

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00634**

(22) Data de depozit: **18.08.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.05.2012** BOPI nr. 5/2012

(41) Data publicării cererii:
30.12.2008 BOPI nr. 12/2008

(73) Titular:

- **INSTITUTUL DE CHIMIE TIMIȘOARA AL ACADEMIEI ROMÂNE**,
STR.MIHAI VITEAZUL NR.24, TIMIȘOARA,
TM, RO;
- **UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN CLUJ-NAPOCA**,
STR.CONSTANTIN DAICOVICIU NR.15,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- **UNIVERSITATEA DE VEST DIN TIMIȘOARA**, BD.VASILE PÂRVAN NR.4,
TIMIȘOARA, TM, RO;
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI MOLECULARE**, STR.DONATH NR.65-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:

- **FAGADAR-COSMA EUGENIA-LENUȚA**,
STR.DROPIEI NR.1, AP.8, TIMIȘOARA, TM,
RO;
- **VLASCICI DANA**, STR.ROMULUS NR.41,
TIMIȘOARA, TM, RO;
- **PICĂ ELENA MARIA**, STR.PADIN NR.18,
AP.33, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- **COSTIȘOR OTILIA**, BD.CETĂȚII NR.62,
AP.22, TIMIȘOARA, TM, RO;
- **COSMA VIORICA**, STR.PROF. CIORTEA
NR.11, BL.M, AP.20, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;
- **OLENIC LILIANA**, STR.FÂNTÂNELE NR.7,
BL.A, SC.2, AP.42, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- **BIZEREA OTILIA**,
CALEA CIRCUMVALAȚIUNII NR.22, AP.42,
TIMIȘOARA, TM, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO a 2006 00190 A2; JP 2003149193 A

(54) **SENZOR POTENȚIOMETRIC PE BAZĂ DE IONOFOR PORFIRINIC CU SELECTIVITATE ÎNALTĂ PENTRU ARGINT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor potențimetric pentru măsurarea concentrației de argint din probe lichide, de proveniență diferită, și la un procedeu de realizare a acestuia. Senzorul conform invenției are un corp (1) prevăzut cu un capac (2) și, la capătul opus capacului (2), este un suport (3) conductiv, din cupru, care este lipit de corpul (1), cu rășină epoxidică, iar pe una dintre fețele suportului (3) este lipit un fir (6) central al cablului de conexiune, și pe cealaltă față a suportului (3) este formată o membrană (4) selectivă la Ag^+ , din policlorură de vinil (PVC), plastifiată cu dietilhexilsebacat (DOS), în care este înglobată o compoziție care conține un ionofor, și anume, 5,10,15,20-tetrakis- (3-hidroxifenil) porfirina, și un aditiv lipofilic, tetrakis (4-clorofenil)borat de potasiu, raportul de masă PVC: porfirină:DOS:aditiv fiind de 33:2:66:1.

Revendicări: 1
Figuri: 3

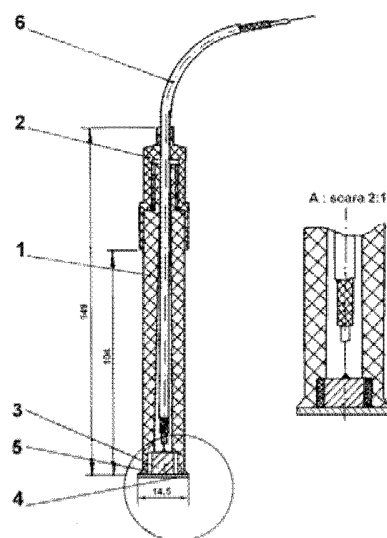


Fig. 1

Examinator: **biochimist BABALIGEIA IRINA**



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

Invenția se referă la un senzor potențiomtric, pe bază de ionofor porfirinic, cu selectivitate înaltă pentru argint, adică la un senzor membrană ion-selectiv, pentru măsurarea concentrației de argint din diferite probe lichide, în scopul controlului analitic al diferitelor procese chimice, biochimice, pentru efectuarea unor studii teoretice și practice cu scop științific. Senzorul poate fi utilizat și la determinarea halogenurilor din probe naturale sau sintetice prin titrare potențiometrică.

Argintul este utilizat în industria materialelor fotografice, a oglinzilor, a produselor electrice și electronice (contacte). În medicină, diferite săruri de argint sunt folosite ca agenți antimicrobieni, cunoscută fiind acțiunea eficientă a cationului Ag^+ asupra unei game largi de bacterii și agenți patogeni, și ca inhibitor al ciupercilor și drojdiilor ce provoacă diferite boli. Ca urmare a utilizării pe scară largă a compușilor argintului în industrie și medicină, determinarea argintului prin metode simple este foarte importantă în analizele chimice, clinice și de mediu.

Senzorii chimici utilizați în controlul analitic au cunoscut o dezvoltare mare, mai ales datorită avantajelor pe care le oferă: simplitate, rapiditate, precizie, parte integrantă a aparatelor portabile, analize nedistructive, precum și datorită realizării lor prin tehnologii mai puțin complicate. Selectivitatea este una dintre cele mai importante caracteristici ale unui senzor, care definește utilitatea lui pentru determinarea unor ioni în prezența altor ioni. Astfel, eforturile cercetătorilor s-au îndreptat spre realizarea unor senzori cu selectivitate cât mai ridicată, în vederea creșterii corectitudinii determinărilor.

În scopul realizării unor senzori cu membrană polimerică, selectivi la argint, au fost utilizați un număr mare de componenți activi (ionofori), dintre care menționăm: eteri coroană [Lai M.T., Shia J.S., *Analyst*, 1986, 111, 891; Oue M., Kimura K., Akama K., Tanaka M., Shono T., *Chem. Lett.* 1988, 3, 409; Xi Z., Li J., Yu L., Zhang D., Yang J., Luo S., Wu B., Cun L., *Huaxue Xuebao* 1986, 44, 951], calixarene [Malinowska E., Brazozka Z., Kasiura K., Egberink R.J.M., Reinhoudt D.N., *Anal. Chim. Acta* 1994, 298, 245; Chen L.X., Zeng X.S., He X.M., Zhang Z.Z., *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000, 367, 535], $\text{Me}_6(14)$ -ciclodiene [Gupta V.K., Antonijevic M.M., Chandra S., Agarwal S., *Sensors* 2002, 2, 233], porfirine [Ardakani M.M., Dehghani H., Jalayer M., Zare H.R., *Anal. Sci.* 2004, 20, 1667] înglobate în PVC plastifiat și respectiv în polistiren, în calitate de matrice.

Din stadiul actual al tehnicii, se cunoaște cererea de brevet RO a 2006 00190 A2, care descrie un senzor potențiomtric nitrit-selectiv, alcătuit dintr-un corp din bară de PVC, prevăzut la partea inferioară cu o membrană selectivă la nitrit, pe bază de PVC plastifiat cu orto-nitrofeniloctileter, care are înglobat ionoforul de clorură de tetrafenilporfirinat de Co (III) și ca aditiv lipofilic clorură de trioctilmetilamoniu. Membrana selectivă este formată direct pe o pastilă de cupru, care se prinde în corpul senzorului cu rășină epoxidică.

De asemenea, se mai cunoaște cererea de brevet JP 2003149193 A, care se referă la un electrod ion selectiv care are o membrană de PVC, care înglobează ca ionofor un derivat porfirinic sau complexul său metalic, ce are caracteristicile unui cristal lichid. Membrana mai conține un plastifiant, care poate fi dioctil sebacat (DOS) și un aditiv, care poate fi tetra(4-clorofenil)borat de sodiu sau potasiu. Ca solvent, poate fi utilizat THF. Electrocul are soluție internă formată dintr-un amestec de soluții apoase ale următoarelor săruri: azotat de argint, clorură de potasiu, și azotat de calciu. Senzorul se poate utiliza pentru determinarea ionilor de argint. Domeniul liniar de măsură de $10^{-3.5}$... 10^{-1} M și selectivitate limitată sunt principalele dezavantaje ale acestui senzor.

Dezavantajele senzorilor Ag^+ -selectiv prezentați în literatură sunt: tehnologie de realizare complicată; contact electric intern lichid; funcție de electrod instabilă, datorită în principal potențialelor de joncțiune; selectivitate mai redusă la Ag^+ în prezența cationilor metalelor grele; timp de funcționare relativ scurt (una până la patru luni).	1 3
Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția este de a realiza un senzor pentru măsurarea concentrației de ioni de argint din diferite probe lichide, care să prezinte o selectivitate ridicată față de cationii metalelor grele și un timp lung de funcționare.	5 7
Senzorul potențiometric Ag^+ -selectiv pe bază de ionofor porfirinic, conform invenției, este alcătuit dintr-un corp prevăzut cu un capac, realizate din policlorură de vinil, partea selectivă la Ag^+ fiind o membrană de policlorură de vinil, plastifiată cu dietilhexilsebacat, în care este înglobat ionoforul [5,10,15,20-tetrakis-(3-hidroxifenil)porfirina] și aditivul lipofilic tetrakis(4-clorofenil)borat de potasiu, utilizând tetrahidrofuranul ca solvent, într-un raport masic policlorură de vinil: [5,10,15,20-tetrakis-(3-hidroxifenil)porfirină]: dietilhexilsebacat: tetrakis(4-clorofenil)borat de potasiu de 33:2:66:1, membrana fiind formată pe un suport conductiv din cupru, fixat la partea inferioară a corpului senzorului, cu rășină epoxidică, iar pe suportul conductiv fiind lipit firul central al cablului de conexiune, care străbate capacul senzorului.	9 11 13 15 17
Senzorul conform invenției este caracterizat printr-o selectivitate înaltă față de ionii de argint în prezența cationilor metalelor grele precum cupru, cadmiu, plumb, zinc, nichel, precum și a unor cationi monovalenți precum sodiu și potasiu, prezintă un domeniu liniar de măsură de $8 \cdot 10^{-6} \dots 10^{-1} \text{M}$, o sensibilitate (pantă) de $64,5 \pm 3 \text{ mV/decadă}$ și un timp de funcționare de peste 6 luni.	19 21
Alte avantaje ale senzorului Ag^+ -selectiv conform invenției sunt:	23
- tehnologie de realizare simplă (contact electric intern solid);	
- consum de reactivi și materiale scăzut;	25
- parametri funcționali comparabili.	
Senzorul Ag^+ -selectiv, la care se referă invenția, elimină dezavantajele senzorilor din stadiul tehnicii, prin utilizarea, ca parte sensibilă la Ag^+ , a unei membrane polimerice formată pe un suport conductiv din cupru (contact electric intern solid), pe bază de policlorură de vinil (PVC), plastifiată cu dietilhexilsebacat (DOS), în care este înglobat ionoforul [5,10,15,20-tetrakis(3-hidroxifenil)porfirina] și aditivul lipofilic tetrakis(4-clorofenil)borat de potasiu (KTPCIPB). Compoziția membranei (raport de masă) PVC:porfirină:DOS:aditiv = 33:2:66:1 se realizează prin dizolvarea succesivă a componentilor în tetrahidrofuran (THF) până la obținerea unei soluții clare și de viscozitate corespunzătoare scopului urmărit (membrană elastică, aderență pe suportul conductiv). Corpul și capacul senzorului se realizează prin strunjire din bară PVC.	27 29 31 33 35
Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură și cu fig. 1, care reprezintă o secțiune în plan vertical printr-un senzor Ag^+ -selectiv.	37
Senzorul Ag^+ -selectiv conform invenției este realizat dintr-un corp electrodic 1 din PVC, care are la partea inferioară o pastilă de cupru 3 pe care este lipit firul central al cablului de conexiune 6, care strabate capacul electrodului 2, realizat tot din PVC. Suportul conductiv din cupru (pastila) 3 este fixat(ă) în corpul electrodic 1, la partea inferioară, cu rășină epoxidică 5. Pe fața exterioară a pastilei se formează membrana selectivă la Ag^+ 4.	39 41 43
Procedeul este următorul: se confecționează la strung, din bară PVC, corpul senzorului 1 și capacul senzorului 2. Se debitează suportul conductiv din cupru 3, cu diametrul de 6 mm și grosime 6 mm, din bară de cupru de puritate minimum 99%. Pe una din fețele pastilei se lipește firul central al cablului de conexiune 6. Pastila se fixează în corpul	45 47

RO 123447 B1

electroodic 1 cu rășină epoxidică 5. Se trece cablul de conexiune 6 prin capacul senzorului 2. Fața exterioară a pastilei din cupru 3 se șlefuieste, lustruiește, se degresează. Se prepară compoziția (raport de masă) PVC:porfirină:DOS:aditiv = 33:2:66:1, se dizolvă în THF (10 ml pentru 0,5 g amestec). Se obține prin agitare puternică o soluție transparentă care devine vâscoasă și care se aplică în picături (4-5 picături) pe suprafața suportului conductiv din cupru, pregătit în prealabil, în așa fel încât să se acopere toată suprafața. Se usucă la temperatura camerei, în incintă închisă, timp de 48 h, timp în care membrana se maturează, devine corespunzătoare scopului urmărit. Senzorul se condiționează într-o soluție 10^{-2} M clorură de sodiu, timp de 48 h, înainte de utilizare.

Senzorul astfel obținut prezintă următorii parametri funcționali: domeniul liniar de măsură (M) $8 \cdot 10^{-6}$ - 10^{-1} ; pantă (mV/decadă) $64,5 \pm 3$ (fig. 2); timp de funcționare peste 6 luni; selectivitate înaltă față de ionul argint în prezența cationilor metalelor grele (coeficienții de selectivitate determinați prin metoda soluțiilor separate) [Umezawa Y., Buhlmann P., Umezawa K., Tohda K., *Pure Appl. Chem.* 2000, 72(10), 1851] (fig. 3, tabel).

Tabel

Coeficienți de selectivitate

Ion(M)	log $K_{Ag,M}$			
	Conform invenției	PVC-Porfirine [7]	PVC-Calixarene [4,5]	Polistiren $Me_6(14)$ diene [6]
Cu^{2+}	-3,90	-2,49	-3,80	-3,45
Pb^{2+}	-4,06	-3,00	-3,54	-3,44
Cd^{2+}	-4,16	-3,60	-3,42	-3,60
Zn^{2+}	-5,00	-2,57	-3,82	-3,45
Ni^{2+}	-5,17	-2,80	-4,30	-3,30
Mg^{2+}	-4,32	-	-4,57	-
K^+	-4,26	-3,68	-2,65	-2,36
Na^+	-4,73	-2,02	-2,35	-2,51

RO 123447 B1

Revendicare

1

Senzor potențiomtric Ag^+ -selectiv, pe bază de ionofor porfirinic, cu membrană de policlorură de vinil, **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un corp (1) prevăzut cu un capac (2), realizate din policlorură de vinil, partea selectivă la Ag^+ fiind membrana (4) de policlorură de vinil, plastifiată cu dietilhexilsebacat, în care este înglobat ionoforul [5,10,15,20-tetrakis-(3-hidroxifenil)porfirină] și aditivul lipofilic tetrakis(4-clorofenil)borat de potasiu, utilizând tetrahidrofuranul ca solvent, într-un raport masic policlorură de vinil: [5,10,15,20-tetrakis-(3-hidroxifenil)porfirină]:dietilhexilsebacat: tetrakis(4-clorofenil)borat de potasiu de 33:2:66:1, care este formată pe suportul conductiv (3) din cupru, fixat la partea inferioară a corpului (1) senzorului, cu rășină epoxidică (5), pe suportul conductiv (3) fiind lipit firul central al cablului de conexiune (6), care străbate capacul (2) senzorului, senzorul având o selectivitate înaltă față de ionii de argint, un domeniu liniar de măsură de $8 \cdot 10^{-6} \dots 10^{-1} \text{M}$, o sensibilitate de $64,5 \pm 3 \text{ mV/decadă}$ și un timp de funcționare de peste 6 luni.

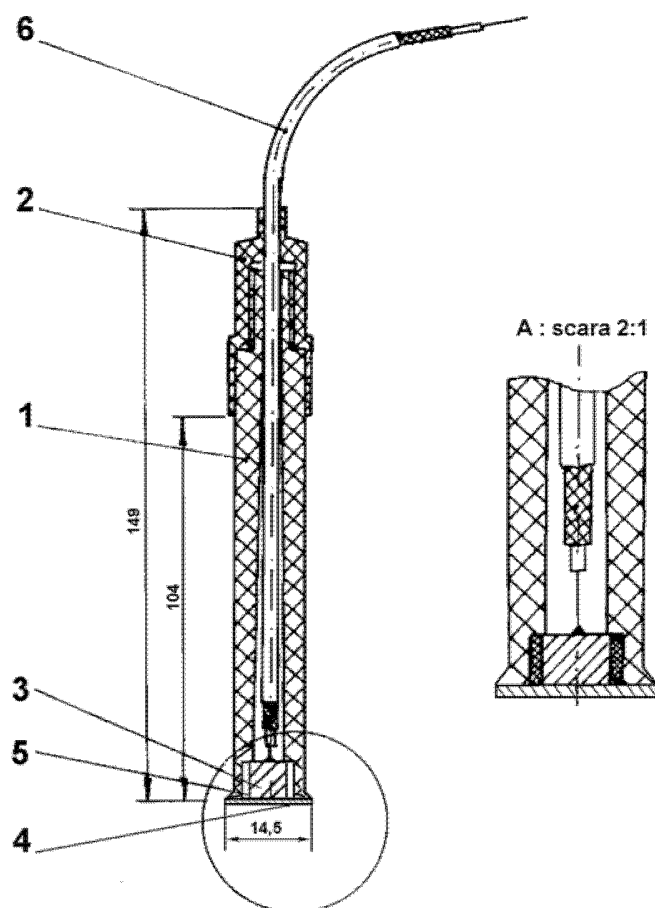


Fig. 1

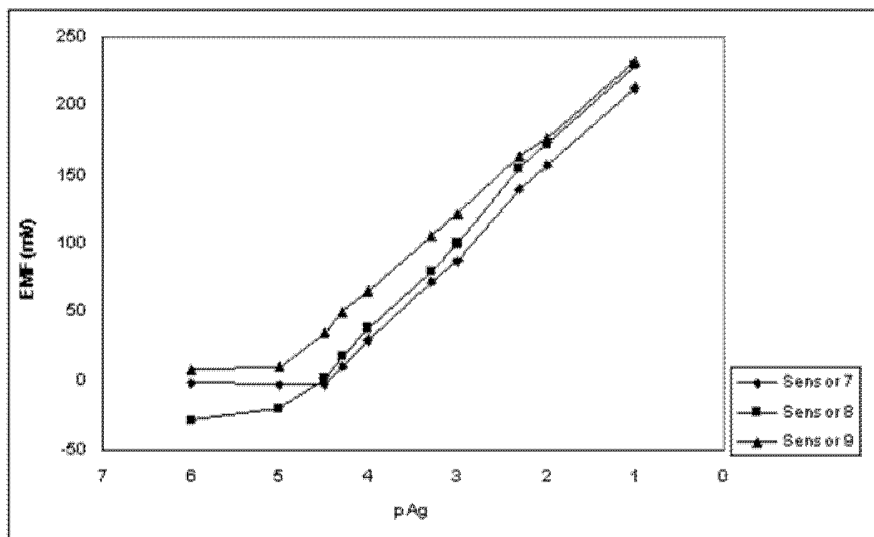


Fig. 2

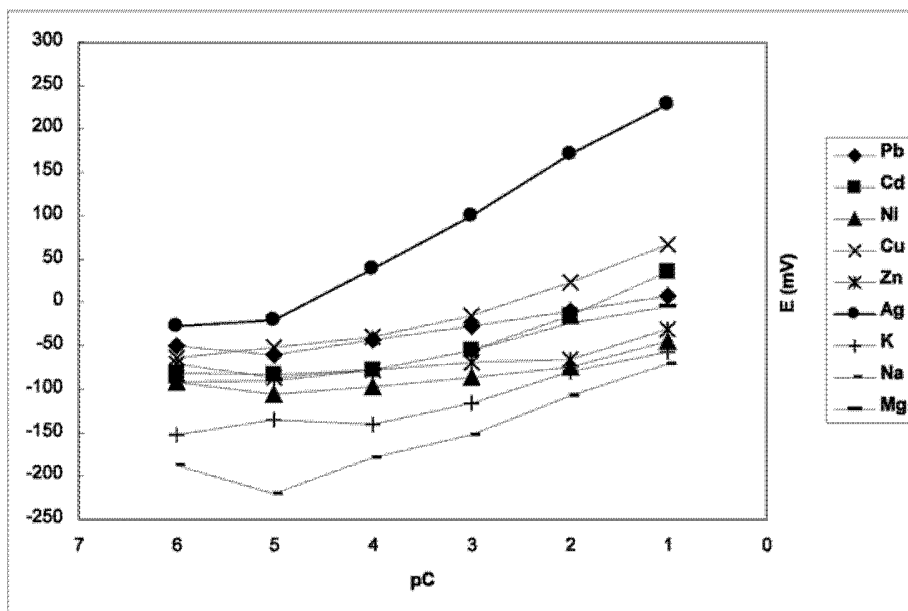


Fig. 3

