

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00464

(22) Data de depozit: 29/07/2022

(41) Data publicării cererii:
29/11/2022 BOPI nr. 11/2022

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ECOLOGIE INDUSTRIALĂ,
STR. DRUMUL PODU DĂMBOVIȚEI
NR. 71-73, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• BUICĂ GEORGE-OCTAVIAN,
BD.ION MIHALACHE NR.185, AP.4,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• VASILE GABRIELA-GEANINA,
STR.OITUZ NR.71, BL.1, ET.3, A.20,
POPEȘTI-LEORDENI, IF, RO;
• DINU CRISTINA, STR.LAMOTEȘTI NR.3-5,
BL.62, SC.4, ET.4, AP.135, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ȚENEA ANDA- GABRIELA,
STR.MIHAI DRUMEȘ NR.11A, BALȘ, OT,
RO

(54) ELECTROD DE CARBON SERIGRAFIAT MODIFICAT CU
FILME POLIMERICE ȘI PROCEDURĂ ELECTROCHIMICĂ
PENTRU DETERMINAREA ÎN TEREN A CONCENTRAȚIEI
IONILOR DE MERCUR DIN APĂ UZATĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de obținere a unui electrod serigrafat modificat cu filme polimerice și la un procedeu electrochimic de determinare în teren a concentrației ionilor de Hg din apa uzată. Metoda conform invenției constă în modificarea electrodului serigrafat cu filme polimerice de acid 2,2'-{Etan-1,2-diilbis[(2-(azulen-2-ilamino)-2-oxoetil)]} diacetic de "L" (6), obținut prin electroliză la potențial controlat +1V, folosind o sarcină electrică de 1 mC, într-o soluție de 1,5 mL de 1,5 mM "L" dizolvat în 0,1 M electrolit suport format din acetonitril și perclorat de tetrabutil amoniu și 2 - echivalenți molari de acid azotic (5). Procedeu conform invenției are următoarele etape:

1) obținerea electrodului (6) de carbon serigrafat modificat cu filme polimerice de "L",

2) pregătirea electrodului (6) de carbon serigrafat modificat cu filme polimerice de "L" pentru obținerea unui zgomot de fond scăzut prin voltametria ciclică și voltametria în puls diferențial în aceeași celulă (7) electrochimică în soluție tampon de acetat 0,1 M la pH = 3,

3) procedeul de determinare electrochimică prin care electrodul (8) serigrafat modificat cu filme polimerice de "L" complexează ionii de Hg²⁺ din soluția tampon acetat 0,05 M la pH = 3 aflată în celula (11) electrochimică, formând electrodul (12) de carbon

modificat cu filme polimerice de "L" cu ioni de Hg²⁺ complexați, urmată de spălarea cu apă ultrapură pentru îndepărtarea ionilor de Hg²⁺ necomplexați de pe electrodul (12) cu obținerea electrodului (13) și ultima etapă (4) procedura de voltametrie în puls diferențial în soluție tampon acetat 0,1 M la pH = 3 în celula (14) electrochimică și înregistrarea semnalului generat de un potențostat (2) portabil pe un laptop (1) pe care este instalat un software, în sine cunoscut, cu care operează potențostatul (2) portabil.

Revendicări: 2
Figuri: 3

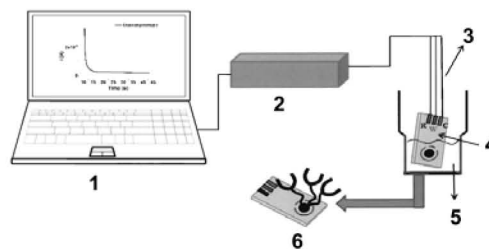
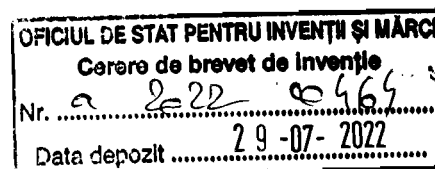


Fig. 1





1

ELECTROD DE CARBON SERIGRAFIAT MODIFICAT CU FILME POLIMERICE ȘI
PROCEDURĂ ELECTROCHIMICĂ PENTRU DETERMINAREA ÎN TEREN A
CONCENTRAȚIEI IONILOR DE MERCUR DIN APĂ UZATĂ

Invenția se referă la obținerea unui electrod de carbon serigrafiat ECS modificat cu filme polimerice de acid 2,2'-(Etan-1,2-diilbis((2-(azulen-2-ilamino)-2-oxoetil)azanediil))diacetic "L" și la o procedură electrochimică pentru determinarea în teren a concentrației ionilor de mercur Hg^{2+} din probe de apă uzată utilizând un potențostat portabil și electrozi obținuți. Procedura de sinteza a ligandului L este în sine cunoscută, fiind descrisă în: George-Octavian Buica, Ioana-Georgiana Lazar, Liviu Birzan, Cecilia Lete, Mariana Prodana, Marius Enachescu, Victorita Tecuceanu, Andrei Bogdan Stoian, Eleonora Mihaela Ungureanu, Azuleneethylenediaminetetraacetic acid: a versatile molecule for colorimetric and electrochemical sensors for metal ions, *Electrochimica Acta*, vol. 263, 2018, pag. 382–390, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.059>.

Este cunoscut faptul că ionii de Hg^{2+} sunt volatili și în condițiile în care transportul probelor de apă uzată recoltate se realizează în condiții neadecvate sau probele nu sunt conservate / conservate necorespunzător, se vor obține rezultate eronate datorită unor randamente de recuperare scăzute.

Dezavantajele procedurilor actuale de determinare a ionilor de Hg^{2+} constau în faptul că necesită echipamente de laborator costisitoare, care folosesc metode standardizate complexe și personal calificat pentru obținerea unor rezultate precise și exacte. Pentru determinarea concentrației ionilor de Hg^{2+} se utilizează tehnici analitice precum spectrometria de absorbție atomică cu vapori reci AAS-CV, spectrometria de absorbție atomică cu generare de hidură AAS-GH, spectrometria de fluorescență atomică AFS.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor electrozi de carbon serigrafiați modificați cu filme polimerice de "L" pe electrodul de lucru din carbon și utilizarea acestora în cadrul unei proceduri electrochimice aplicate în teren pentru controlul ionilor de Hg^{2+} din probe de apă uzată cu ajutorul unui potențostat portabil, procedură aplicabilă atât în teren cât și în laborator.

Avantajul acestei proceduri este acela că permite determinarea concentrației de Hg^{2+} direct la sursa de poluare utilizând o metodă cu o complexitate scăzută și un echipament accesibil

ca preț pentru orice laborator de încercare al unui operator industrial sau al unui organism de control / monitorizare, eliminând dezavantajele prezentate anterior.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a electrozilor de carbon serigrafiați modificați cu filme polimerice de "L" și de utilizare a acestora în cadrul procedurii de determinare a concentrației ionilor Hg^{2+} în apă uzată, în legătură cu fig. 1...3 care reprezintă:

- fig. 1, schemă de principiu pentru realizarea electrozilor de carbon serigrafiați modificați cu filme polimerice de "L";
- fig. 2, schemă de principiu privind pregătirea ECS-poliL prin voltametrie ciclică și voltametrie puls diferențială în vederea aplicării procedurii de determinare a ionilor de Hg^{2+} din apă uzată;
- fig. 3, schemă de principiu pentru realizarea procedurii de determinare a ionilor de Hg^{2+} din apă uzată.

Obținerea electrozilor de carbon serigrafiați modificați cu filme polimerice de "L" 6 se realizează prin imersarea electrodului de carbon serigrafiat 4, având în componență un electrod de referință R, un electrod de lucru W, și un electrod auxiliar C, într-o celulă electrochimică 5, conținând 1,5 mL soluție cu 1,5 mM "L" dizolvat în 0.1M electrolit suport format din perclorat de tetrabutil amoniu și acetonitril puritate electronică 99.999% și 2-echivalenți molari de acid azotic 65%, amestecul fiind supus electrolizei la un potential controlat de +1V, folosind o sarcină electrică de 1 mC, condiții realizate prin intermediul potențiostatului portabil 2, conectat pe de o parte cu un laptop 1 pe care este preinstalat un software în sine cunoscut și pe de altă parte cu trei contacte electrice 3 puse în legătură cu electrodul serigrafiat 4. La finalizarea procesului de polimerizare care durează între 30 și 60 secunde, electrozii obținuți sunt spălați cu acetonitril pentru a îndepărta urmele de monomer "L", în final având o stabilitate în timp testată la o concentrație de 20 ppb Hg^{2+} de cel puțin o lună, electrozii obținuți fiind de unică folosință.

Conform invenției, înainte de aplicarea propriu-zisă a procedurii de determinare a concentrației ionilor Hg^{2+} din probe de apă uzată cu ajutorul electrozilor de carbon serigrafiați modificați cu filme polimerice de "L" aceștia sunt supuși într-o primă etapă unei pregătiri care are drept scop distrugerea electroactivității filmului polimeric și măsurarea curentului de fond. Distrugerea electroactivității filmului polimeric se realizează prin voltametrie ciclică, după imersarea electrozilor de carbon serigrafiați modificați cu filme polimerice de "L" 6 într-o celulă electrochimică 7, care a fost alimentată cu 2 mL soluție de 0,1M tampon acetat, format din soluție 0,1M acid acetic glacial și 0,1M acetat de sodiu suprapur la pH=3. La finalizarea voltametriei

ciclice, măsurarea corecției de fond se face utilizând voltmetria în puls diferențial în aceeași soluție și celulă electrochimică 7. Condițiile de lucru privind parametrii legați de curent sunt stabiliți cu ajutorul software-ului preinstalat pe laptopul 1 prin intermediul potențostatului portabil 2 și anume voltmetria ciclică se realizează între -0.5V și +1.2V, 0.1 V/s, timp echilibrare 5s pentru un cicluri, în timp ce voltmetria în puls diferențial se realizează la un potențial de condiționare 0V, timp de condiționare 0s, timp de depunere 5s, potențial de depunere -1,3V, timp de echilibrare 5s, potențial de start -1,3V, potențial de încheiere 1V, pas potențial de 0,005V, potențial de puls 0,025V, timp de puls 0,05V, viteza de baleiaj 0,01 V/s.

Conform invenției, electrodul de carbon serigrafiat modificat cu filme polimerice de "L", pregătit prin distrugerea electroactivității filmului polimeric depus și măsurarea curentului de fond 8 se introduce în 20 mL soluție de complexare formată fie din soluție de acetat de mercur în tampon acetat 0,05M la pH=3 pentru trasarea curbei de etalonare, fie din probă de apă uzată în tampon acetat 0,05M la pH=3 pentru determinarea concentrației ionilor de Hg^{2+} din probă necunoscută, într-o celulă electrochimică 9, soluția fiind sub agitare continuă timp de 20 de minute cu ajutorul unui magnet de agitare 10 cu înveliș de teflon de dimensiuni 10mm × 3mm și a unui agitator magnetic 11 de 100 rotații pe minut. După 20 minute de reacție în celula electrochimică 9, electrodul cu ioni de Hg^{2+} complexați 12 este spălat cu apa ultrapură pentru a înlătura urmele de ioni de Hg^{2+} necomplexați, rezultând un electrod cu ioni de Hg^{2+} complexați 13, care este introdus în celula electrochimică 14 în care se află tampon acetat de 0.1M la pH = 3, acesta fiind cuplat prin intermediul a trei contacte electrice 3 la un potențostat portabil 2, care este conectat la un laptop 1 pe care se află un software în sine cunoscut ca sistem de înregistrare date de voltmetria în puls diferențial. Ionii de Hg^{2+} reținuți pe suprafața electrozilor complexați 13 se reduc la valența zero prin polarizarea electrozilor la -1.3V timp de 15 secunde, urmând reoxidarea acestora prin voltmetrie în puls diferențial având ca parametri potențial condiționare 0V, timp condiționare 0s, timp depunere 15s, potențial depunere -1,3V, timp echilibrare 5s, potențial start -1,3V, potențial încheiere 1V, pas potențial -0,005V, potențial puls 0,025V, timp puls 0,05V, viteza de baleiaj 0,01 V/s. Semnalul generat de potențostat este înregistrat și utilizat la trasarea curbei de etalonare în prima parte a procedurii și pentru determinarea concentrațiilor necunoscute de Hg^{2+} din apă uzată în teren în a doua parte a procedurii.



Procedura de determinare electrochimică descrisă mai sus a fost validată, obținându-se drept caracteristici de performanță domeniu de liniaritate între 20 ppb și 150 ppb, curbă de etalonare $y=0,0055x + 0,0791$, coeficient de determinare $R^2 = 0,995$, limită de detecție de 6 ppb, limită de cuantificare de 20 ppb, precizie de 14% pentru repetabilitate la concentrația de 50 ppb, reprezentând concentrația maxim admisă în apa uzată conform legislației în sine cunoscute, precizia intermediară de 18%, respectiv 25% pentru incertitudinea de măsurare. Studiile de robustețe care au testat influența parametrilor pH, timp de reacție și concentrația tamponului acetat în timpul reacției de complexare au indicat drept parametru sensibil timpul de reacție de 20 minute, timp care trebuie menținut același atât în procedura de validare a metodei cât și în cea de determinare a concentrației de Hg^{2+} din probe de apă uzată.

SM

REVENDICĂRI

1. Electrode de carbon serigrafiate modificate cu filme polimerice de acid 2,2'-(Etan-1,2-diilbis((2-(azulen-2-ilamino)-2-oxoetil) azanediil))diacetic de "L" (6), obținut prin electroliză la potențial controlat + 1V, folosind o sarcină electrică de 1 mC, într-o soluție de 1.5 mL de 1,5 mM L dizolvat în 0.1M electrolit suport format din acetonitril și perclorat de tetrabutil amoniu și 2-echivalenți molari de acid azotic (5).

2. Procedură de determinare electrochimică a concentrației ionilor de Hg^{2+} în teren utilizând un potențostat portabil (2) conectat la un laptop (1) și la un electrod de carbon serigrafiat modificat cu filme polimerice de acid 2,2'-(Etan-1,2-diilbis((2-(azulen-2-ilamino)-2-oxoetil)azanediil))diacetic "L", conform revendicării 1, realizată în patru etape, în prima etapă electrodul (6) se introduce într-o celulă electrochimică (7) într-o soluție 0,1 M tampon acetat la $pH=3$, realizându-se voltametrie ciclică între -0.5V și +1.2V, 0.1 V/s, timp echilibrare 5s, 1 număr de cicluri, urmată de o a doua etapă de voltametrie în puls diferențial în aceeași celulă (7) la potențial condiționare 0V, timp condiționare 0s, timp depunere 5s, potențial depunere -1,3V, timp echilibrare 5s, potențial start -1,3V, potențial încheiere 1V, pas potențial 0,005V, potențial puls 0,025V, timp puls 0,05V, viteza de baleiaj 0,01 V/s, în a treia etapă electrozii obținuți (8) fiind introduși într-o celulă electrochimică (9) în 20 mL soluție de complexare la $pH=3$ de 0,05M tampon acetat conținând ioni de Hg^{2+} timp de 20 minute sub agitare continuă cu ajutorul unui magnet de teflon (10) și a unui agitator magnetic (11), electrodul cu ioni de Hg^{2+} complexați rezultat (12) spălându-se cu apă ultrapură pentru îndepărtarea ionilor de Hg^{2+} necomplexați, urmată în a patra etapă de introducerea electrodului cu ioni de Hg^{2+} complexați curățat (13) în soluție tampon acetat 0.1M la $pH=3$ în celula electrochimică (14) în care se realizează reducerea la valența zero a ionilor de Hg^{2+} complexați prin polarizarea electrozilor la -1.3V timp de 15 secunde, urmând reoxidarea acestora prin voltametrie în puls diferențial având drept parametrii potențial condiționare 0V, timp condiționare 0s, timp depunere 15s, potențial depunere -1,3V, timp echilibrare 5s, potențial start -1,3V, potențial încheiere 1V, pas potențial -0,005V, potențial puls 0,025V, timp puls 0,05V, viteza de baleiaj 0,01 V/s, semnalul obținut fiind înregistrat prin intermediul unui potențostat portabil (2), conectat cu ajutorul a trei contacte electrice (3) la electrodul ECS-poliL cu ioni de Hg^{2+} complexați (13) și la un laptop (1) pe care este instalat un software în sine cunoscut care operează potențostatul portabil (2).

84

6/24

4

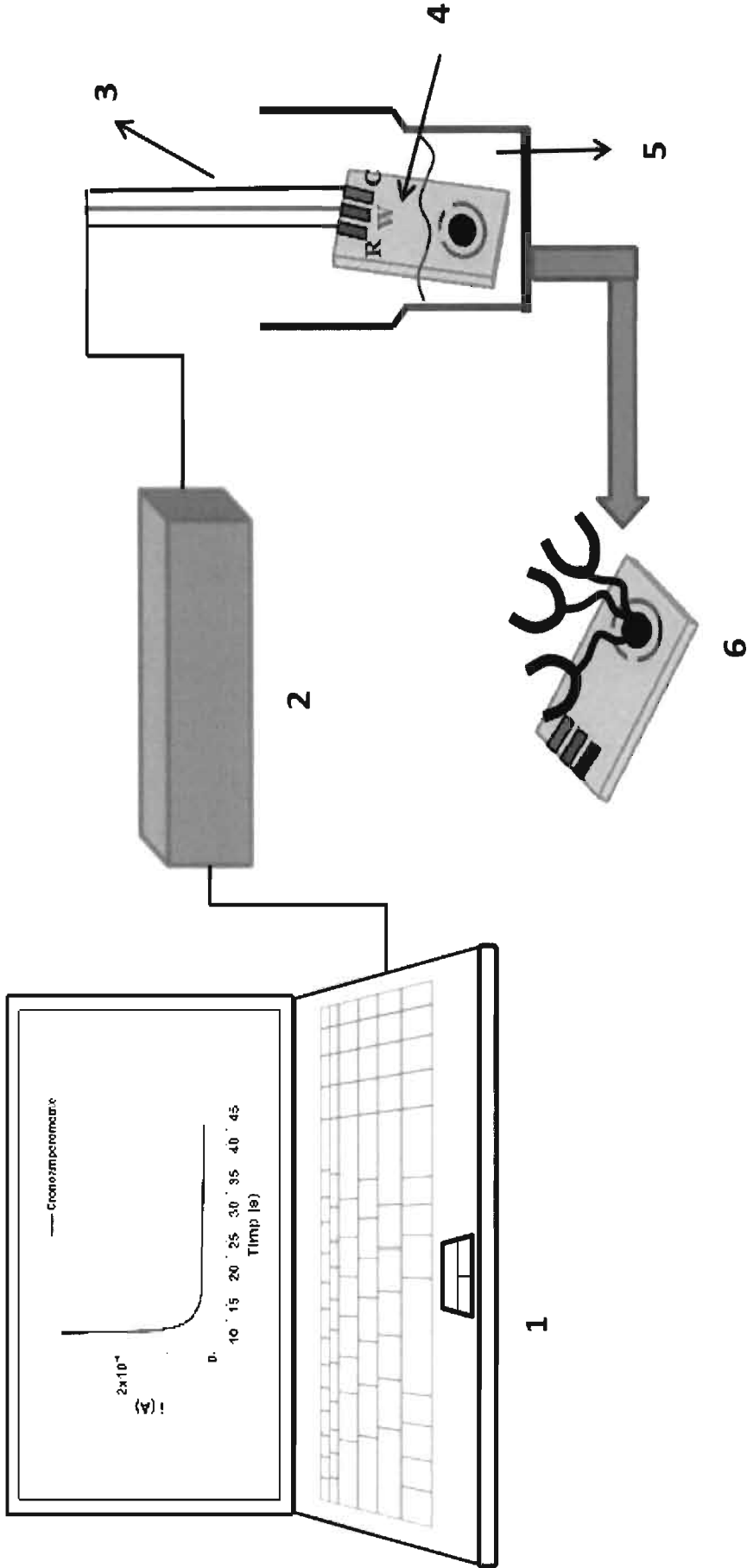


Figura 1

fig

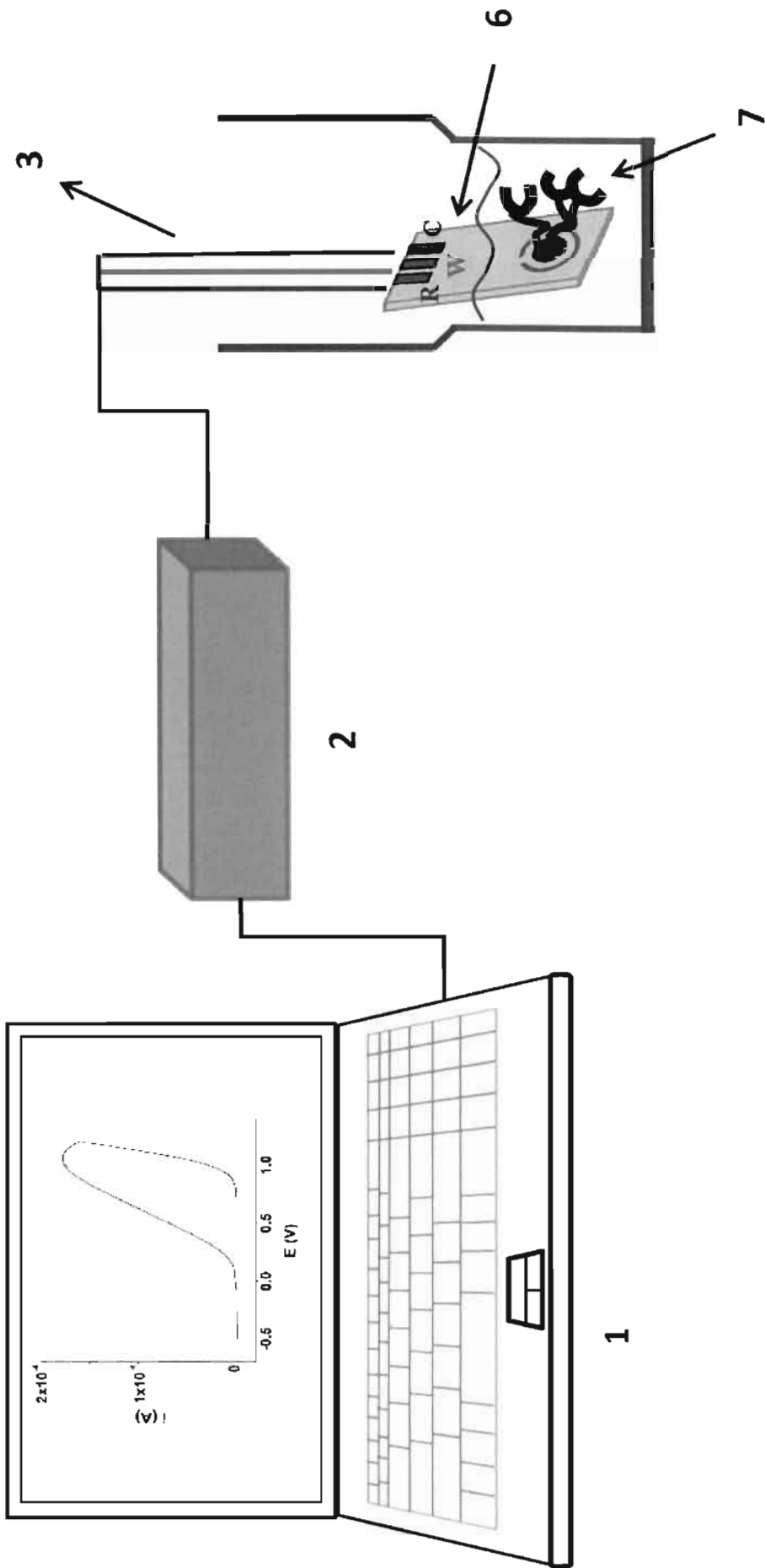


Figura 2

2
89

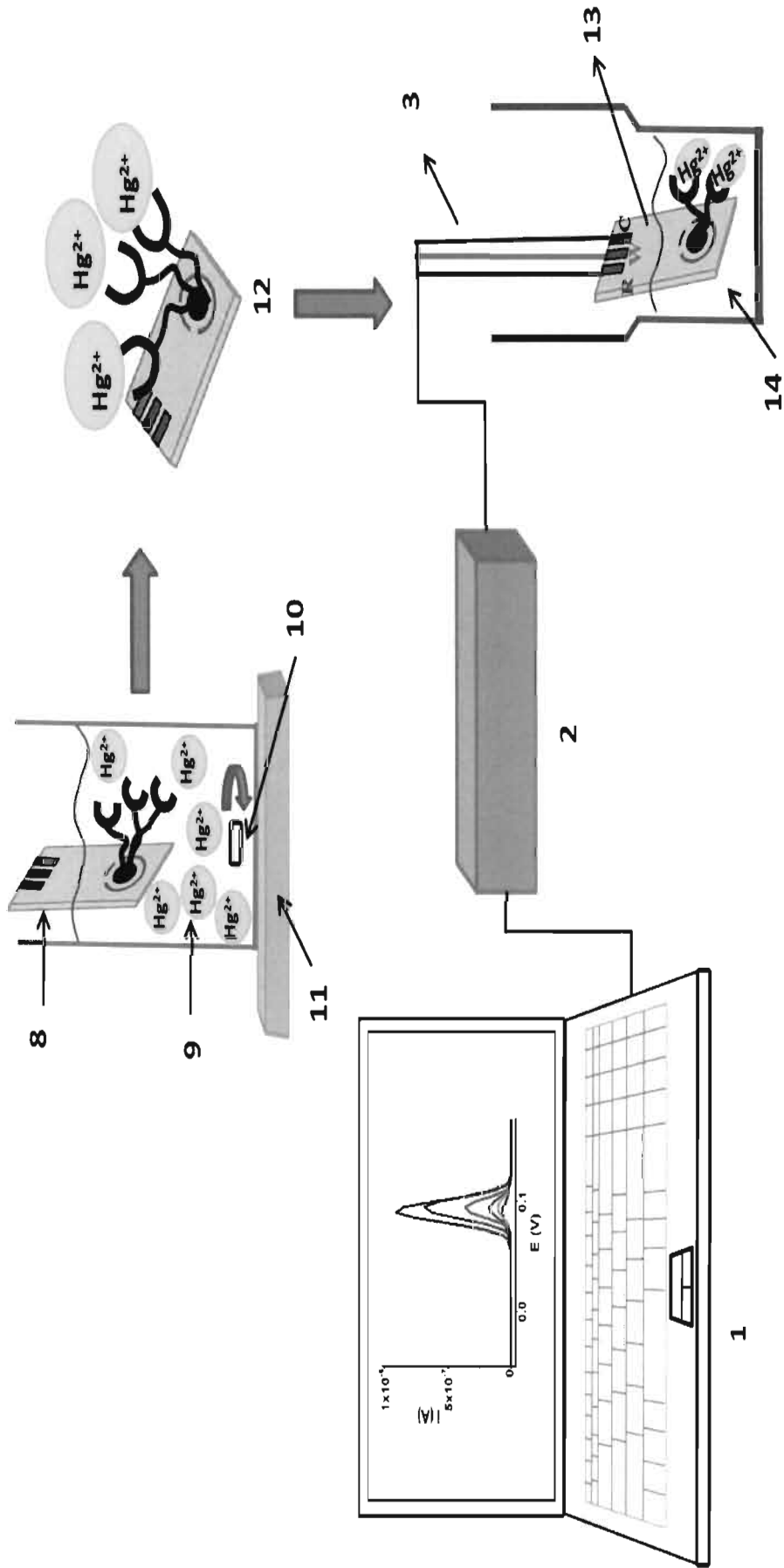


Figura 3