



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00548**

(22) Data de depozit: **24/06/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2017** BOPI nr. **3/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2012 BOPI nr. **1/2012**

(73) Titular:
• **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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 126238 A2; RO 125045 A0;
RO 122600 B1

(54) **FOTOMETRU PENTRU ANALIZA APEI**



RO 127047 B1

1 Invenția se referă la un aparat electronic portabil, destinat determinării *in situ* a
concentrației pe cale spectrocolorimetrică a mai multor specii chimice diferite, prezente în apa
3 de analizat.

5 Natura speciilor chimice din apă și concentrația acestora se pot determina fotocolorimetric
numai prin reacții specifice de culoare, provocate în tot atâtea probe de apă câte specii
chimice interesează. Având în vedere că apa este incoloră, în scopul aplicării fotometrării
7 probelor de apă, este necesar ca în prima fază să fie realizată o reacție chimică de culoare între
specia chimică urmărită, prezentă în proba de analizat, și un reactant specific, intensitatea
9 culorii rezultate fiind proporțională cu concentrația speciei chimice urmărite. În faza a doua,
soluția colorată rezultată este fotometrată la o lungime de undă specifică speciei urmărite, cu
11 scopul stabilirii valorii absorbantei A optice a soluției, valoare ce reprezintă o expresie a concen-
trației c a speciei urmărite, a grosimii de strat b fotometrat și a coeficientului a de absorbție
13 molară, baza matematică a fotocolorimetriei fiind dată de legea Lambert - Beer:

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (1)$$

15 În condiții date, mărimile a și b au valori constante, ca atare relația (1) se poate
exprima ca:

$$A = k \cdot c \quad (2)$$

17 ultima relație reprezentând ecuația curbei de calibrare. În scopul realizării practice a curbei de
19 calibrare, se măsoară pe rând absorbantele fotometrice $A_1 \dots A_n$ pentru soluții cu concentrațiile
 $c_1 \dots c_n$ cunoscute, realizate, la rândul lor, cu reactivi analitici puri ai speciilor chimice urmărite.
21 După fotometrarea tuturor probelor etalon, perechile de valori absorbantă fotometrică A -
concentrație c sunt introduse în memoria calculatorului. Orice măsurare ulterioară a absorbantei
23 fotocolorimetrică a unei probe de analizat este extrapolată prin soft pe această curbă, pe
display-ul fotometrului fiind afișată automat concentrația rezultată ca urmare a extrapolării.

25 Pentru determinarea fotocolorimetrică a concentrației diferitelor specii chimice din apă,
sunt cunoscute, la ora actuală, diferite tehnici și echipamente de laborator și de teren.

27 La tehnicile și echipamentele de laborator se prepară reactivii de culoare de o anumită
concentrație, din care se dozează în fiecare probă de apă analizată un anumit volum
29 stoichiometric necesar, ca reacția de culoare să fie completă, după care are loc fotometrarea
soluției colorate. La tehnicile și echipamentele de teren utilizate la analiza *in situ*, sunt folosite
31 fotometre portabile și kit-uri chimice cu reactivii de colorare de concentrații prescrise, predozați
și preambalați de producători specializați. La ora actuală, sunt folosite două tipuri de kit-uri care
33 presupun și tehnici de lucru corespunzătoare; astfel, se folosesc:

35 - kit-uri lichide sau pulverulente, livrate capsulat în doză unică, ce sunt amestecate cu
apa de analizat dozată și ea precis, într-o cuvă de sticlă paralelipipedică sau cilindrică, cuvă în
care are loc, în prima fază, reacția de culoare, iar în faza a doua, fotometrarea;

37 - kit-uri livrate sub formă lichidă, predozate precis, în tuburi din sticlă de unică utilizare,
peste care se dozează un volum precis de apă de analizat. Ca și în cazul precedent, în aceste
39 recipiente are loc prima dată reacția de culoare, iar ulterior se trece la fotometrarea soluției
colorate direct prin peretele tuburilor de sticlă de unică utilizare.

41 La tehnicile și echipamentele de teren există dezavantaje legate de prețul de cost ridicat
al kit-urilor chimice cu reactivi de culoare, de prețul de cost ridicat al tuburilor de sticlă de unică
43 utilizare, precum și de productivitatea mică a analizelor, cauzată de modul de lucru și de
succesiunea fazelor.

45 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui aparat electronic
de tip fotometru portabil, destinat determinării *in situ* a concentrației mai multor specii chimice
47 diferite, de exemplu, șase specii, prezente în tot atâtea probe de apă de analizat. În acest scop
este folosit un sistem de dozare tip carusel, care permite, prin rotații manuale secvențiale și

RO 127047 B1

succesive, cu unghiuri de 60° , aducerea unei probe de apă în dreptul unui anumit dozator, ce conține un reactiv specific unei anumite specii chimice prezente în proba de apă. Prin acționarea manuală a dozatorului, reactivul stoichiometric necesar reacției de colorare este transferat în tubul de sticlă de fotometrare unde se găsește proba de apă, pentru producerea reacției de culoare. La o nouă rotație unghiulară cu 60° a platformei cu dozatoare, o altă probă de apă este adusă și centrată automat în dreptul unui dozator ce conține reactiv de culoare specific altei specii chimice din proba de apă. La dozarea celei de-a patra probe de apă, prima probă ajunge în dreptul unei fotobariere ce realizează fotometrarea apei la o lungime de undă specifică speciei chimice urmărite, lungimile de undă specifice fiind asigurate de filtre corespunzătoare, montate în fața locașurilor pentru cele șase probe de apă. Pentru un alt ciclu de lucru, se extrag cuvele cu soluție analizată, și se înlocuiesc cu alte șase probe de apă pentru analizat.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje: se elimină Kit-urile chimice de unică utilizare, se elimină tuburile de sticlă de unică utilizare, crește mult productivitatea analizei apei pe teren, scade sensibil prețul unei analize de apă realizată *in situ*.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, configurat pentru șase specii chimice, în legătură cu fig. 1...4, ce reprezintă:

- fig. 1, vederea din față a aparatului;
- fig. 2, vederea de sus a aparatului;
- fig. 3, secțiune printr-un dozator al aparatului;
- fig. 4, schema de principiu a aparatului.

Aparatul se compune dintr-o placă **1** de bază, două axe **2** și **3** de rotație, pe care se găsesc montate două roți **4** și **5** dințate identice, în angrenare, care se continuă fiecare cu câte o coroană **6** și **7**. Coroana **6** dispune de un anumit număr de locașuri cilindrice, de exemplu, șase, în care sunt poziționate vertical niște tuburi **8** din sticlă, în care se găsesc, la rândul lor, probe de apă pentru analizat. Fiecare tub cu apă este fotometrat de către un sistem fotoelectric format dintr-un corp **9**, o coloană **10** de susținere, o piuliță **11** de blocare, o sursă **12** de radiație policromatică, două lentile **13** și **14** colimatoare, un număr de șase filtre **15** optice diferite, a căror culoare corespunde absorbantei optice maxime a speciilor analizate, o fotodiodă **16**, un amplificator **17** electronic, un cablu **18** electric de legătură și o unitate **19** electronică. Coroana **7** dispune de un sistem de divizare, cu un increment unghiular de 60° , format dintr-o bilă **20**, un arc **21** de compresie, un șurub **22** de reglare și o coroană cu șase locașuri semisferice, în care intră atât bila **20**, cât și bila **23**, care acționează contactorul electric **24**, un șurub **25** cu știft de blocare a deplasării pe verticală a coroanei **7**, și un număr de șase sisteme **D₁₋₆** dozatoare. Dozatoarele **D₁₋₆** sunt formate, fiecare, dintr-o seringă **26** de dozare, din material plastic, un vârf **27** de dozare, din material plastic, un piston **28** având tija **29** filetată spre dreapta, o contrapiuliță **30** de blocare, un corp **31** cilindric, în care se găsește un sistem de divizare unghiular, realizat cu o bilă **32** și un arc **33** de compresie, un șurub **34** cu știft de blocare și o piuliță **35** randalinată, ce are în partea inferioară un număr de locașuri semisferice, egal cu numărul de divizări dorite la o rotație a piuliței **35** randalinată.

Modul de lucru este următorul:

Se montează dozatoarele, fiecare în locașul corespunzător, pe coroana **7**, și se blochează în poziția finală cu contrapiulițele **30₁₋₆**, după care se introduc tuburile **8₁₋₆** din sticlă, ce conțin probele de apă pentru analizat, în locașurile cilindrice de pe coroana **6**, și se rotește cu mâna coroana **7** spre stânga, până când dozatorul numărul unu este în dreptul probei de apă numărul unu. În continuare se activează unitatea electronică **19**, în vederea efectuării măsurătorilor de fotometrare oarbă, pentru apă necolorată. Odată cu activarea unității electronice, este memorată poziția probei numărul unu prin contactorul electric **24**. După aceasta se rotește încet

RO 127047 B1

1 coroana **7** cu unghiuri de 60° , unghiuri indicate de clic-ul divizorului cu bilă **20** și arc **21** de
2 compresie, și se menține circa o secundă fiecare probă de apă în dreptul sistemului de foto-
3 metrarare. După măsurarea intensității luminoase I_0 absorbite de apa necolorată a fiecărei probe,
4 și memorarea automată a valorilor acestora, se aduce, prin rotația coroanei **7**, dozatorul
5 numărul unu din nou în dreptul probei de apă numărul unu, după care se rotește piulița
6 randalinată **35**, până la clic-ul indicat de sistemul de divizare unghiulară, realizat cu bila **32**, și
7 arcul **33**, de compresie, ceea ce provoacă dozarea unui volum de reactiv de colorare în proba
8 de apă unde se inițiază reacția de culoare, volumul de reactiv dozat fiind corespunzător
9 deplasării pasului filetelui tije **29**, filetată spre dreapta. În faza următoare se rotește ușor
10 coroana **7** până se simte clic-ul de divizare provocat de sistemul de divizare compus din bila **20**
11 și arcul **21** de compresie. Rotirea coroanei **7** are ca efect rotirea și a roții dințate **5**, iar prin
12 angrenare, aceasta provoacă și rotirea roții dințate **4** cu același unghi, aducând în dreptul
13 dozatorului D_2 tubul **8**, din sticlă, cu a doua probă de apă pentru analizat. Dozarea reactivului
14 specific celei de-a doua specii chimice prezente în apă se realizează ca la proba numărul unu,
15 rotind piulița **35**, randalinată până la apariția clic-ului de divizare. Operația se repetă identic
16 pentru a treia probă de apă. La dozarea reactivului de culoare pentru a patra probă de apă,
17 proba de apă colorată numărul unu se găsește în dreptul traseului optic de fotometrarare format
18 din sursa **12** de radiație policromatică, lentilele **13** și **14**, colimatoare, filtrul **15**, optic și fotodioda
19 **16**. La fotometrarare are loc măsurarea intensității luminoase I_1 absorbite de probele colorate de
20 apă colorate, iar în partea electronică are loc calculul absorbantei A folosind relația (3), și
21 calculul concentrației c folosind calculul de extrapolare pe curba de calibrare:

$$A = \log \frac{I_0}{I_1} = a \cdot b \cdot c \quad (3)$$

23 Pentru simplitate constructivă și asigurarea unei înalte reproductibilități a datelor, este
24 recomandat ca toate dozatoarele folosite să aibă același pas de divizare, de exemplu, o divizare
25 cu clic la o rotație completă a celor șase piulițe **35**, randalinate, situație în care se dozează,
26 în fiecare probă de apă pentru analizat, un volum identic, corespunzător deplasării pistonului
27 cu valoarea pasului filetelui celor șase tije **29**, filetate spre dreapta. Având în vedere că, din
28 punct de vedere stoichiometric, fiecare reacție de culoare reclamă, pentru o anumită specie
29 chimică prezentă în apă, o anumită masă de reactiv de culoare, pentru fiecare reacție specifică
30 trebuie efectuat bilanțul de materiale din care se calculează concentrația fiecărui reactiv de
31 culoare folosit pentru umplerea seringilor după golirea acestora. Dat fiind faptul că seringile
32 folosite sunt deosebit de simple, faptul că reactivii de culoare au termene de garanție foarte
33 mari, precum și faptul că folosirea unor seringi dozatoare cu volumul util de reactant de 50 ml,
34 cu conținutul fiecărei seringi se pot efectua circa 50 de determinări până la reumplerea
35 acestora, și având în vedere și o înaltă acuratețe a determinărilor, este recomandat ca seringile
36 să fie de unică utilizare, iar umplerea acestora și capsularea lor să fie realizată la un producător
37 de reactivi puri recunoscut, utilizatorul având numai rolul montării acestora pe coroana **7** a
38 aparatului. Mai trebuie specificat că la reacțiile de culoare reactivul de culoare trebuie ușor
39 supradozat, un exces de reactiv influențând nesemnificativ intensitatea culorii rezultate; în
40 schimb, o subdozare influențează puternic intensitatea culorii, ceea ce duce la erori mari de
41 măsurare, la determinarea concentrației unei anumite specii chimice prezente în apă.

42 Având în vedere că numărul de speciile chimice a căror concentrație se poate determina
43 din apă, pe cale spectrocolorimetrică, este mult mai mare de șase, aparatul poate fi echipat, la
44 cerere, cu mai multe coroane rotative **6** care conțin, fiecare, filtre **15**, optice specifice noilor
45 specii; evident că, în acest scop, și dozatoarele $D_{1,6}$ vor fi încărcate cu reactiv specific noilor
specii de analizat.

RO 127047 B1

Revendicări

1. Fotometru pentru analiza apei, în vederea determinării pe cale spectrocolorimetrică *in situ* a concentrației mai multor specii chimice diferite, prezente în apa de analizat, **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un echipament semiautomat, format dintr-o placă (1) de bază, două axe (2 și 3) de rotație, pe care se găsesc montate două roți (4 și 5) dințate identice, care se găsesc, la rândul lor, în angrenare reciprocă, fiecare roată continuându-se cu câte o coroană (6 și 7), coroana (6) dispunând de șase locașuri cilindrice, în care sunt poziționate vertical niște tuburi (8₁₋₆) din sticlă, în care se găsesc, la rândul lor, probele de apă pentru analizat, fiecare tub fiind fotometrat de către un sistem fotoelectric, atunci când ajunge în dreptul acestuia, iar coroana (7) dispunând, la rândul ei, de șase sisteme (D₁₋₆) dozatoare, și de un divizor mecanic, cu un increment unghiular de 60°, format dintr-o bilă (20), un arc (21) de compresie, un șurub (22) de reglare și șase locașuri semisferice, în care intră pe rând bila (20) și un șurub (25) cu știft de blocare a deplasării pe verticală. 13
2. Fotometru pentru analiza apei, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în vederea spectrofotometrării colorimetrice succesive a unor probe de apă necolorate și, ulterior, a aceluiași probe de apă colorate, cu scopul determinării concentrației unor specii chimice urmărite, sistemul fotoelectric este alcătuit dintr-o fotobarieră demontabilă, prin care trec pe rând probele de apă, formată dintr-un corp (9), o coloană (10) de susținere, o piuliță (11) de blocare, o sursă (12) de radiație policromatică, două lentile (13 și 14) colimatoare, un număr de șase filtre (15₁₋₆) optice diferite, a căror culoare corespunde absorbantei optice maxime a speciilor analizate, o fotodiodă (16), un amplificator (17) electronic, un cablu (18) electric de legătură și o unitate (19) electronică. 23
3. Fotometru pentru analiza apei, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în vederea dozării reactivilor necesari pentru reacțiile de culoare, specifice analizei spectrocolorimetrică succesive a unor probe de apă, sistemul de dozare este alcătuit din niște dozatoare (D₁₋₆) formate, fiecare, dintr-o seringă (26) de dozare, din material plastic, un vârf (27) de dozare, tot din material plastic, un piston (28), o tijă (29) filetată spre dreapta, o contrapiuliță (30) de blocare, un corp (31) cilindric în care se găsește un sistem de divizare unghiulară, realizat cu o bilă (32) și un arc (33) de compresie, un șurub (34) cu știft de blocare și o piuliță (35) randalinată, în angrenare cu tija (29), piuliță ce are, în partea inferioară, un număr de locașuri semisferice, egal cu numărul de divizări dorite la o rotație a piuliței (35) randalinate. 31

(51) Int.Cl.

G01N 21/27 (2006.01),

G01J 1/04 (2006.01)

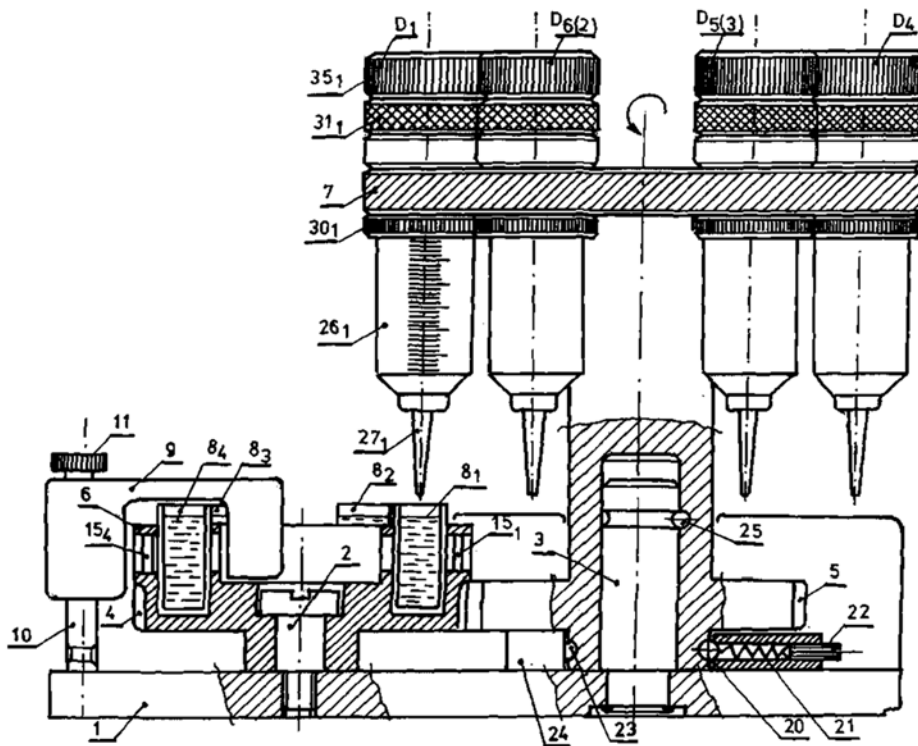


Fig. 1

(51) Int.Cl.

G01N 21/27 (2006.01);

G01J 1/04 (2006.01)

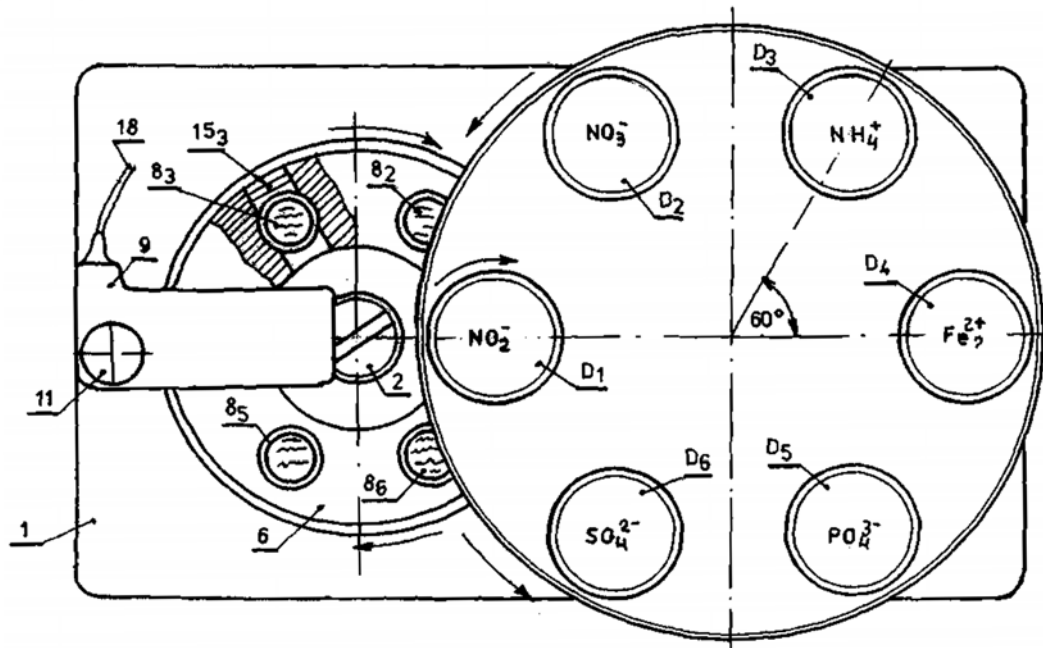


Fig. 2

(51) Int.Cl.

G01N 21/27 (2006.01);

G01J 1/04 (2006.01)

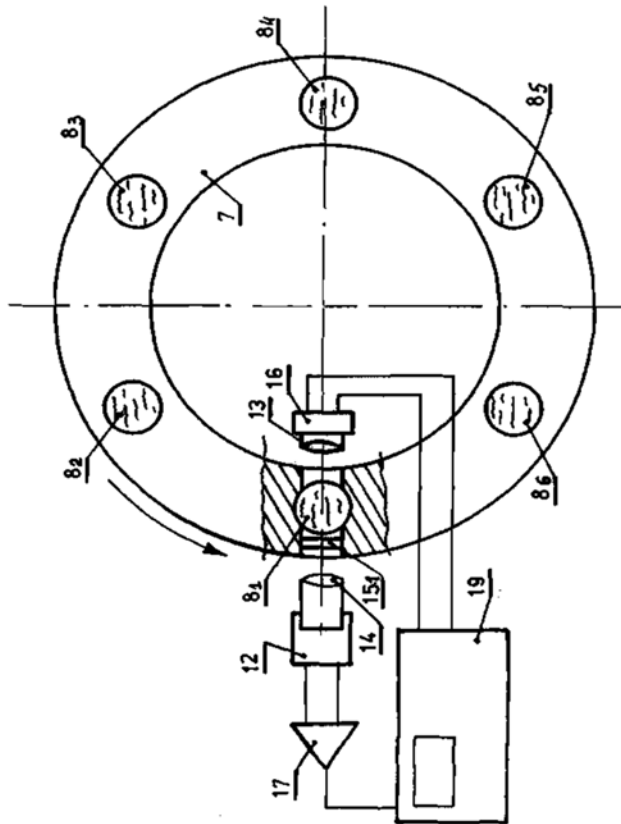


Fig. 4

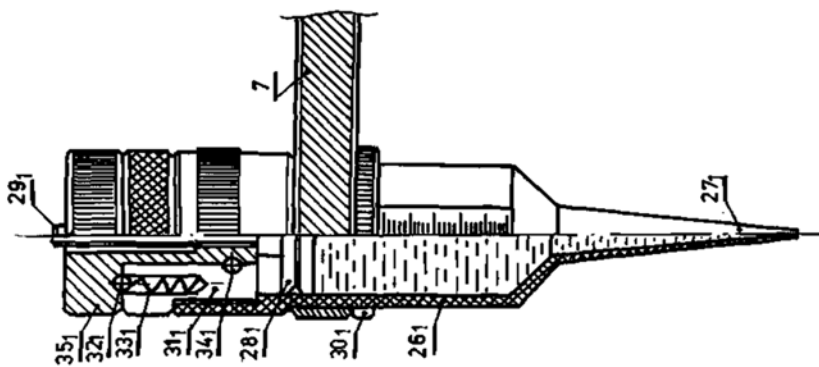


Fig. 3

