

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00160

(22) Data de depozit: 18.02.2010

(41) Data publicării cererii:
30.09.2011 BOPI nr. 9/2011

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "ȘTEFAN CEL MARE"
DIN SUCEAVA, STR.UNIVERSITĂȚII NR.13,
SUCEAVA, SV, RO

(72) Inventatori:
• GUTT SONIA, STR.VICTORIEI NR.185
BIS, SAT SFÂNTU ILIE, SV, RO;
• GUTT GHEORGHE, STR.VICTORIEI
NR. 185 BIS, SAT SFÂNTU ILIE, SV, RO;
• GUTT ANDREI, STR.VICTORIEI NR.185
BIS, SAT SFÂNTU ILIE, SV, RO

(54) CUVE SPECTROFOTOMETRICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un set de cuve fotometrice, destinate folosirii pe aparate modulare combinate, de tip spectromicroscop, în scopul determinării concomitente a compoziției și concentrației speciilor chimice pe cale spectrală, precum și în scopul urmăririi imaginii microscopice a unor specii biologice sau chimice, din soluții lichide, pe cale optoelectronică. În acest scop este folosită o structură modulară formată dintr-un microscop (M) optic de transmisie, un spectrometru (S) miniatural cu detector diode-array și mai multe module (MC1, MC2, MC3) de cuve spectrometrice, întregul sistem fiind gestionat de tehnica de calcul (T). Primul modul de cuve (MC1) este destinat determinărilor spectrofotometrice clasice, fiind format dintr-un corp (16) din polimetacrilat de metil transparent, ce are în compunere două cuve (C1 și C2), una dintre cuve fiind destinată probei lichide de analizat, iar cealaltă solventului, partea superioară a corpului (16) fiind acoperită cu o lamelă (17) subțire, destinată îndepărtării excesului de probă lichidă într-un canal (c₁) colector. Al doilea modul de cuve (MC2) este destinat analizelor în serie și este format dintr-un corp (18) din polimetacrilat de metil transparent, având în compunere un șir de opt cuve (C1...C8), prima cuvă (C1) fiind destinată solventului, iar celelalte șapte, diferitelor probe de diverse compoziții și concentrații, partea superioară a corpului (18) fiind acoperită cu o lamelă (19) subțire, destinată îndepărtării excesului de probă într-un canal (c₂) colector. Al treilea modul de cuve (MC3) este

destinat determinării limitei de liniaritate a legii Lambert-Beer în funcție de grosimea de strat și de concentrație, și este format dintr-un corp (20) din material plastic transparent, având în compunere opt cuve (C1...C8), iar partea superioară a corpului (20) este acoperită cu o lamelă (19) subțire, destinată îndepărtării excesului de probă într-un canal (c₂) colector.

Revendicări: 4

Figuri: 6

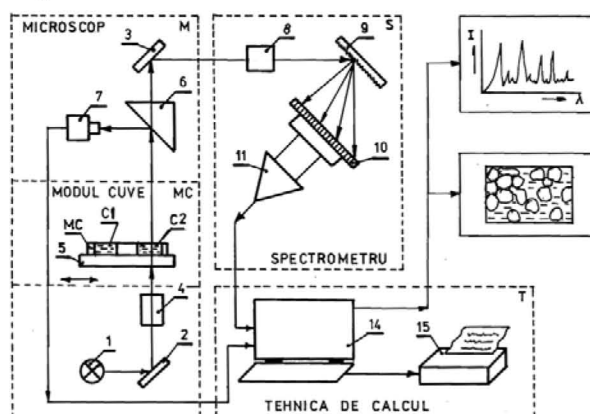


Fig. 4

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).



83

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a. 2010 00 160</i>
Data depozit <i>18-02-2010</i>

CUVE SPECTROFOTOMETRICE

Invenția se referă la un set de cuve fotometrice destinate folosirii pe aparate modulare combinate de tip spectro-microscop în scopul determinării concomitente, a compoziției și concentrației speciilor chimice pe cale spectrală, precum și în scopul urmăririi imaginii microscopice a unor specii biologice sau chimice din soluții lichide pe cale optoelectronică. Prin diferite configurări ale modulelor echipamentului, cu aceste cuve sunt posibile măsurări fotometrice de concentrație pentru o anumită specie chimică sau biologică precum și măsurări de turbiditate din soluții transparente sau tulburi.

În scopul analizei chimice pe cale spectrometrică a compoziției și concentrației soluțiilor lichide sunt folosite spectrometre de absorbție la care fascicule de radiație electromagnetică monocromatică, realizate cu un monocromator optic trec pe rînd, în funcție de valoarea lungimii lor de undă, prin soluția analizată plasată într-o cuvă paralelipipedică intensitatea radiației monocromatice ce a traversat proba fiind măsurată cu ajutorul unei fotocelule. Atunci cînd are loc o variație a acestei intensități, respectiv o scădere a acesteia, în soluție este prezentă o anumită specie chimică ce prezintă absorbție specifică pe acea lungime de undă. Lungimile de undă corespunzătoare acestor absorbții specifice sînt constante fizice ce identifică speciile chimice respective și stau la baza analizei spectrometrice calitative. La rîndul ei intensitatea radiației monocromatice absorbite de o anumită specie chimică este direct proporțională cu concentrația acelei specii chimice și formează baza analizei spectrometrice cantitative descrisă de legea Lambert-Beer. Intensitatea radiației monocromatice absorbite de probă nu se poate determina direct, ea se măsoară cu un sistem fotoelectric ca fiind diferență între intensitatea radiației trimisă spre probă și intensitatea radiației ieșită din probă. La spectrometre de ultima generație, prin proba de analizat lichidă se transmite radiație policromatică care suferă absorbții specifice pe anumite lungimi de undă în măsura în care speciile chimice care au absorbție specifică pe acele lungimi de undă sînt prezente în probă. După traversarea probei radiația policromatică cade pe o rețea de difracție fixă, care o descompune spectral după lungimea de undă, de unde este reflectată pe un șir de fotodiode (Diode-Array), fiecărei unități sau subunități de lungime de undă din spectrul transmis revenindu-i o fotodiodă. Pe fotodioda la care intensitatea radiației luminoase ce cade pe ea este mai redusă, ca urmare a unei absorbții specifice și fotocurentul dat de aceasta este corespunzător mai mic. Prin înregistrarea automată a variației fotocurenților diferitelor diode din șirul de fotodiode în funcție de valoarea lungimii de undă, valoare care este dată la rîndul ei automat de poziția fotodiodei în șirul de fotodiode, se obține o spectrogramă. Spre deosebire de prima situație descrisă unde o spectrogramă se realizează într-un anumit timp în care monocromatorul efectuează scanarea unui domeniu spectral, la spectrometrele cu detector Diode - Array, spectrele pentru speciile analizate se obțin instantaneu cu o viteză pînă la nivel de 1 spectru/0,1 milisecunde, cu efecte deosebite la urmărirea reacțiilor chimice cu cinetică rapidă. Alte avantaje ale spectrometrelor cu șir de fotodiode sînt legate de prețul de cost de cîteva ori mai mic față de un spectrometru cu monocromator mobil de scanare spectrală precum și de faptul că detecoarele Diode - Array au permis miniaturizarea unui spectrometru pînă la nivelul de cîteva cm³, de asemenea aceste

18-02-2010

spectrometre sint deosebit de fiabile și rezistente la șoc neavind elemente în mișcare.

În scopul determinării compoziției calitative și cantitative a unei probe lichide pe cale spectrometrică concomitent cu structura microscopică a acesteia este cunoscută o soluție descrisă în propunerea de invenție RO 122.599/2007 Dezavantajul principal al acestei soluții descrise constă în faptul că soluția de analizat nu poate fi dozată precis ceea ce face ca de la o măsurătoare la alta grosimea stratului examinat să nu fie absolut constantă. Legea Lambert-Beer care stă la baza măsurătorilor fotometrice :

$$A = a \cdot b \cdot c$$

unde A- absorbanta soluției

a- coeficient de absorbție molară (mărime specifică speciei analizate)

b- grosimea stratului de soluție prin care trece radiația

c- concentrația speciei chimice ce prezintă absorbție specifică

impune în schimb ca singura variabilă din circuitul fotometric să fie concentrația, în caz contrar existînd nedeterminare matematică (există mai multe solutii ale ecuației dacă ea conține mai mult de o variabilă) ceea ce duce la erori de măsurare. În afară de această constatare, cuvele fotometrice clasice au înălțimi de cca 45 mm, ceea ce depășește cu mult valoarea grosimii stratului permis de legea Lambert - Beer. Încercarea de umplere incompletă a cuvelor face imposibilă apropierea obiectivului microscopului de suprafața superioară a probei, distanța de apropiere pasîndu-se în funcție de ordinul de mărire în limitele a 0,4 - 4 mm. Toate aceste realități și constatări fac imposibilă folosirea cuvelor clasice de fotometrare la sisteme spectromicroscopice combinate.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui sistem de cuve spectrometrice ce permit obținerea unei grosimi constante a stratului de soluție analizată, cuvele fiind destinate folosirii pe microscopie optice de transmisie clasice echipate cu cameră video pentru analiză optoelectronică de imagine și cu un spectrometru miniatural cu rețea de difracție fixă și detector Diode - Array fiind astfel posibilă efectuarea concomitentă, în condiții de precizie și productivitate ridicată, atât a analizei spectrometrice cât și urmărirea optoelectronică prin camera video a structurii microscopice a probei analizate.

În scopul analizelor spectrometrice, fotometrice și microscopice conform invenției este folosit un microscop optic biologic de transmisie cu cap trinocular, un spectrometru miniatural și un sistem de cuve transparente ce conțin soluția de analizat. Pentru măsurători spectrofotometrice sau fotometrice precum și pentru determinarea concomitentă și a structurii microscopice a probei lichide, radiația luminoasă trece prin proba de analizat preluînd din aceasta atât informații spectrale cât și informații de imagistică. După traversarea probei și a opticii microscopului radiația luminoasă se divide în capul trinocular cu prismă al microscopului, o parte din ea trece spre spectromicroscopul miniatural cu detector Diode/ Array din ea fiind extrase și prelucrate informațiile spectrale sau de turbiditate, iar cealaltă parte a radiației trece spre ocular sau după caz spre sistemul optoelectronic pentru analiza microscopică a probei.

Cuvele conform invenției sînt orificii cilindrice realizate în plăci paralelepipedice din polimetacrilat de metil, avînd diametrul interior de 6 mm și înălțimi cuprinse între 1 mm și 10 mm, limitate inferior și superior de două lamele din sticlă optică

planparalelă. Lamela inferioară este fixată prin lipire nedemontabilă pe placa din polimetacrilat de metil, iar lamela superioară este mobilă, prin deplasarea ei pe rizontală fiind realizată îndepărtarea excesului de lichid astfel încît grosimea stratului de lichid analizat să fie de valoare precisă. La introducerea soluției de analizat în cavitățile cilindrice se realizează un exces ușor în fiecare compartiment al modulului de cuve, astfel încît lichidul să formeze un menisc în partea superioară. Acest menisc este îndepărtat de către lamela de sticlă superioară prin împingerea acesteia pe orizontală spre un canal paralelepipedic care preia excesul de lichid. În felul acesta, între lamela inferioară din sticlă și lamela superioară din sticlă se închide un volum de lichid de grosime constantă. Pentru a corespunde tuturor cerințelor spectrometriei moleculare precum și diferitelor aplicații spectrometrice, avînd în vedere și faptul că microscopul modern dispune de construcție de mese de deplasare în coordonate X-Y, aceste cuve se realizează sub formă de module în mai multe variante constructive :

- cu două cavități pentru măsurări de compensație a absorbantei solventului. În această situație în una din cavitățile cilindrice se găsește solventul, iar în cealaltă, soluția de analizat
- cu matrice de cavități pentru măsurări în serie mare. În această situație, placa de polimetacrilat de metil conține mai multe cavități cilindrice, identice, așezate pe linii și coloane sub forma unei matrici. După așezarea plăcii cu matrice pe masa microscopului se deplasează pe rînd, manual sau motorizat, fiecare cavitate în dreptul fasciculului luminos urmată de fotometrarea stratului de soluție și de analiză chimică calitativă și cantitativă și după caz și de examinarea structurii microscopice a probei.
- cu mai multe cavități cilindrice în linie, fiecare cavitate avînd înălțime diferită față de cea precedentă ceea ce duce la grosimi diferite de strat de soluție de la o cavitate la alta. Acest aranjament este folosit pentru determinarea grosimii optime de strat care să permită lucrul în zona liniară a legii Lambert-Beer la fotometrare, numai zona liniară oferind precizie ridicată la analiză. Depășirea zonei liniare este cauzată fie de concentrații prea mari ale speciei analizate în soluție folosind aceeași grosime de strat, fie de grosimi prea mari de strat a soluției analizate la aceeași concentrație a speciei analizate. Pentru determinarea limitei de liniaritate pentru cele două condiții se realizează cu o familie de curbe de natura celor din figura 4 în care se marchează limita de liniaritate în funcție de concentrație și de grosimea de strat cu o curbă înfășurătoare a punctelor limită. În scopul realizării practice familiei de curbe se fotometrează pe rînd cavitățile cu grosimi diferite de soluție conținînd toate aceeași concentrație, după care se golește modulul de cuve, se spală și se introduce altă concentrație în cuvele modulului. După epuizarea măsurătorilor de absorbantă pentru toate concentrațiile preparate. Cu perechile de valori absorbantă-concentrație se reprezintă pentru diferitele valori ale grosimii de strat familia de curbe din figura 3 cu marcarea limitei de liniaritate. Prin introducerea memorării electronice a valorilor de absorbantă, concentrație și grosime de strat ce descriu familia de curbe se poate determina pentru o anumită analiză spectrometrică automat limita de liniaritate în condiții date.

Modul operator cîu folosirea cuvelor spectrometrice conform invenției este următorul: un modul de două sau mai multe cuve este așezat pe masa microscopului și adus în dreptul fasciculului luminos policromatic, realizat de sursa de iluminare a microscopului, astfel încît acesta să treacă prin zona centrală a cuvei

18-02-2010

cu soluție de analizat, după care se realizează deplasarea fină a mesei microscopului pe verticală pînă cînd pe monitor apare o imagine video clară a suprafeței probei lichide. Din acest moment se poate comanda preluarea electronică a spectrului și a imaginii video care sînt transmise automat în baza de date. În continuare, pentru o altă analiză, operațiile se repetă deplasînd în aceleași condiții o altă cuvă din modul în dreptul fascicului luminos. La urmărirea și cercetarea unor cinetici chimice sau biochimice achiziția în baza de date a spectrului și a imaginii microscopice, corespunzătoare unui anumit timp din cinetică, se face automat la intervale de timp presetate din calculator.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- folosind un microscop de transmisie obișnuit, un spectrometru miniatural de tip Diode-Array și o cuvă conform invenției sînt posibile concomitent atît analize spectrometrice calitative și cantitative cît și examinări microscopice pentru probe sub formă de soluții lichide transparente
- folosind un microscop de transmisie obișnuit, un fotometru miniatural și un modul de cuve conform invenției sînt posibile concomitent atît analize fotometrice cantitative cît și examinări microscopice pentru probe sub formă de soluții lichide transparente
- folosind un microscop de transmisie obișnuit, un fotometru miniatural și o cuvă conform invenției sînt posibile concomitent atît analize turbidimetrice cantitative cît și examinări microscopice pentru probe sub formă de soluții lichide tulburi
- se realizează o cuvă de fotometrare la care grosimea de strat a soluției analizate are valoare cunoscută și constantă ceea ce permite măsurarea absorbantei în condiții de precizie ridicată
- se realizează un set de cuve de fotometrare care dau naștere unui sistem flexibil care la niște costuri minime acoperă o problemă largă a spectrometriei de absorbție moleculară
- se realizează o cuvă specială, cu grosimea soluției variabilă care permite determinarea rapidă atît a grosimii optime de strat cît și a concentrației limită la care legea Lambert - Beer are caracter liniar

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figurile , 1,2,3 și 4 care reprezintă :

Fig. 1 - modul fotometric cu două cuve

Fig. 2 - modul fotometric cu mai multe cuve

Fig. 3 - modul fotometric avînd cuve cu grosimi diferite de soluție de analizat

Fig. 4 - schema de principiu a structurii spectro-microscopice modulare folosită pentru analiză spectrofotometrică și microscopice concomitentă la soluții

Fig.5 - schema de principiu a structurii fotometru -microscop modulare folosite pentru analiza chimică fotometrică cantitativă și pentru analiza turbidimetrică cantitativă în paralel cu analiza microscopice

Fig.6. aspectul familiei de curbe obținute cu modulul MC3 în scopul determinării limitei de liniaritate a legii Lambert- Beer

Pentru determinări combinate de tip spectro-microscopice sau fotometro-microscopice este folosită o structură modulară formată dintr-un microscop **M** optic de transmisie, un spectrometru **S** miniatural cu rețea de difracție fixă și detector



Diode- Array sau un fotometru **F** cu detector fotodiodă și mai multe tipuri de module **MC1, MC2, MC3** conținând cuve transparente pentru solvent și probele lichide de analizat, întregul sistem fiind gestionat de tehnică **T** de calcul după un program specific. Microscopul optic este format dintr-o sursă **1** de radiație două oglinzi **2** și **3** cu reflexie totală, un colimator **4** optic o masă **5** de deplasare în coordonate x-y, o prismă **6** optică de divizare, o cameră **7** video. Spectrometrul **S** miniatural este format dintr-un colimator **8** optic, o rețea **9** de difracție fixă, un detector **10** Diode-Array și un amplificator **11** electronic. Fotometrul are în componere un tambur **12** rotativ cu filtre optice atașat colimatorului **4**, un alt colimator **8** optic, o fotodiodă **13** și un amplificator **11** electronic. Tehnica de calcul conține un calculator **14**, o imprimantă **15** electronică și soft de achiziție și prelucrare date.

Modulul de cuve **MC1** este destinat determinărilor spectrofotometrice clasice și este formată dintr-un corp **16** din polimetacrilat de metil incolor transparent realizat prin injecție în matriță și are în componere două cuve **C₁** și **C₂**, ambele cu diametrul interior de 10 mm, una din cuve fiind destinată probei lichide de analizat și una pentru solvent, în partea superioară corpul **16** din polimetacrilat de metil incolor transparent este acoperit cu o lamela **17** subțire din sticlă optică planparalelă destinată îndepărtării excesului de probă lichidă într-un canal colector **c₁**, lamela **17** fiind ghidată în timpul deplasării.

Modulul de cuve **MC2** este destinat analizelor în serie și se compune dintr-un corp **18** din material plastic transparent realizat prin injecție în matriță și are în componere un șir de opt cuve **C₁..... C₈** toate având diametrul interior de 10 mm, prima dintre cuve fiind destinată solventului, iar celelalte șapte diferitelor probe având diverse compoziții și concentrații dar având același solvent. În partea superioară, corpul **18** din polimetacrilat de metil transparent este acoperit cu o lamela **19** subțire din sticlă optică planparalelă destinată îndepărtării excesului de probă într-un canal colector **c₂**, lamela **19** fiind ghidată în timpul deplasării.

Modulul de cuve **MC3** este destinat determinării limitei de liniaritate a legii Lambert-Beer în funcție de grosimea de strat și în funcție de concentrație și se compune dintr-un corp **20** din polimetacrilat de metil transparent realizat prin injecție în matriță și are în componere un șir de opt cuve **C₁..... C₈**, toate având diametrul interior de 10 mm, înălțimea cuvelor cilindrice variind în limitele 1-10 mm în trepte de valori bine stabilite, partea superioară a corpului **20** din polimetacrilat de metil transparent este acoperit cu o lamelă **19** subțire din sticlă optică planparalelă destinată îndepărtării excesului de probă într-un canal colector **c₃** lamela **19** fiind ghidată în timpul deplasării.

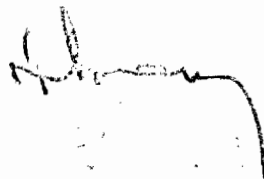
REVENDICARE

1. Invenția cuve fotometrice, caracterizată prin aceea că în vederea determinării concomitente și în condiții de precizie ridicată atât a compoziției chimice calitative și cantitative- cât și a turbidității soluțiilor prin măsurări spectrofotometrice sau fotometrice precum și în vederea urmăririi pe cale optoelectronică a structurii microscopice a probelor lichide transparente sau tulburi este folosită o structură modulară formată dintr-un microscop (**M**) optic de transmisie un spectrometru (**S**) miniatural cu detector Diode-Aray și mai multe module (**MC1**), (**MC2**), (**MC3**), de cuve spectrometrice destinate probelor lichide analizate, întregul sistem fiind gestionat de tehnică (**T**) de calcul după un program specific.

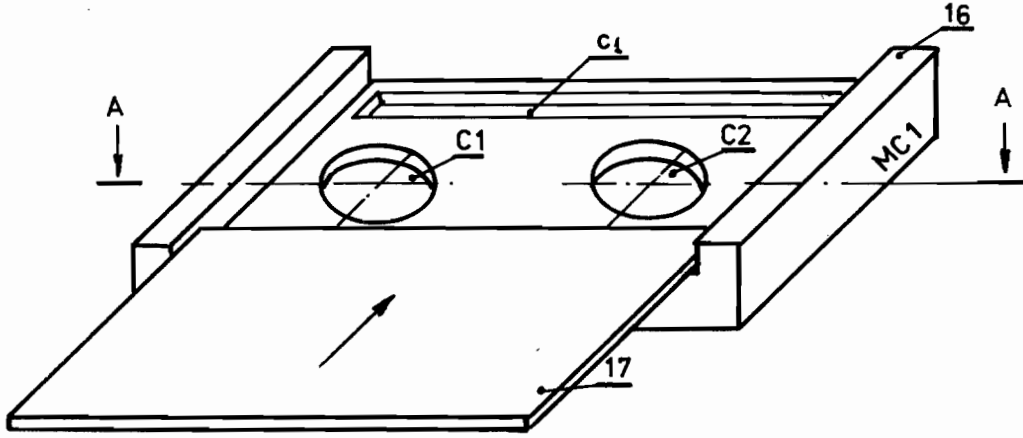
2. Modulul de cuve (**MC1**), conform revendicării principale, este destinat determinărilor spectrofotometrice clasice și este format dintr-un corp (**16**) din material plastic transparent realizat prin injecție în matriță și are în componere două cuve (**C₁**) și (**C₂**), ambele cu diametrul interior de 10 mm, una din cuve fiind destinată probei lichide de analizat și una pentru solvent, partea superioară a corpului (**16**) din polimetacrilat de metil transparent este acoperită cu o lamelă (**17**) subțire din sticlă optică planparalelă destinată îndepărtării excesului de probă lichidă într-un canal (**c₁**), colector, lamela (**17**) fiind ghidată în timpul deplasării.

3. Modulul de cuve (**MC2**), conform revendicării principale, este destinat analizelor în serie și este format dintr-un corp (**18**) polimetacrilat de metil transparent realizat prin injecție în matriță și are în componere un șir de opt cuve (**C₁.....C₈**) toate avînd diametrul interior de 10 mm, prima din cuve fiind destinată solventului, iar celelalte șapte cuve diferitelor probe avînd diverse compoziții și concentrații dar avînd același solvent, partea superioară a corpului (**18**) din polimetacrilat de metil transparent este acoperită cu o lamelă (**19**) subțire din sticlă optică planparalelă destinată îndepărtării excesului de probă într-un canal (**c₂**) colector, lamela (**19**) fiind ghidată în timpul deplasării.

4. Modulul de cuve (**MC3**), conform revendicării principale, este destinat determinării limitei de liniaritate a legii Lambert-Beer în funcție de grosimea de strat și în funcție de concentrație și este format dintr-un corp (**20**) din polimetacrilat de metil transparent realizat prin injecție în matriță și are în componere un șir de opt cuve (**C₁.....C₈**), toate avînd diametrul interior de 10 mm, înălțimea cuvelor cilindrice variind în limitele 1-10 mm în trepte de valori bine stabilite, partea superioară a corpului (**20**) din polimetacrilat de metil transparent este acoperită cu o lamelă (**19**) subțire din sticlă optică planparalelă destinată îndepărtării excesului de probă într-un canal (**c₃**) colector, lamela (**19**) fiind ghidată în timpul deplasării.



26



SECTIUNEA A-A

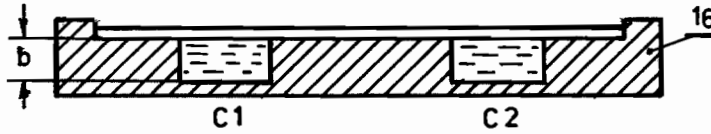
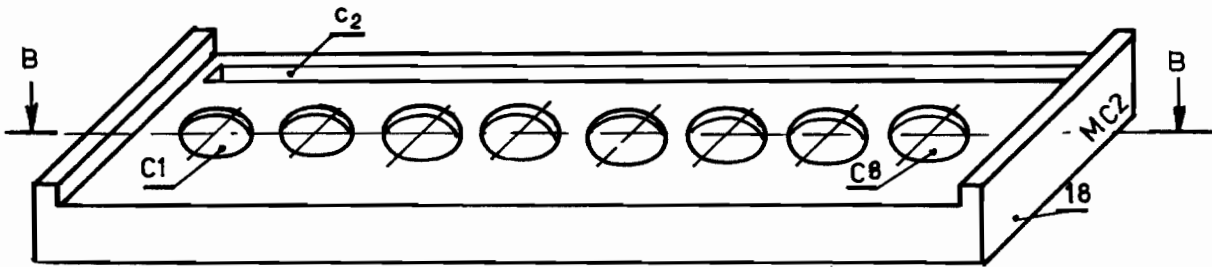


FIG. 1



SECTIUNEA B-B

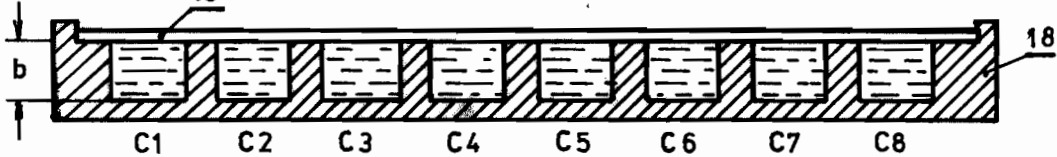
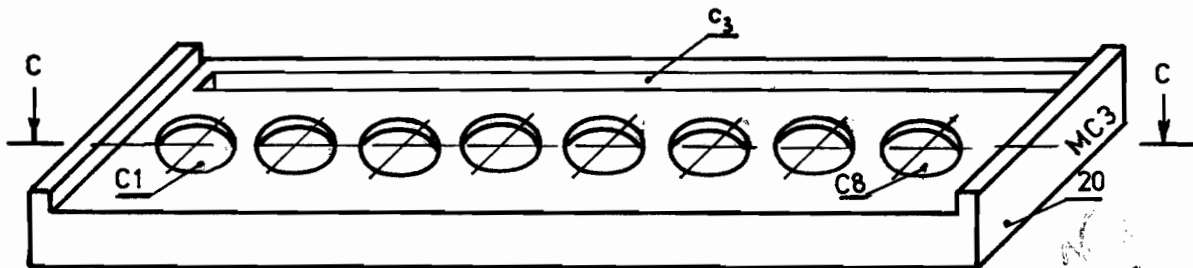


FIG. 2



SECTIUNEA C-C

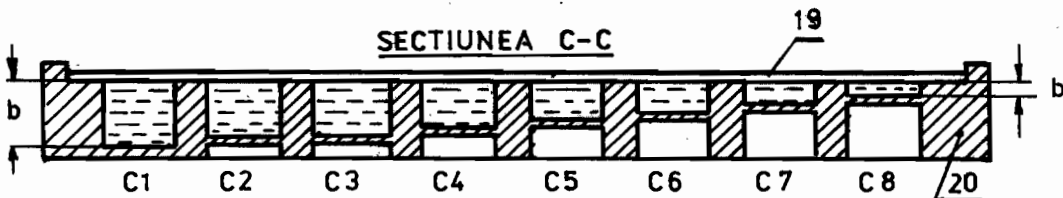


FIG. 3

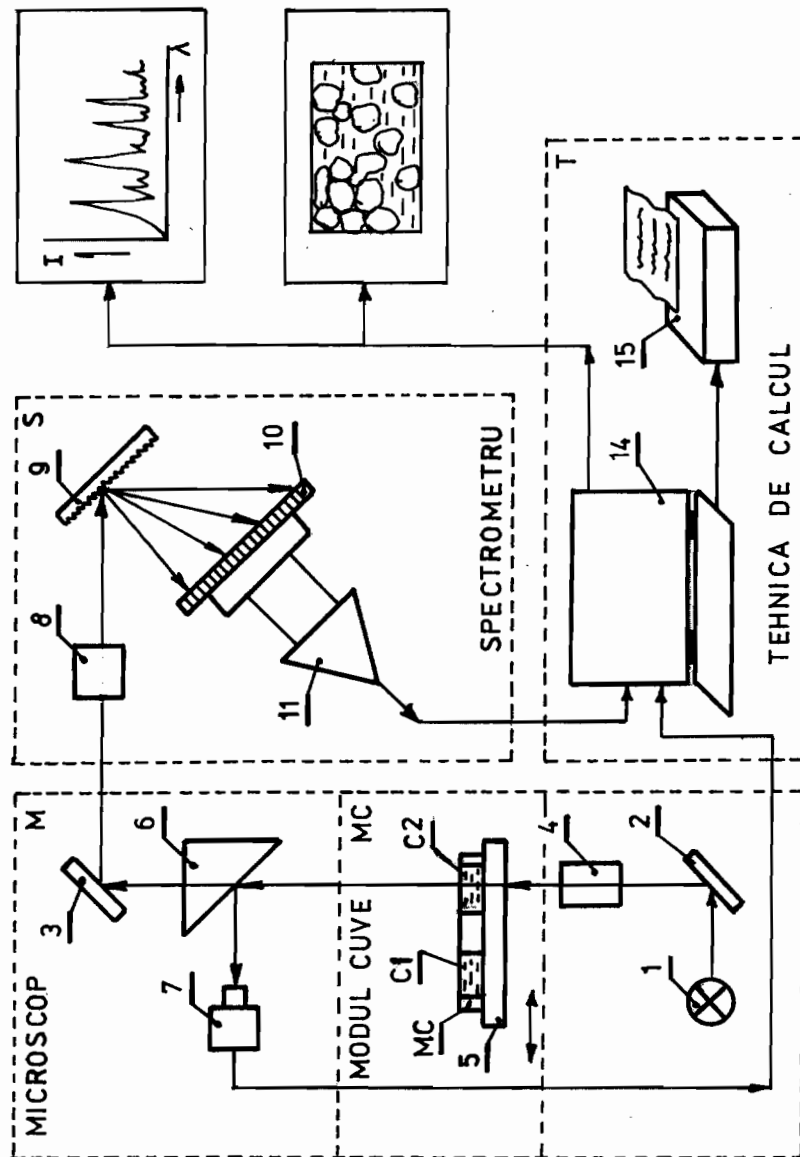


FIG. 4

[Handwritten signature]

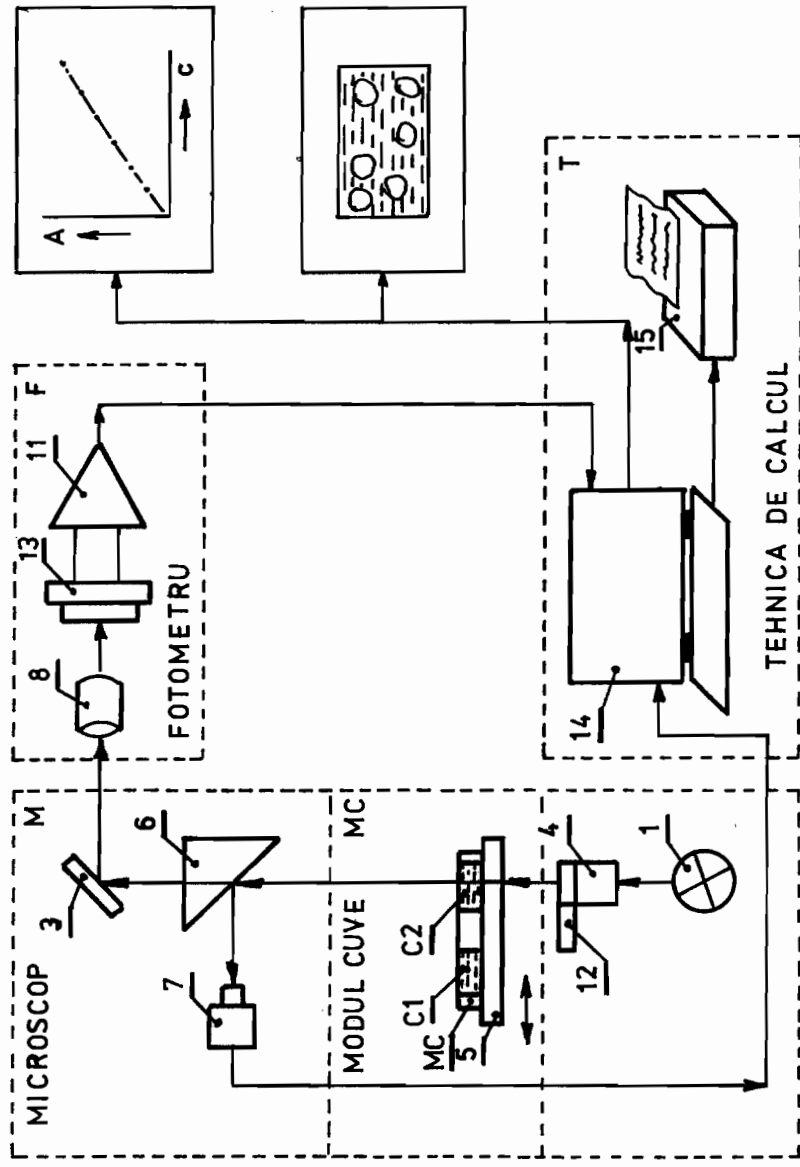


FIG.5

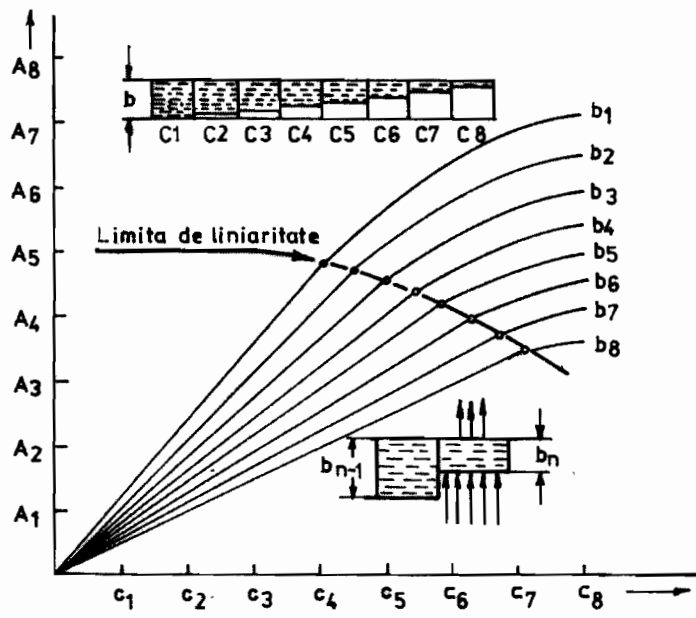


FIG.6