

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2007 00833

(22) Data de depozit: 06.12.2007

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: 28.10.2011 BOPI nr. 10/2011

(41) Data publicării cererii:
30.06.2009 BOPI nr. 6/2009

(73) Titular:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI
MOLECULARE, STR. DONATH NR. 65-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• SURDUCAN EMANOIL, STR. GHEORGHE
DIMA NR. 10, AP. 19, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;

• SURDUCAN VASILE, STR. NUCULUI
NR. 8, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• SORAN MARIA-LOREDANA,
CALEA MĂNĂȘTUR NR.107, BL.G7, AP.13,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• BROS ILDIKO, NR.488, COMUNA IARA,
CJ, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 1320469 A; US 20030109053 A1;
JP 8111297 A

(54) **METODĂ DE SEPARARE CROMATOGRAFICĂ PE STRAT
SUBȚIRE ÎN CÂMP DE MICROUNDE ȘI INSTALAȚIE PENTRU
APLICAREA ACESTEI METODE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de separare cromatografică pe strat subțire (TLC) și la o instalație pentru aplicarea acestei metode. Metoda conform invenției constă în aceea că se efectuează o separare cromatografică, pe strat subțire, în care placa cromatografică și proba sunt introduse într-o incintă de tratament în câmp de microunde de putere, pentru o durată de timp determinată, iar tratamentul cu microunde are loc de la începutul procesului de separare sau după efectuarea, inițial, a unei separări cromatografice clasice. Instalația conform invenției este compusă dintr-un ansamblu (28) generator de microunde, la care este conectată o incintă (30) de tratament cromatografic, interschimbabilă printr-o trecere (24a) coaxială, și un traductor (29) de temperatură specific, pentru operare în câmp de microunde de putere.

Revendicări: 7
Figuri: 6

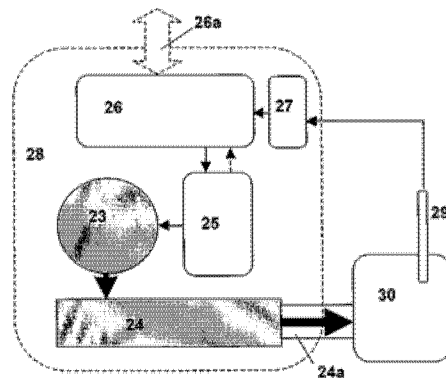


Fig. 4



RO 123363 B1

1 Prezenta invenție se referă la o metodă de separare cromatografică pe strat subțire
în câmp de microunde a compușilor chimici dintr-un amestec în fază lichidă și la o instalație
3 pentru aplicarea acestei metode.

Procesele cromatografice se bazează pe fenomene de adsorbție-desorbție a
5 solutului, între un mediu poros și eluent. Aceste procese pot fi influențate de forțe externe,
inclusiv cele electrice, magnetice sau electromagnetice [Ed. Jack Cazes, *Encyclopedia of*
7 *Chromatography*, Marcel Dekker Inc., 2004].

Separarea cromatografică se utilizează atât pentru analiza compoziției unor ames-
9 tecuri lichide sau gazoase, cât și pentru separarea lor. Prezenta invenție se aplică în cazul
separării cromatografice în strat subțire pe suport dielectric (Thin Layer Chromatography,
11 TLC).

Separarea cromatografică este o metodă utilizată pentru separarea compușilor
13 chimici aflați în stare lichidă sau gazoasă, prin trecerea lor printr-un strat poros solid de
compuși oxidici. Separea fizică a compușilor se realizează de obicei prin cromatografie pe
15 coloană, caz în care fluidul cu proba este antrenat prin mediul solid datorită unui gradient de
presiune sau temperatură între extremitățile coloanei de separare.

17 Pentru analiza calitativă și cantitativă a compușilor dintr-un amestec lichid (proba),
se utilizează cromatografia plană în strat subțire (TLC). În acest caz, antrenarea probei se
19 face cu un solvent (eluent), în principal prin forțe de capilaritate. Fiecare specie din amestec
se deplasează grupat, rezultatul este un set de benzi sau puncte de culori diferite, numite
21 spoturi. Identificarea spoturilor se realizează în lumină ultravioletă (UV). Rezoluția separării
este direct proporțională cu distanța dintre două spoturi vecine [Ed. Sz. Nyiredy, *Planar*
23 *Chromatography - A retrospective view for the third millenium*" Springer, 2001, Ed. Jack
Cazes, *Encyclopedia of Chromatography*", Marcel Dekker Inc., 2004].

25 Pentru creșterea rezoluției sunt utilizate metode în care se aplică câmpuri electrice
continue sau alternative.

27 Efectele câmpului electric sunt utilizate în cazul electro-cromatografiei și în cazul
dielectro-cromatografiei [Pretorius, V.; Hopkins, B.J.; Schieke, J.D. *J. Chromatogr.* 1974, 99,
29 23-30, Isambert, H.; Ajdari, A.; Viovy, J.L.; Prost, J. *Phys. Rev. E* 1997, 56, 5688-5704] și
sunt metode de separare cromatografică cunoscute.

31 Sunt cunoscute și aplicațiile de separare cromatografică pe strat subțire (TLC) în
câmpuri electrice variabile sinusoidal, aplicație din domeniul dielectro-cromatografiei [Șt.
33 Kreibik, V. Surducan, V. Coman, C. Măruțoiu, *Horizontal Planar Dielectrochromatography.*
I Preliminary results, *J. Planar Chromatogr.*, 15 (2002), 425-428].

35 Efectul termic al radiației de microunde este utilizat în separarea cromatografică pe
coloană ca o soluție pentru evaporarea solventului, stimularea reacțiilor chimice sau a
37 deplasării compușilor într-un gradient de temperatură.

Una dintre primele aplicații în domeniu utilizează adaosuri cu absorbție ridicată în
39 câmp de microunde, introduse în coloanele de separare, pentru încălziri uniforme ale
coloanelor cu probele și solventul [Walters, et al., *Chromatographic column for microwave*
41 *heating*, **US 6029498**, 2000].

Sunt și soluții bazate pe efectul unui gradient de temperatură, utilizate în metodele
43 de separare gaz-cromatografică pe coloană. Gradientul de temperatură este realizat prin
încălzire prin absorbție de microunde în constituenții solizi ai coloanei și răcirea fluidului de
45 antrenare [Crnko, et al., *Negative temperature profiling using microwave GC apparatus*,
brevet **US 7291203**, 2007].

RO 123363 B1

Unele soluții ce folosesc radiația de microunde pentru încălzire, utilizează forma distribuției de microunde din cavități coaxiale, folosite ca celule de tratament, pentru a realiza un gradient termic în coloana de separare cromatografică cu fluid de antrenare gazos (gaz-cromatografie) [Gaisford, et al., *Microwave heating apparatus for gas chromatographic columns*, brevet **US 6316759**, 2001].

De asemenea, sunt metode care utilizează un mediu solid poros cu sau fără aditivi cu reactivitate chimică pentru separarea cromatografică pe coloană aflată în câmp de microunde de putere [Jamalabadi, et al., *Processing of chemicals in flow-through device with porous media*, brevet **US 7063784**, 2006]. Mediul solid prezintă pierderi dielectrice ridicate și se încălzește în câmp de microunde de putere.

În unele aplicații recente, este realizat un control cu sistem cu microprocesor al vitezei de curgere a fluidului prin coloana cromatografică și al regimului de operare a microundelor în pulsuri de putere [Kind Code, *Microwave-Assisted Chromatography Preparation*, cerere de brevet **US 20060261058**, 2006].

În separarea cromatografică pe coloană, radiația de microunde este utilizată și în regim de pulsuri la frecvență fixă, pentru un control eficient al gradientului de temperatură, încălzirea fiind bazată în esență numai pe vibrația dipolilor fazei lichide, metoda nefiind optimizată pentru absorbția microundelor pe niveluri energice vibraționale ale speciilor moleculare [Mark A. Stone, *Chromatography using microwave pulsing*, aplicatie de brevet **US 2003/0109053A1**]. Mecanismul principal de separare se bazează pe diferența de temperatură și /sau de presiune între capetele coloanei de separare, iar efectele de modificare locală a constantei dielectrice în coloana cromatografică nu sunt luate în considerare.

În toate aplicațiile de separare cromatografică pe coloană, fluidul de antrenare este introdus cu presiune la un capăt al coloanei sau este antrenat printr-o depresiune realizată prin vidare la capătul opus al coloanei.

Cromatografia plană pe strat subțire (TLC) este o metodă utilizată în optimizarea reacțiilor chimice efectuate în câmp de microunde de putere [Lorenzo Williams, *Thin layer chromatography as a tool for reaction optimisation in microwave assisted synthesis*, Chem. Commun., 2000, 435-436].

Nu au fost identificate aplicații care să utilizeze radiația de microunde în procesul de separare cromatografică prin cromatografie plană pe strat subțire (TLC).

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este de a îmbunătăți rezoluția de separare cromatografică în cromatografia pe strat subțire, prin creșterea distanței de separare între două spoturi vecine.

Metoda de separare cromatografică pe strat subțire (TLC), conform invenției, constă în aceea că se aplică un spot de analizat **3** pe un suport cromatografic dielectric planar **2** având un strat poros de oxizi **1** depus pe o față, ansamblu care se introduce împreună cu un vas **4** cu eluent **5** într-o incintă de separare **30**, caracterizată printr-o distribuție specifică de microunde în mod transversal electric TE sau transversal electro-magnetic TEM, componenta de câmp electric **6** a câmpului de microunde având liniile de câmp aplicate perpendicular pe suportul cromatografic planar cu spotul de analizat **1**, **2**, iar incinta **30** este conectată la un ansamblu generator de microunde **28** de putere maximă în domeniul 400-1200 W, aplicarea microundelor se face într-un regim discontinuu, caracterizat de emisia simultană a unui spectru larg de frecvențe în domeniul de 2,45 - 21 GHz, compus din armonici superioare frecvenței nominale de 2,45 GHz, și un regim pulsatoriu în putere cu o pulsație pe secundă, cu lărgime de puls controlabilă între 10 și 100% dintr-o secundă, aleasă convenabil în funcție de natura eluentului, pentru o durată totală de tratament de 3-10 min,

RO 123363 B1

1 cu controlul temperaturii maxime în eluent în domeniul 20-100°C, într-un regim de activare
prestabilit dintr-un sistem cu microcontroler **26** ce comandă generatorul de microunde **23**,
3 sistem prin care se controlează temperatura de eluent, lărgimea de puls și timpul de
tratament, interpretarea rezultatelor făcându-se prin metode specifice de cromatografie
5 planară.

Instalația de separare cromatografică în câmp de microunde, conform invenției, este
7 compusă dintr-un ansamblu generator de microunde **28**, la care este conectată o incintă de
tratament cromatografic **30** interschimbabilă printr-o trecere coaxială **24a** și un traductor de
9 temperatură **29** specific pentru operare în câmp de microunde de putere.

Într-o altă variantă de realizare a invenției, metoda de separare cromatografică pe
11 strat subțire TLC în câmp de microunde de putere, conform invenției, se aplică unei
cromatograme pe suport dielectric planar, obținute în mod clasic, înainte de evaporarea
13 totală a solventului de pe suport, cu scopul creșterii rezoluției de separare.

Ansamblul generator de microunde **28** din instalația de separare cromatografică în
15 câmp de microunde conform invenției se compune dintr-un magnetron ca generator de
microunde **23** de putere maximă în domeniul 400-1200 W, caracterizat de emisia simultană
17 a unui spectru larg de frecvențe în domeniul de 2,45 - 21 GHz, compus din armonici superioare
frecvenței nominale de 2,45 GHz, având un regim pulsatoriu în emisia de putere cu o
19 pulsație pe secundă, cu frecvența de 1Hz, cu lărgime de puls controlabilă între 100 și
1000 mS, și este conectat la un ghid de undă **24**, terminat cu o trecere coaxială **24a**. Gene-
21 ratorul de microunde este comandat de un sistem cu microcontroler **26**, ce controlează
timpul de tratament, temperatura eluentului și lărgimea de puls de microunde și poate
23 comunica prin interfețe seriale **26a**, **27** cu perifericele calculator de proces și un senzor de
temperatură **29**.

25 Incinta de tratament din instalația de separare cromatografică în câmp de microunde
conform invenției este realizată într-o astfel de geometrie, încât distribuția câmpului de
27 microunde să corespundă modurilor transversal electric TE sau transversal electromagnetic
TEM, respectiv componenta electrică din undă **6** să aibă liniile de câmp electric perpendicu-
29 lare pe planul plăcii cromatografice dielectrice **1**, **2**.

Instalația de separare cromatografică în câmp de microunde conform invenției
31 cuprinde un senzor de temperatură **29** care trebuie să reziste la densități de putere de micro-
unde maxime de 60 W/cm².

33 Instalația de separare a compușilor chimici prin cromatografie, descrisă de acest bre-
vet, are la bază efectele undelor electromagnetice din domeniul de microunde asupra
35 proceselor specifice cromatografiei. Aceste efecte sunt determinate de distribuția specifică
a densității de putere sau a distribuției de câmp electric (E) în incinta de tratament, de poziția
37 relativă a liniilor de câmp electric față de poziția și geometria suportului compozit utilizat în
separarea cromatografică, precum și de efectul termic al microundelor corelate cu aplicarea
39 lor în regim de impulsuri, în instalația de separare cromatografică. Suportul compozit este
compus din suport dielectric plan cu un strat de oxizi depuși uniform pe una din suprafețe.

41 Instalația de separare prin cromatografie în prezența câmpului de microunde
îmbunătățește gradul de separare a compușilor chimici. Această metodă de separare poate
43 fi utilizată și după ce suportul compozit cu proba a fost dezvoltat în condiții clasice (în
absența microundelor) prin introducerea ulterioară a suportului de separare cromatografică
45 în incinta de tratament și în câmp de microunde de putere, dar înainte de uscarea eluentului.

Instalația de separare a compușilor chimici prin cromatografie este o instalație
47 specifică compusă dintr-o incintă de tratament și un generator de microunde de putere care
să poată genera pulsuri de microunde într-un regim specific cu durată de puls controlată.

RO 123363 B1

Metoda de separare conform invenției constă în aplicarea spotului (amestecul de compuși chimici în fază lichidă) pe un suport cromatografic. Suportul cromatografic se introduce într-o incintă de separare caracterizată printr-o distribuție specifică de microunde [G.Rulea, *Tehnica microundelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981]. Incinta este conectată la un generator de microunde de putere. Tot în incintă se găsește un vas din material dielectric ce conține faza mobilă (eluentul). La activarea microundelor, tot ansamblul (placa cromatografică cu proba, eluentul) se află într-o distribuție specifică de câmp de microunde la un regim de activare prestabilit din meniul de comandă al generatorului. În aceste condiții, solventul migrează pe suportul poros, separând componentii din probă. Această separare are loc în prezența unui câmp de microunde, cu linii de câmp electric aplicate perpendicular pe suportul cromatografic. După un anumit timp, cantitatea suplimentară de solvent este înlăturată, iar suportul este lăsat să se usuce. Interpretarea rezultatelor se face prin metode specifice de cromatografie.

Principalele elemente distincte față de stadiul cunoscut al tehnicii sunt următoarele:

- se aplică în cromatografia pe strat subțire TLC cu suport dielectric;
- în TLC crește rezoluția cromatogramei prin creșterea distanței de separare între două spoturi vecine;

- este utilizată combinația efectelor termice ale microundelor cu cele de modificare a constantei dielectrice în ansamblul probă-eluent-placă cromatografică prin utilizarea unui câmp electromagnetic cu spectru larg de frecvențe, în regim de impulsuri de putere cu durată reglabilă, controlate din meniul instalației de tratament;

- poziția liniilor de câmp electric ale distribuției de microunde este normală la placa cromatografică;

- aplicarea microundelor se face discontinuu într-un regim pulsatoriu cu o pulsație pe secundă, coeficientul de umplere al pulsului se poate regla între 20 și 900 mS. Ca rezultat, proba se află într-un regim dinamic în care există o propagare a radiației de microunde în placa cromatografică și pe suprafața ei similar cu modul de propagare în ghidul dielectric plăcă [G.Rulea, *Tehnica microundelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981, pag. 121-129].

Principalele avantaje ale acestei invenții sunt:

- îmbunătățește rezoluția de separare cromatografică în strat subțire (TLC) prin comparație cu metoda clasică prin creșterea distanței de separare între două spoturi vecine;

- se poate aplica și cromatogramelor realizate prin dezvoltare clasică prin introducerea ulterioară a suportului cromatografic în incinta de tratament a instalației de separare cu microunde, cu aplicarea unui regim de microunde adecvat.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției, care sunt în legătură și cu figurile:

- Fig. 1 reprezintă ansamblul placă cromatografică, probă și eluent față de distribuția de câmp electric, direcția de migrare a eluentului cu proba și direcția de propagare a microundelor. În această figură este prezentată principial metoda de separare cromatografică aplicată. Pe placa cromatografică compusă din suportul dielectric **2** și stratul poros de oxizi **1** este amplasat reproductibil un volum de probă (spotul inițial) **3**. Placa cromatografică cu proba este introdusă într-un vas dielectric **4** ce conține un solvent specific (eluentul) **5**. Întregul ansamblu se introduce într-un câmp de microunde cu o distribuție specifică astfel încât liniile de câmp electric **6** să fie perpendiculare pe suprafața plăcii cromatografice, distribuție de mod transversal electric TE sau transversal electro-magnetic TEM. Sensul de propagare al microundelor **7b** este dinspre vasul cu eluent și spotul de probă **3** spre extremitatea opusă, fiind același cu cel de migrare **8** a eluentului cu proba prin capilaritate. În și pe suprafața plăcii cromatografice există o propagare de microunde **7a**.

RO 123363 B1

1 - Fig. 2 reprezintă incinta coaxială de separare cromatografică planară (TLC). În
această figură este prezentată o incintă de tratament coaxială, utilizată în instalația de
3 separare și modul de amplasare a plăcii cromatografice. Incinta de tratament se compune
din perete metalic cilindric **11**, prevăzut cu capac metalic de acces **9**, miez central metalic
5 **14** coaxial față de peretele exterior și trecere coaxială prin care se conectează la generatorul
de microunde. În interiorul incintei se află un vas coaxial dielectric **12** cu capac **10**. Placa
7 cromatografică **2;1** cu proba **3** este fixată în capacul vasului coaxial **10** în canale **15** frezate
în capacul dielectric **10**, canale dispuse astfel încât să permită introducerea mai multor plăci
9 cromatografice simultan. În secțiunea A1-A2 sunt prezentate o configurație de șase canale
cu plăci cromatografice. Eluentul **5** se află în vasul dielectric coaxial la baza lui, cu un volum
11 ales astfel încât să ude zona cu spotul de probă **3** de pe placa cromatografică **1, 2**. În figură
este prezentată și poziția liniilor de câmp electric **6**, radială față de miezul central și
13 perpendiculară pe suprafața plăcilor cromatografice, distribuție specifică modului TEM în
cavitatea coaxială.

15 - Fig. 3 reprezintă incinta rectangulară de separare cromatografică planară (TLC). În
această figură este prezentată o incintă de tratament rectangulară, utilizată în instalația de
17 separare și modul de amplasare a plăcii cromatografice. Incinta se compune din perete
metalic **18** de profil dreptunghiular, capac metalic **16** cu lamele elastice (nefigurate) pentru
19 fixarea plăcii cromatografice **1, 2** și trecere de microunde coaxială compusă din miez central
metalic **20**, trecere dielectrică **22** și perete exterior metalic **21** de configurație cilindrică și
21 coaxial cu miezul **20**. Incinta rectangulară se termină la partea inferioară cu tronson similar
18a la 90°, de lungime egală cu semilungimea de undă la frecvența centrală de operare și
23 terminat cu perete metalic **18b**. În incinta rectangulară pot fi amplasate două piese polare
metalice **19**. Secțiunea C1-C2 arată configurația transversală a incintei cu piesele polare
25 montate. În incintă se află de asemenea un vas dielectric **4** cu eluent (nefigurat) și placa
cromatografică **1, 2** cu proba (nefigurată) amplasată în zona vasului cu eluent. Placa
27 cromatografică este ghidată pe laterală de ghidajele dielectrice **17**, după cum este prezentat
și în secțiunea B1-B2. În această incintă liniile de câmp electric respectă distribuția specifică
29 modului TE.

31 - Fig. 4 reprezintă instalația de separare în câmp de microunde de putere. Instalația
de separare cromatografică în câmp de microunde se compune din ansamblul generator de
microunde **28** la care este conectată incinta de tratament cromatografic **30** interschimbabilă
33 prin trecerea coaxială **24a** și un traductor de temperatură **29** specific pentru operare în câmp
de microunde de putere. Ansamblul generator de microunde **28** se compune din generatorul
35 de microunde de putere, ce poate fi un magnetron, **23** conectat la un ghid de undă **24**
terminat cu cuplajul coaxial **24a**. Generatorul de microunde este comandat de un sistem cu
37 microcontroler **26** prin intermediul sursei de înaltă tensiune **25**. Acest sistem **26** poate
comunica printr-o interfață serială **26a** cu un calculator de proces și cu o interfață specifică
39 **28** cu senzorul de temperatură **29**.

41 - Fig. 5 reprezintă distribuția câmpului de microunde în celulele de separare. În
această figură sunt prezentate distribuțiile densității de microunde de putere în incintele de
separare cromatografică prin utilizarea unui traductor termografic **31**, respectiv, distribuția
43 densității de putere pentru modul TEM în incinta coaxială și cea corespunzătoare modului
TE în incinta rectangulară [E. Surducan, V. Surducan, Traductor termografic pentru radiație
45 de microunde de putere, brevet **RO 116506**]. Traductorul **31** este amplasat într-o secțiune
diametrală a incintei de tratament. Zonele cu diferite nuanțe de gri de pe detector reprezintă
47 o secțiune a distribuției de microunde în incintă, zonele **31b** corespund maximului de câmp

RO 123363 B1

Înconjurat de zone de distribuții medii **31a**. În exteriorul distribuțiilor medii se află o distribuție minimă de microunde (zonele deschise la culoare din exteriorul zonelor medii). Diagramele ce însoțesc figurile reprezintă pe o scală arbitrară valoarea modulului intensității de câmp electric (al microundelor) în funcție de lungimea zonei în care se află placa cromatografică **1, 2**.

- Fig. 6 reprezintă imaginea de separare pe placa cromatografică.

Această figură prezintă imaginile unor plăci cromatografice în următoarele situații: (A) separare cromatografică clasică, (B) separare cromatografică în câmp de microunde în incintă rectangulară, separare cromatografică realizată clasic înainte (C) și după (D) introducerea ei în câmp de microunde în incinta rectangulară. Se observă că deplasarea spoturilor în câmp de microunde **32** se realizează pe distanță mai mare față de spotul inițial, comparabil cu deplasarea similară **33** în separarea clasică.

Instalația de separare cromatografică în câmp de microunde este prezentată în fig. 4. Instalația se compune din ansamblul generator de microunde **28** la care este conectată incinta de tratament cromatografic **30** interschimbabilă prin trecerea coaxială **24a** și un traductor de temperatură **29** specific pentru operare în câmp de microunde de putere. Ansamblul generator de microunde **28** se compune din generatorul de microunde de putere, ce poate fi un magnetron, **23** conectat la un ghid de undă **24** terminat cu trecerea coaxială **24a**. Generatorul de microunde este comandat de sistem cu microcontroler **26** prin intermediul sursei de înaltă tensiune **25**. Acest sistem **26** poate comunica printr-o interfață serială **26a** cu un calculator de proces și cu o interfață specifică **28** cu senzorul de temperatură **29**.

În incinta de tratament cromatografic are loc procesul de separare cromatografică în câmp de microunde de putere. Indiferent de tipul de incintă de tratament, condiția de funcționare a metodei este dată de asigurarea unei distribuții de câmp de microunde cu componenta de câmp electric perpendiculară pe placa cromatografică, utilizarea unui regim de microunde discontinuu și pulsatoriu, amplasarea specifică a vasului cu eluent și spotul de probă la o distanță de minim o semilungime de undă față de capătul incintei cu capac metalic, la frecvența centrală de microunde. Regimul discontinuu de aplicare a microundelor se caracterizează printr-un spectru de frecvențe în domeniul de 2,45 - 21 GHz, compus din armonici superioare frecvenței nominale de 2,45 GHz. Regimul pulsatoriu se referă la modul de aplicare a puterii de microunde și este caracterizat de o pulsație pe secundă, cu lărgimea de puls controlabilă între 10 și 100% dintr-o secundă, aleasă convenabil în funcție de natura eluentului, pentru o durată totală de tratament de 3-10 min. În fig. 1 este prezentat ansamblul placă cromatografică, probă și eluent față de distribuția de câmp electric, direcția de migrare a eluentului cu proba și direcția de propagare a microundelor. Pe placa cromatografică compusă din suportul dielectric **2** și stratul de oxizi poros **1** este amplasat reproductibil un volum de probă (spotul inițial) **3**. Placa cromatografică cu proba este introdusă într-un vas dielectric **4** ce conține un solvent specific (eluentul) **5**. Întreg ansamblul se introduce într-un câmp de microunde cu o distribuție specifică astfel încât liniile de câmp electric **6** sa fie perpendiculare pe suprafața plăcii cromatografice. Sensul de propagare al microundelor **7b** este dinspre vasul cu eluent și spotul de probă **3** spre extremitatea opusă, fiind același cu cel de migrare **8** a eluentului cu proba prin capilaritate. În și pe suprafața plăcii cromatografice există o propagare de microunde **7a**. Incintele de tratament utilizate în prezenta invenție sunt coaxiale (mod de câmp TEM) și rectangulare (mod de câmp TE) cu s-au fără concentrator de câmp, dar pot fi utilizate și alte tipuri de geometrii de incinte cu condiția existenței unei distribuții de

RO 123363 B1

1 câmp de microunde mono-modale în zona de separare cromatografică. În fig. 5 sunt prezen-
tate distribuțiile de câmp de microunde **31**, **31a**, **31b** pentru cele două tipuri de incinte de
3 tratament utilizate, respectiv, pentru modul TEM și TE.

5 Se prezintă în continuare două exemple de realizare a invenției cu cele două tipuri
de celule de tratament, coaxială și rectangulară.

7 Incinta coaxială de separare cromatografică planară (TLC) utilizată în instalația de
separare și modul de amplasare a plăcii cromatografice este prezentat în fig. 2. Incinta de
tratament se compune din perete metalic cilindric **11**, prevăzut cu capac metalic de acces
9 **9**, miez central metalic **14** coaxial față de peretele exterior și trecere coaxială **13** prin care
se conectează la generatorul de microunde. În interiorul incintei se află un vas coaxial
11 dielectric **12** cu capac **10**. Placa cromatografică **2;1** cu proba **3** este fixată în capacul vasului
coaxial **10** în canale **15** frezate în capacul dielectric **10**, canale dispuse astfel încât să
13 permită introducerea mai multor plăci cromatografice simultan. În secțiunea A1-A2 este
prezentată o configurație de șase canale cu plăci cromatografice. Eluentul **5** se află în vasul
15 dielectric coaxial la baza lui, având un volum ales astfel încât să ude zona cu spotul de probă
3 de pe placa cromatografică **1, 2**. În figură este prezentată și poziția liniilor de câmp electric
17 **6**, radială față de miezul central **14** și perpendiculară pe suprafața plăcilor cromatografice,
distribuție specifică modului TEM.

19 Incinta rectangulară de separare cromatografică planară (TLC) utilizată în instalația
de separare și modul de amplasare a plăcii cromatografice sunt prezentate în fig. 3. Incinta
21 se compune din perete metalic **18** de profil dreptunghiular, capac metalic **16** cu lamele elas-
tice (nefigurate) pentru fixarea plăcii cromatografice **1, 2** și trecere de microunde coaxială
23 compusă din miez central metalic **20**, trecere dielectrică **22** și perete exterior metalic **21** de
configurație cilindrică și coaxial cu miezul **20**. Incinta rectangulară se termină la partea infe-
25 rioară cu un tronson similar **18a** la 90° , de lungime egală cu semilungimea de undă la frec-
vența centrală de operare și terminat cu perete metalic **18b**. În incinta rectangulară pot fi
27 amplasate două piese polare metalice **19**. Secțiunea C1-C2 arată configurația transversală
a incintei cu piesele polare montate și distribuția de câmp electric specifică modului TE. În
29 incintă se află de asemenea un vas dielectric **4** cu eluent (nefigurat) și placa cromatografică
1, 2 cu proba (nefigurată) amplasată în zona vasului cu eluent. Placa cromatografică este
31 ghidată pe laterală de ghidajele dielectrice **17** după cum este prezentat și în secțiunea B1-B2.

33 Incintele de separare cromatografică **30** se conectează la un sistem generator de
microunde **28** având ca generator **23** un magnetron, cu domeniul de valori al puterii maxime
generate de (400-1200 W). Regimul de tratament se selectează din comanda generatorului
35 de microunde **26**, respectiv se alege temperatura maximă ce poate fi atinsă de eluent în
domeniul de 20-100°C, pentru regimul pulsatoriu de un puls pe secundă se alege lărgimea
37 de puls, controlabilă între 10 și 100% dintr-o secundă și durata totală de tratament între 3
și 10 min. Temperatura eluentului este mărimea care controlează iradierea cu microunde,
39 atingerea temperaturii prestabilite determinând oprirea pulsurilor de microunde până când
temperatura scade sub valoarea prestabilă. Din acest motiv, senzorul de temperatură **29** este
41 un element important în bucla de control, fiind ales să reziste la densități de putere de
microunde maxime de 60 W/cm².

43 Separarea cromatografică în câmp de microunde conform prezentei invenții poate
fi realizată în două moduri, prin introducerea directă a plăcii cromatografice în incinta de
45 tratament în câmp de microunde, pentru o durată determinată pentru fiecare situație în parte
sau prin realizarea separării cromatografice clasic urmată de introducerea plăcii în incinta
47 de tratament în câmp de microunde de putere pentru o durată de timp specifică.

RO 123363 B1

În fig. 6 sunt prezentate imaginile unor plăci cromatografice cu separarea consti- 1
tuenților realizată în următoarele situații: (A) separare cromatografică clasică, (B) separare 3
cromatografică în câmp de microunde în incintă rectangulară, separare cromatografică 5
realizată clasic, înainte (C) și după (D) introducerea ei în câmp de microunde în incinta 7
rectangulară. Se observă că deplasarea spoturilor în câmp de microunde **32** se realizează 5
pe distanță mai mare față de spotul inițial, comparabil cu deplasarea similară **33** în separarea 7
clasică.

În rezumat, elementele de noutate ale acestei invenții sunt:

Instalația de separare cromatografică în câmp de microunde compusă din ansamblul 9
generator de microunde **28** la care este conectată incinta de tratament cromatografic **30** 9
interschimbabilă prin trecerea coaxială **24a** și un traductor de temperatură **29** specific pentru 11
operare în câmp de microunde de putere. Ansamblul generator de microunde **28** se com- 13
pune din generatorul de microunde de putere, ce poate fi magnetron, **23** conectat la un ghid 13
de undă **24** terminat cu trecerea coaxială **24a**. Generatorul de microunde este comandat de 15
sistem cu microcontroler **26** prin intermediul sursei de înaltă tensiune **25**. Acest sistem **26** 15
poate comunica printr-o interfață serială **26a** cu un calculator de proces și cu o interfață 17
specifică **28** cu senzorul de temperatură **29** ales să reziste la densități de putere de 17
microunde maxime de 60 W/cm^2 . Regimul de microunde este discontinuu și pulsatoriu, 19
caracterizat printr-un spectrul de frecvențe în domeniul de 2,45 - 21 GHz, compus din armo- 19
nici superioare frecvenței nominale de 2,45 GHz și un regim de aplicare a puterii de 21
microunde de o pulsație pe secundă, cu lărgimea de puls controlabilă între 10 și 100%. 21
Puterea de microunde generată se încadrează în intervalul de 400-1200 W. Realizarea 23
separării cromatografice are loc în incintă de tratament cromatografic specifică, în câmp de 23
microunde de putere cu controlul temperaturii de eluent în domeniul de 20-100°C. Indiferent 25
de tipul de incintă de tratament, condiția de funcționare a metodei este dată de asigurarea 25
unei distribuții de câmp de microunde cu componenta de câmp electric perpendiculară pe 27
placa cromatografică (în mod TEM sau TE), utilizarea unui regim de microunde în impulsuri, 27
amplasarea specifică a vasului cu eluent și a plăcii cromatografice cu spotul de probă la o 29
distanță de minimum o semilungime de undă față de capătul incintei cu capac metalic, la 29
frecvența nominală de microunde. Sensul **7b** de propagare a microundelor, conform fig. 1, 31
este dinspre vasul cu eluent și placa cromatografică cu spotul de probă **3** spre extremitatea 31
opusă, fiind același cu cel de migrare **8** a eluentului cu proba, prin capilaritate. În și pe 33
suprafața plăcii cromatografice există o propagare de microunde **7a**. 33

Separarea cromatografică în câmp de microunde conform prezentei invenții poate 35
fi realizată în două moduri, prin introducerea directă a plăcii cromatografice în incinta de 35
tratament în câmp de microunde pentru o durată determinată pentru fiecare situație în parte 37
sau prin realizarea separării cromatografice clasic, urmată de introducerea plăcii în incinta 37
de tratament în câmp de microunde de putere pentru o durată de timp specifică.

Regimul de microunde este controlat cu un sistem cu microprocesor, regimul de 39
operare al microundelor se face discontinuu într-un regim pulsatoriu cu o pulsație pe 39
secundă, coeficientul de umplere al pulsului se poate regla între 20 și 900 mS. Ca rezultat, 41
proba se află într-un regim dinamic în care există o propagare a radiației de microunde în 41
placa cromatografică și pe suprafața ei similar cu modul de propagare în ghidul dielectric 43
placă. 43

RO 123363 B1

Revendicări

1
3 1. Metodă de separare cromatografică pe strat subțire, TLC, în câmp de microunde
5 de putere, **caracterizată prin aceea că** se aplică un spot de analizat (3) pe un suport cro-
7 matografic dielectric planar (2) având un strat poros de oxizi (1) depus pe o față, ansamblu
9 care se introduce împreună cu un vas (4) cu eluent (5) într-o incintă de separare (30) caracte-
11 rizată printr-o distribuție specifică de microunde în mod transversal electric TE sau transversal
13 electro-magnetic TEM, componenta de câmp electric (6) a câmpului de microunde având liniile
15 de câmp aplicate perpendicular pe suportul cromatografic planar cu spotul de analizat (1, 2),
17 iar incinta (30) este conectată la un ansamblu generator de microunde (28) de putere maximă
19 în domeniul 400-1200 W, aplicarea microundelor se face într-un regim discontinuu,
21 caracterizat de emisia simultană unui spectru larg de frecvențe în domeniul de 2,45 - 21 GHz,
23 compus din armonici superioare frecvenței nominale de 2,45 GHz, și un regim pulsatoriu în
25 putere cu o pulsație pe secundă, cu lărgime de puls controlabilă între 10 și 100% dintr-o
27 secundă, aleasă convenabil în funcție de natura eluentului, pentru o durată totală de tratament
29 de 3-10 min, cu controlul temperaturii maxime în eluent în domeniul 20-100°C, într-un regim
31 de activare prestabilit dintr-un sistem cu microcontroler (26) ce comandă generatorul de
33 microunde (23), sistem prin care se controlează temperatura de eluent, lărgimea de puls și
35 timpul de tratament, interpretarea rezultatelor făcându-se prin metode specifice de
37 cromatografie planară.

21 2. Metodă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** metoda se aplică unei
23 cromatograme pe suport dielectric planar, obținute în mod clasic, înainte de evaporarea to-
25 tală a solventului de pe suport, cu scopul creșterii rezoluției de separare.

25 3. Instalație de separare cromatografică în câmp de microunde, **caracterizată prin**
27 **aceea că** este compusă dintr-un ansamblu generator de microunde (28) la care este conec-
29 tată o incintă de tratament cromatografic (30) interschimbabilă printr-o trecere coaxială (24a)
31 și un traductor de temperatură (29) specific pentru operare în câmp de microunde de putere.

29 4. Instalație conform revendicării 3, **caracterizată prin aceea că** ansamblul generator
31 de microunde (28) se compune dintr-un magnetron ca generator de microunde (23) de
33 putere maximă în domeniul 400-1200 W, caracterizat de emisia simultană a unui spectru larg
35 de frecvențe în domeniul de 2,45 - 21 GHz compus din armonici superioare frecvenței nomi-
37 nale de 2,45 GHz, având un regim pulsatoriu în emisia de putere cu o pulsație pe secundă,
39 cu frecvența de 1 Hz, cu lărgime de puls controlabilă între 100 și 1000 mS, conectat la un
41 ghid de undă (24) terminat cu trecerea coaxială (24a).

35 5. Instalație conform revendicării 3, **caracterizată prin aceea că** generatorul de
37 microunde este comandat de un sistem cu microcontroler (26) ce controlează timpul de
39 tratament, temperatura eluentului și lărgimea de puls de microunde și poate comunica prin
41 interfețe seriale (26a), (27) cu perifericele calculator de proces și un senzor de temperatură (29).

39 6. Instalație conform revendicării 3, **caracterizată prin aceea că** incinta de tratament
41 este realizată într-o astfel de geometrie, încât distribuția câmpului de microunde să cores-
43 pondă modurilor transversal electric TE sau transversal electromagnetic TEM, respectiv,
45 componenta electrică din undă (6) să aibă liniile de câmp electric perpendiculare pe planul
plăcii cromatografice dielectrice (1, 2).

45 7. Instalație conform revendicării 3, **caracterizată prin aceea că** senzorul de tempe-
ratură (29) rezistă la densității de putere de microunde maxime de 60 W/cm².

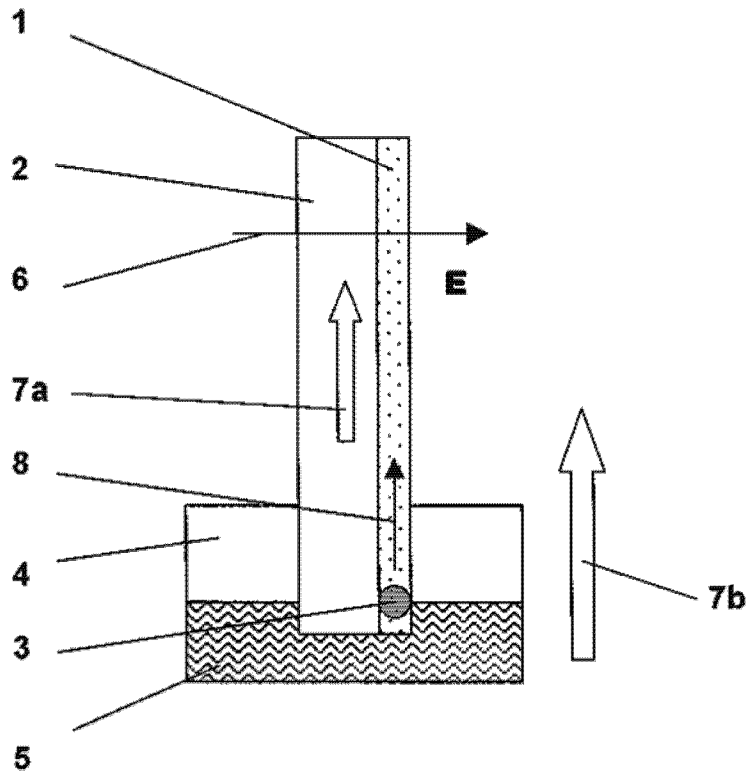
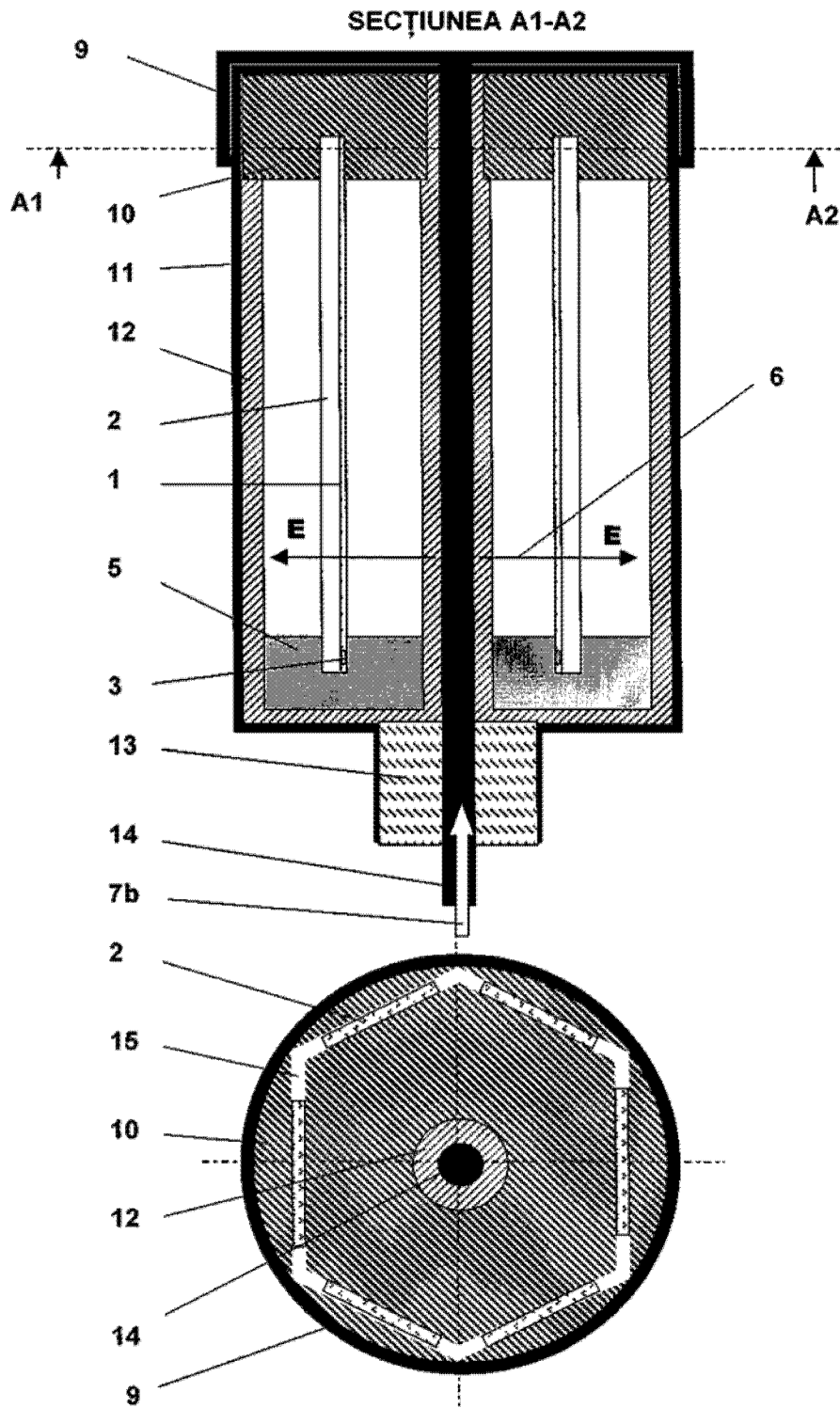


Fig. 1



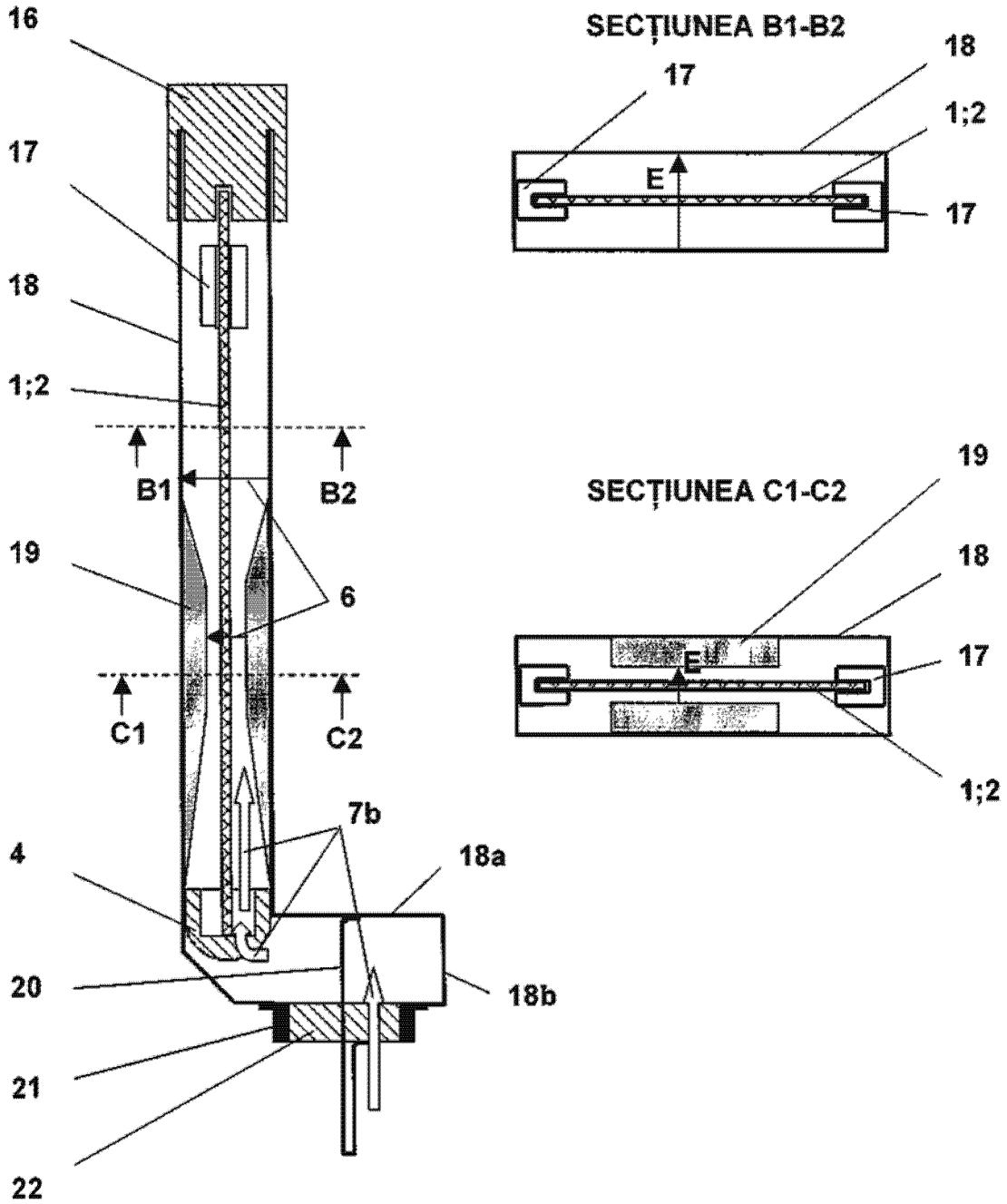


Fig. 3

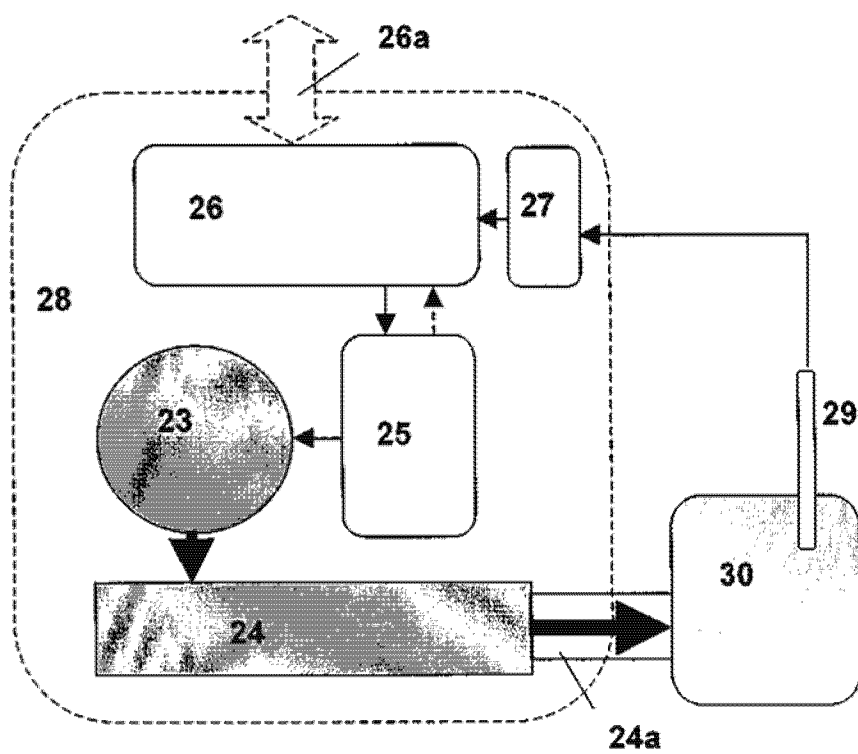


Fig. 4

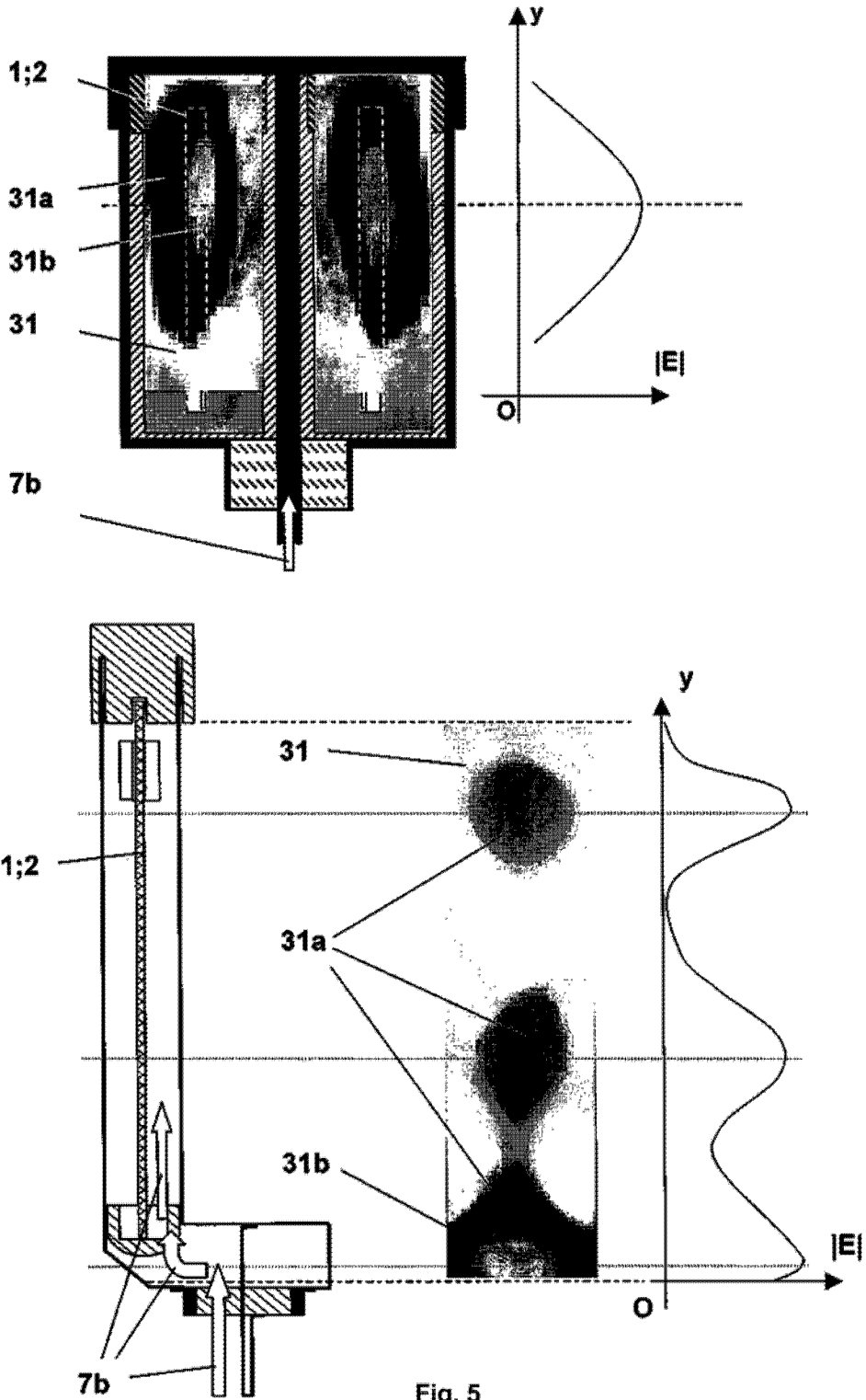


Fig. 5

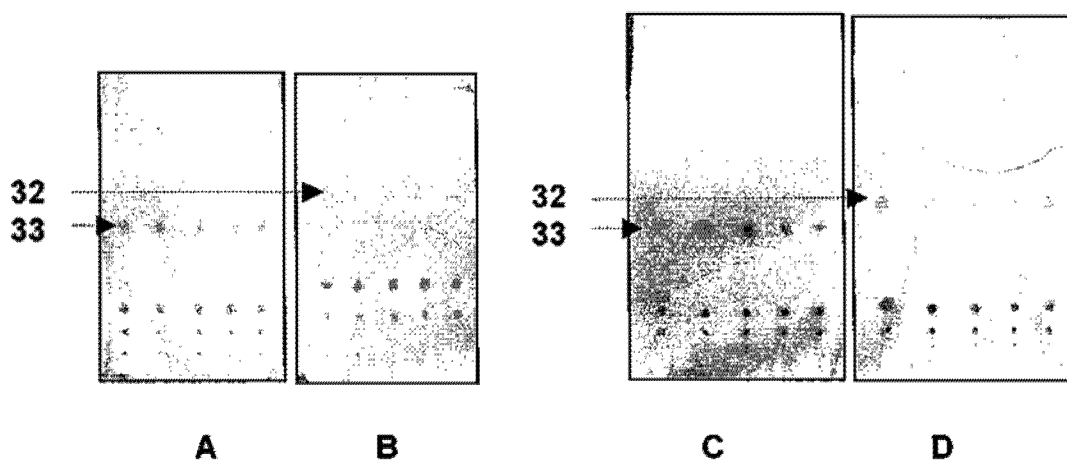


Fig. 6

