



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00694

(22) Data de depozit: 02.10.2012

(41) Data publicării cererii:  
30.04.2014 BOPI nr. 4/2014

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE AGRICOLE  
ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ "ION IONESCU  
DE LA BRAD" IAȘI,  
ALEEA MIHAI SADOVEANU NR. 3, IAȘI, IS,  
RO

(72) Inventatori:  
• ȚENU IOAN, ALEEA MIHAI SADOVEANU  
NR. 18A, IAȘI, IS, RO;  
• VÎNTU VASILE,  
BD. ȘTEFAN CEL MARE ȘI SFÂNT NR. 10,  
BL. B1, SC. A, ET. 4, AP. 11, IAȘI, IS, RO;  
• GUTT ANDREI, STR. VICTORIEI  
NR. 185 BIS, SAT SFÂNTU ILIE, SV, RO

(54) PROCEDEU ȘI APARAT PENTRU DETERMINAREA APEI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și la un aparat automat pentru determinarea apei existente în materiale lichide, pulverulente, sau în materiale solide. Procedeu conform invenției se bazează pe evaporarea apei dintr-o cantitate precisă de probă, condensarea vaporilor de apă rezultați și electroliza apei condensate, determinarea cantității de apă efectuată pe cale electrochimică coulombmetrică, luându-se în calcul curentul de electroliză și timpul de electroliză. Aparatul conform invenției este o structură termoelectronică 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; unitatea de evaporare a apei se compune dintr-un cuptor (1) încălzit cu un rezistor (2) electric, o nacelă (3) din ceramică, cu un material (4) pentru analiză, un capac (5) de închidere etanșă, un termocuplu (6) de control a temperaturii și un electroventil; unitatea Peltier de condensare a vaporilor de apă 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, 13) din platină, două orificii

(O<sub>1</sub> și O<sub>2</sub>) 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 sunt gestionate și controlate cu ajutorul unei unități (17) electronice.

Revendicări: 2  
Figuri: 2

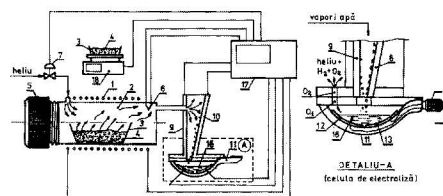
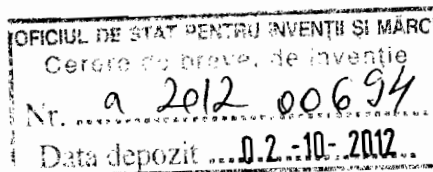


Fig. 1

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).





## PROCEDEU ȘI APARAT PENTRU DETERMINAREA APEI

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

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

- procedeul gravimetric, folosit la probe pulverulente sau solide, care costă în cîntărirea 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 cîntărire. Diferența de masă între cele două cîntăriri 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 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 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, pierderea de masă datorată acestora fiind atribuită eronat ca fiind apă.

- 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 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 titrare. Atîta timp cît 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 prin reacție iodul dozat suplimentar prin titrare nu mai este redus și colorează imediat soluția ceea ce indică sfîrșitul reacției. Determinarea apei se face pe cale volumetrică luînd în calcul volumul de soluție alcoolică de iod dozată și stoechiometria reacțiilor. Dezavantajul procedurii îl reprezintă faptul că acesta necesită reactivi de înaltă puritate, personal specializat și nu poate determina decît cantitatea "absolută" de apă. De asemenea, probele solide poroase sau pulverulente necesită un mod preparativ complicat pentru determinarea apei.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în conceperea unui procedeu și a unui aparat aferent care permit determinarea cantității de apă din probe lichide, pulverulente sau probe solide poroase, astfel:

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

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 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 electroliză cu doi electrozi de platină pentru electroliza apei condensate și o unitate electronică pentru achiziția prelucrarea și afișarea datelor.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- se poate determina automat cantitatea de apă din probe lichide, pulverulente sau solide
- 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
- precizia de determinare este ridicată deoarece în calcul intra numai apa evaporată nu și celelalte componente volatile care se evaporă din materialul analizat
- procedeul și aparatul aferent nu necesită reactivi chimici ceea ce duce la economii și la protecția mediului
- determinarea apei este extrem de simplă și nu necesită personal cu înaltă calificare.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătura cu figura 1, figura 2 și figura 3 care reprezintă:

Fig.1. Schema de principiu a aparatului pentru determinarea apei din probe pulverulente sau solide

Fig. 2. Ciclograma de încălzire la determinarea apei libere

Fig. 3. Coulomgrama la determinarea apei libere

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. 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 a temperaturii și un electroventil **7** pentru admisia automată a heliului care antrenează vaporii de apă rezultați din evaporare. 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<sub>1</sub>** și **O<sub>2</sub>** 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.

Modul de lucru cu aparatul conform invenției este următorul:

- se cântărește pe balanța **18** analitică electronică, conectată pentru transfer de date direct la unitatea **17** electronică, o cantitate bine stabilită (cca 10-15g) 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.

- 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 figura 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 a apei legate fizico-chimic, ciclul de încălzire are trei rampe și trei timpuri de menținere constantă a temperaturii.

- se pornește din unitatea **17** electronică analiza apei. Această operație provoacă automat inițierea regimului de încălzire programat, deschiderea electroventilului **7**

pentru heliul de antrenare cu un debit prestabilit de cca 150 ml/min și presiunea de cca 0,2 bar.

- 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. 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 intermediul unui termostat electronic până când s-a electrolizat toată cantitatea de apă evaporată și condensată.

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

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

unde:  $I$  - curentul de electroliză;  $K$  - constanta electrochimică;  $T$  - timpul de electroliză;  $t_a$  - 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.

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 zgomotului de fond și începutul creșterii valorii curentului de electroliză, cel din urmă fiind stabilit din valoarea derivatei a  $I$ -a a intensității curentului de electroliză în funcție de timp) cu baza peak-urilor celor trei forme sub care poate exista apa în probă, corespunzător rezultă masa apei libere din probă ca fiind:

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

a apei capilare:

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

și a apei legată fizico-chimic:

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

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 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 **8** analitică electronică, unitatea **17** electronică calculând automat atât cantitatea absolută de masa de apă pierdută prin evaporare cât și compoziția procentuală a apei din materialul **4** 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 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 minimum 2 ori cu apă bidistilată, se usucă, după care se montează prin împingere pe ghidajul ei de pe incinta **8** verticală.

## REVEDICĂRI

1. Invenția Procedeu și aparat pentru determinarea apei caracterizat prin aceea că procedeul se bazează pe evaporarea apei dintr-o cantitate precisă de probă, condensarea vaporilor de apă rezultați și electroliza apei condensate, determinarea cantității de apă fiind efectuată pe cale electrochimică coulometrică luându-se în calcul curentul de electroliză și timpul de electroliză.

2. Invenția procedeu și aparat pentru determinarea apei caracterizat prin aceea că aparatul conform invenției este o structură termo-electronică automată 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, 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 analiza, un capac (5) de închidere etanșă, un termocuplu (6) și un electroventil, unitatea de condensare este o incintă (8) verticală cu două elemente (9) și (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 ( $O_2$ ) 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 sunt gestionate și controlate cu ajutorul unei unități și (17) electronice.

DESENE

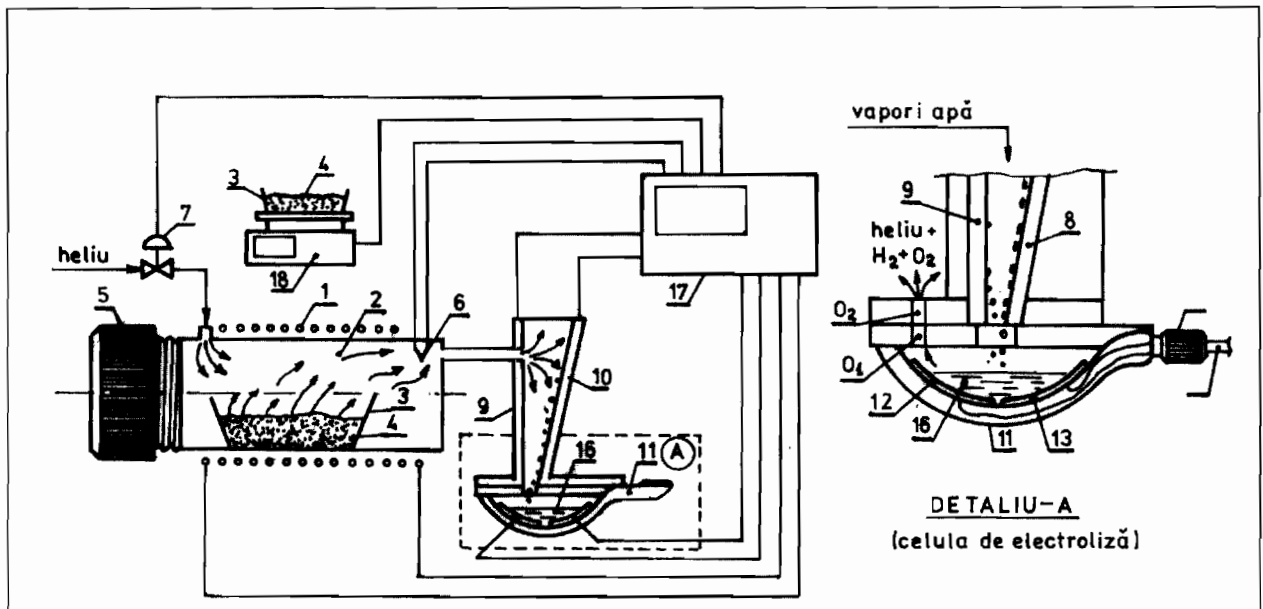


FIG.1

