



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00961**

(22) Data de depozit: **05/12/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2019** BOPI nr. 7/2019

(41) Data publicării cererii:
30/06/2014 BOPI nr. 6/2014

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "ȘTEFAN CEL MARE"**
DIN SUCEAVA, STR. UNIVERSITĂȚII NR. 13,
SUCEAVA, SV, RO

(72) Inventatori:
• **AMARIEI SONIA, STR. TIPOGRAFIEI**
NR. 4, BL. A5, SC. C, AP. 11, SUCEAVA,
SV, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
J. MIKOLAS, P. MUSIL, V. STUCHLIKOVA,
K. NOVOTNZ, V. OTRUBA, V. KANICKZ,
"INFRARED LASER ABLATION STUDY OF
PRESSED PELLETS WITH INDUCTIVELY
COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION
SPECTROMETRY", ANAL BIOANAL
CHEM., PP. 244-250, 2002;
TEST PROCEDURE FOR DETERMINING
SULFATE CONTENT IN
SOILS-COLORIMETRIC METHOD, TxDOT
DESIGNATION: Tx-145-E, EFFECTIVE
DATE, 2005

(54) **PROCEDEU PENTRU PREPARAREA PROBELOR DE SOL**
ÎN VEDEREA ANALIZEI SPECTROMETRICE
A CONCENTRAȚIEI METALELOR GRELE
PRIN SPECTROMETRIE DE EMISIE ATOMICĂ



1 Invenția se referă la un procedeu folosit pentru prepararea probelor de sol în vederea
analizei spectrometrice a concentrației metalelor grele prin spectrometrie de emisie atomică.

3 La ora actuală, evoluția în domeniul laserelor de mică putere a dus la folosirea acestora
tot mai des ca mijloc important de excitație atomică primară în domeniul spectrometriei de
5 emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv și analizor spectrometru de masă (spectrometrie
LASER-ICP-MS). Înainte de apariția laserului, analiza spectrometrică ICP-MS se efectua după
7 ce, în prealabil, probele erau transformate în soluții apoase de săruri cu ajutorul unor acizi de
înaltă puritate, soluțiile obținute fiind injectate sub forma unor aerosoli fini în plasma termică a
9 spectrometrului. Tehnica prin ablație laser permite folosirea probelor solide, ca atare
temperatura înaltă în zona de lucru duce la obținerea de vapori atomici ai mediului analizat, care
11 sunt injectați direct în plasma termică a spectrometrului.

Aplicarea tehnicii spectrometrice LASER-ICP-MS la analiza solurilor, în vederea
13 determinării naturii și concentrației metalelor grele, folosind în acest scop pastile de sol obținute
prin presare, **“Procedeu și echipament de obținere a pastilelor de sol sau de minereu
15 destinate analizei spectrometrice cu raze X și studiului microscopic, autori: Amariei
Sonia, Gutt Gheorghe, Gutt Andrei, Buculei Amelia”**, nu este posibilă la spectrometrele de
17 emisie atomică cu ablație laser deoarece solul supus analizei trebuie să fie lipsit complet de
partea organică, întrucât la ablația probei se produce fum, rezultat din carbonizarea părții
19 organice, care este absorbit în spectrometru împreună cu vaporii atomici ai elementelor chimice
din probă, influențând negativ precizia determinărilor. De asemenea, nu este posibilă nici ablația
21 laser directă a probei de sol pulverulent rezultat după ce, în prealabil, partea organică din probă
a fost îndepărtată într-un cuptor de calcinare, deoarece pulberea fină rezultată după calcinare
23 este împrăștiată în spațiul de lucru ca urmare a efectului mecanic care însoțește orice fascicul
laser de densitate energetică ridicată la impactul acestuia cu un mediu solid sau granular.
25 Încercarea de agregare prin presarea pulberilor de sol obținute după calcinare în pastile
cilindrice nu dă rezultat, deoarece, în lipsa părții organice, care are și rol de liant, pastilele se
27 dezintegrează imediat după extragerea lor din matriță.

Se cunoaște, din **articolul J. Mikolas, P. Musil, V. Stuchlikova, K. Novotnz, V.
29 Otruba, V. Kanickz, “Infrared laser ablation study of pressed pellets with inductively
coupled plasma atomic emission spectrometry”, Anal Bioanal Chem (2002), pp. 244-250**,
31 o metodă de preparare a probelor de sol sub formă de peleți, care urmează să fie analizate prin
spectrometrie de emisie atomică cu ablație laser, prin care se analizează solurile pentru
33 determinarea Zn, Cu, Ni, Cr și V, unde proba de sol este măcinată pentru 60 min și uscată. Ca
liant, se utilizează pulbere de argint cu particule mai mici de 15 μM , se amestecă cu pulberea
35 care urmează a fi analizată (de GeO_2) și se omogenizează într-o moară cu bile, obținându-se,
în final, peleți de diametru 12 mm și 1 mm grosime de greutate 2 g.

Se cunoaște, din documentul **“Test procedure for determining sulfate content in
37 soils-colorimetric method, TxDOT Designation: Tx-145-E, effective date: February 2005”**,
39 o metodă de determinare a conținutului de sulfat solubil în soluri prin obținerea unei probe de
sol, care constă în uscarea acesteia în aer pentru a obține o greutate constantă, plasarea într-
41 un recipient care conține polietilenă de înaltă densitate, adăugarea a 200 ml de apă deionizată,
scuturarea viguroasă a recipientului pentru 1 min, apoi, după 12 h, filtrarea soluției și colectarea
43 a 10 ml filtrat într-o probă și analizarea acesteia cu un colorimetru.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în analizarea probelor de sol pentru
45 determinarea concentrației metalelor grele cu o precizie ridicată.

Procedeu pentru prepararea probelor de sol în vederea analizei spectrometrice a concentrației metalelor grele înlătură dezavantajele de mai sus, prin ceea că acesta constă în realizarea de pastile cilindrice care includ proba de analizat într-o matrice de sticlă solubilă, obținerea pastilelor având loc prin înglobarea unor cantități de pulbere de sol de analizat, într-o matrice de sticlă solubilă de puritate analitică, urmată de depunerea masei păstoase rezultate într-o tăviță metalică, cuplată la un cilindru metalic alimentat dintr-o butelie cu bioxid de carbon de înaltă puritate.

În urma aplicării acestui procedeu, rezultă o pastilă cilindrică solidă, cu matrice de bioxid de siliciu, care fixează pulberea de sol pentru analizat sub forma unei dispersii uniforme. În urma ablației laser, rezultă vapori atomici atât ai matricei, cât și ai materiei analizate, discriminarea efectului de matrice din rezultatul final fiind făcută automat prin soft, folosind în acest scop o pastilă cu sticlă solubilă fără adaos de sol.

Prin aplicarea invenției se obține următorul avantaj:

- se realizează pastile cilindrice compacte, cu matrice de bioxid de siliciu, ce includ sub forma unei dispersii uniforme particulele fine de sol supuse analizei spectrometrice de emisie atomică prin metoda LASER-ICP-MS.

Figura reprezintă vederea pastilei de sol cu matrice bioxid de siliciu și a camerei de tratare a pastilelor cu bioxid de carbon;

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției:

Proba de sol conform invenției este formată dintr-o matrice **1** de bioxid de siliciu, ce conține componentele **2** anorganice de sol sub forma unor dispersii uniforme de pulbere și o tăviță **3** metalică. Camera de tratare a pastilelor de sol cu bioxid de carbon este montată pe un batiu **4** metalic și se compune dintr-un cilindru **5** metalic, racordat printr-un furtun **6** din cauciuc siliconic la o butelie cu bioxid de carbon de înaltă puritate. În partea inferioară, camera de tratare dispune de trei orificii **O**, dispuse simetric pe circumferință, pentru eliminarea bioxidului de carbon, și de un canal **C**, în care se împinge umărul **U** al tăviței **3** metalice.

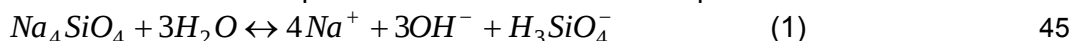
Modul de preparare a pastilelor de sol pe bază de matrice din sticlă solubilă are loc în modul următor:

După calcinarea avansată a probei de sol la temperatura de 700°C și răcirea acesteia, se cântărește pe balanța analitică 1 g de probă, după care se prepară o soluție de 30% sticlă solubilă pe bază de ioni de sodiu sau de potasiu. În acest scop, se folosesc 3 g de sticlă solubilă solidificată, cântărite tot la balanța analitică, dizolvate în circa 7 ml de apă bidistilată, ultrapurificată, încălzită la 90°C, și se adaugă proba cântărită de pulbere de sol în timpul amestecării suspensiei la temperatura de 85...90°C cu un agitator cu pastilă magnetică, până când se obține un amestec uniform (circa 1 min, dar nu înainte de dizolvarea completă a sticlei solubile) după care se toarnă gelul cu suspensia obținută într-o tăviță metalică.

Procesul fizico-chimic care are loc la obținerea pastilelor de sol este următorul:

- în fază solidă, sticla solubilă se prezintă sub forma unui amestec de bioxid de siliciu cu oxid de sodiu sau de potasiu.

Avantajul folosirii sticlei solubile pe bază de oxid de sodiu, față de sticla solubilă pe bază de oxid potasiu sodiu, constă în solubilitatea mai bună în apă a primei; în schimb, și prețul de cost al acesteia este ceva mai ridicat. Sticla solubilă pe bază de sodiu are compoziția: $2Na_2O + SiO_2$, iar sticla solubilă pe bază de potasiu are compoziția: $2K_2O + SiO_2$. Prin hidroliza în apă fierbinte a amestecului sticlei solubile pe bază de oxizi de sodiu sau potasiu rezultă:

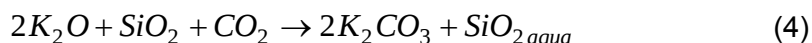
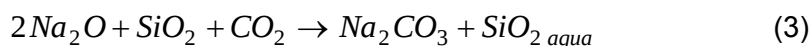


sau:



RO 129603 B1

1 Acidul silicic eliberează ionii de hidrogen care se combină cu ionii hidroxil rezultând apă,
iar bioxidul de siliciu în soluție apoasă ($\text{SiO}_{2\text{ aqua}}$):



7
9 se condensează într-un gel silicic care se întărește în prezență de bioxid de carbon într-o struc-
tură moleculară de sticlă solidă ce are la bază tetraedre de SiO_4 . Tratarea probei cu bioxid de
carbon se face în cilindrul metalic **5** racordat, în partea superioară, prin furtunul din cauciuc sili-
conic **6** la o butelie de bioxid de carbon de puritate analitică, recipientul metalic **3** montându-se
11 prin introducerea umărului **U** al acesteia în canalul **C** al cilindrului. După polimerizarea în
13 prezență de bioxid de carbon, proba se expune într-o etuvă de încălzire, unde se ține, timp de
30 min, la o temperatură de 85°C , pentru eliminarea completă a apei. Gelul silicic, întărit și
15 deshidratat, în care sunt dispersate particulele anorganice de sol, formează pastila folosită în
continuare, fără a fi scoasă din recipientul metalic, pentru analiza spectrometrică a metalelor
17 grele din sol folosind metoda LASER-ICP-MS.

RO 129603 B1

Revendicare

1

Procedeu pentru prepararea probelor de sol în vederea analizei spectrometrice a concentrației metalelor grele, **caracterizat prin aceea că** acesta constă în realizarea de pastile cilindrice care includ proba de analizat sub formă de pulbere într-o matrice de dioxid de siliciu, obținerea pastilelor având loc prin înglobarea unor cantități de pulbere **(2)** de sol de analizat, într-o matrice **(1)** de sticlă solubilă de puritate analitică, urmată de depunerea masei păstoase rezultate într-o tăviță **(3)** metalică, cuplată la un cilindru **(5)** metalic alimentat dintr-o butelie cu bioxid de carbon de înaltă puritate.

3

5

7

9

(51) Int.Cl.

B09C 1/08 (2006.01).

G01N 33/24 (2006.01)

