitatea 17 electronică. Această operație provoacă automat inițierea regimului de încălzire programat, deschiderea electroventilului 7 pentru heliul de antrenare cu un debit prestabilit de circa 150 ml/min și presiunea de circa 0,2 bar;	25
- la atingerea temperaturii de evaporare, apa liberă din probă începe să se evapore, iar vaporii antrenați atât de suprapresiunea proprie, cât și de presiunea gazului inert purtător (heliu sau argon), ajung în condensatorul Peltier, unde vaporii de apă condensează și formează picături de apă care cad pe electrozii de platină din fundul cuvei de electroliză.	27

RO 129399 B1

1 Este suficientă prezența unei singure picături de apă între cei doi electrozi pentru a iniția
procesul de electroliză. Pe tot timpul procesului, temperatura este menținută constantă prin
3 intermediul unui termostat electronic, până când s-a electrolizat toată cantitatea de apă
evaporată și condensată;

5 - în urma electrolizei apei rezultate din evaporare rezultă o coulomgramă, ca în fig. 3,
cantitatea m de apă din proba 4 de material analizat fiind stabilită pe baza integrării legii lui
7 Faraday:

$$9 \quad m = K \int_{t_a}^{t_b} I \cdot dt \quad (1)$$

11 unde: I - curentul de electroliză; K - constanta electrochimică; T - timpul de electroliză; t_a -
13 timpul la care se inițiază ciclul de electroliză a unui anumit tip de apă; t_b - timpul la care se
finalizează ciclul de electroliză a unui anumit tip de apă din probă.

15 Declanșarea integrării, respectiv oprirea integrării, se realizează în punctele de minim
 t_1 t_3 , t_4 t_6 , t_7 t_9 , determinate din intersecția liniei de bază (stabilită prin soft pe baza valorii
17 zgomotului de fond și începutul creșterii valorii curentului de electroliză, cel din urmă fiind
stabil din valoarea derivatei a I -a a intensității curentului de electroliză în funcție de timp) cu
19 baza peak-urilor celor trei forme sub care poate exista apa în probă, iar corespunzător
rezultă masa apei libere din probă ca fiind:

$$21 \quad m = K \int_{t_1}^{t_3} I_1 \cdot dt \quad (2)$$

23 a apei capilare:

$$25 \quad m = K \int_{t_4}^{t_6} I_2 \cdot dt \quad (3)$$

27 și a apei legată fizico-chimic:

$$29 \quad m = K \int_{t_7}^{t_9} I_3 \cdot dt \quad (4)$$

33 Trebuie menționat că masa m a apei determinate din materialul 4 analizat reprezintă
o valoare absolută și nu una relativă. Pentru verificarea periodică a corectitudinii funcționării
35 aparatului, se poate realiza bilanțul total de masă a apei. În acest scop, după efectuarea
analizei apei conform invenției, nacela 3 din ceramică se cântărește după răcire pe balanța
37 8 analitică electronică, unitatea 17 electronică calculând automat atât cantitatea absolută de
masă de apă pierdută prin evaporare, cât și compoziția procentuală a apei din materialul 4
39 analizat. Tot pentru asigurarea unei înalte reproductibilități a datelor, după un anumit număr
de determinări (peste 100), se extrage celula de electroliză de pe incinta 8 verticală și se
41 toarnă o soluție de 10% acid clorhidric în cupa acesteia, în așa fel încât electrozii de platină
12 și 13 să fie complet acoperiți. După această operație, celula de electroliză se clătește de
43 minimum 2 ori cu apă bidistilată, se usucă, după care se montează prin împingere pe
ghidajul ei de pe incinta 8 verticală.

RO 129399 B1

Revendicări

1. Aparat pentru determinarea apei din soluții lichide, pulverulente sau materiale solide, **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-o structură termo-electronică automată, formată dintr-o unitate de evaporare a apei, o unitate Peltier de condensare a vaporilor de apă, o celulă de electroliză și o unitate electronică, în care unitatea de evaporare a apei se compune, la rândul ei, dintr-un cuptor (1) încălzit cu un rezistor (2) electric, o nacelă (3) din ceramică cu materialul (4) pentru analiză, un capac (5) de închidere etanșă a cuptorului, un termocuplu (6) pentru controlul temperaturii și un electroventil (7) pentru admisia automată a heliului care antrenează vaporii de apă rezultați din evaporare, unitatea de condensare este o incintă (8) verticală cu două elemente (9, 10) Peltier plane, iar celula de electroliză este realizată sub forma unui corp (11) polimeric cav și dispune de doi electrozi (12 și 13) din platină, două orificii (O_1 și O_2) ce permit eliminarea în atmosferă a heliului de antrenare a vaporilor de apă, precum și a hidrogenului și a oxigenului rezultat din electroliza apei (16) de condensare, toate operațiile procesului de analiză fiind gestionate și controlate cu ajutorul unei unități (17) electronice. 3 5 7 9 11 13 15
2. Procedeu pentru determinarea apei din soluții lichide, pulverulente sau materiale solide, folosind aparatul de la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde următoarele etape: 17 19
- evaporarea apei dintr-o cantitate precisă de probă cu ajutorul unei unități de evaporare (1, 2, 3, 4); 21
 - condensarea vaporilor de apă rezultați, folosind o unitate Peltier (8, 9, 10);
 - electroliza apei condensate într-o celulă de electroliză (11, 12, 13); 23
 - determinarea cantității de apă pe cale electrochimică coulometrică, luându-se în calcul curentul de electroliză și timpul de electroliză, pe baza legii lui Faraday. 25

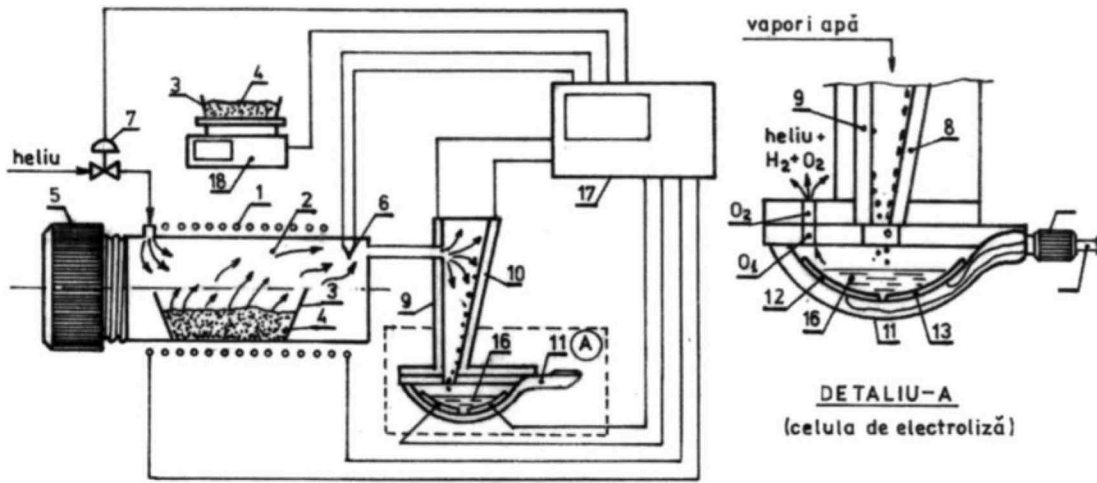


Fig. 1

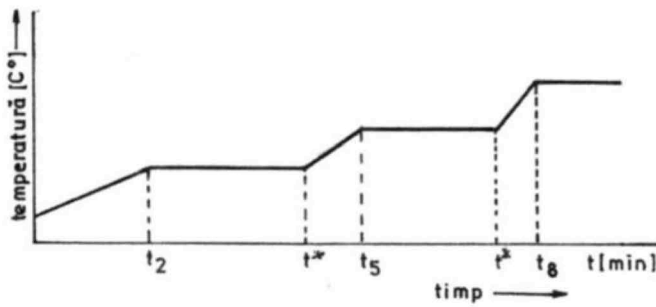


Fig. 2

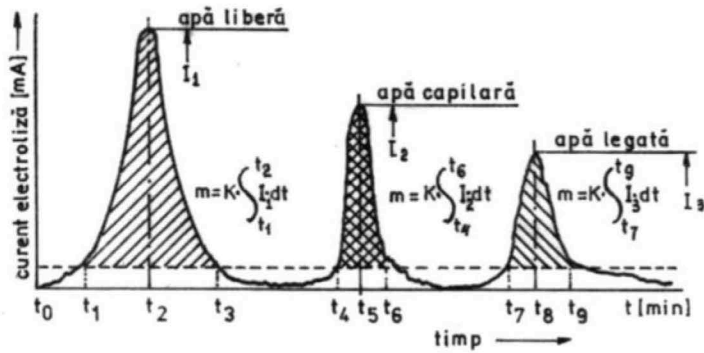


Fig. 3

