



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00602

(22) Data de depozit: 12.07.2010

(41) Data publicării cererii:
28.02.2012 BOPI nr. 2/2012

(71) Solicitant:
• INCDO INOE 2000, FILIALA INSTITUTUL
DE CERCETĂRI PENTRU
INSTRUMENTAȚIE ANALITICĂ,
STR. DONATH NR.67, CLUJ NAPOCA, CJ,
RO

(72) Inventatori:
• CORDOȘ EMIL, STR.CARDINAL IULIU
HOSSU NR.19, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• MIHĂLȚAN ALIN IRONIM,
STR.MITROPOLIT ANDREI ȘAGUNA NR.9,
BLAJ, AB, RO;

• CADAR SERGIU IULIAN, MIGDALULUI
NR.14, AP.20, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• ȘENILĂ MARIN, STR.BUCIUM, NR.1,
BL.B1, SC.1, AP.30, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;
• TIBERIU FRENȚIU, STR.MĂNĂȘTUR,
NR.89, BL.E10, SC.2, AP.33,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• PONTA MIHAELA,
STR.TITULESCU NICOLAE, NR.12, AP.26,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• DARVAȘI EUGEN, CALEA FLOREȘTI,
NR.81, BL.V5, SC.5, AP.139,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **METODĂ DE ELIMINARE A INTERFERENȚELOR
SPECTRALE ÎN MĂSURĂRI DE FLUORESCENȚĂ ATOMICĂ
ÎN PLASMA DE AR PRIN STINGEREA EMISIEI
MOLECULARE A OH ȘI AZOTULUI PRIN INTRODUCERE DE
METAN CA ȘI GAZ DE COLIZIUNE/REAȚIE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de eliminare a interferențelor spectrale în măsurări de fluorescență atomică, în plasma de argon, prin stingerea emisiei moleculare a ionului hidroxil și azotului, prin introducerea de metan ca și gaz de coliziune/reație. Metoda conform invenției se bazează pe introducerea unei cantități limitate de metan într-o plasmă de putere medie, dezvoltată în atmosferă de argon.

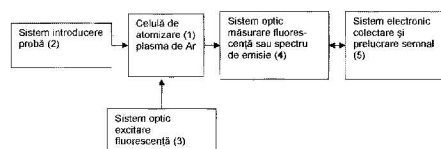


Fig. 1

Revendicări: 1
Figuri: 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).



33

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. a 2010 00602 Data depozit ..1.2..07..2010....
--

DESCRIERE

Invenția se referă la o "Metodă de eliminare a interferențelor spectrale în măsurări de fluorescență atomică în plasma de Ar prin stingerea emisiei moleculare a OH și azotului prin introducerea de metan ca și gaz de coliziune/reacție"

Noutatea metodei este utilizarea metanului ca și gaz de coliziune/reacție la stingerea emisiei moleculare a OH și azotului în surse de plasmă utilizate ca celule de atomizare în vederea eliminării interferențelor spectrale în măsurări de fluorescență atomică. Fluorescența atomică are la bază atomizarea probei într-o celulă de atomizare, excitarea optică a atomilor elementelor și măsurarea emisiei secundare de fluorescență. Față de spectrometria de emisie atomică, fluorescența se caracterizează prin interferențe non-spectrale mai mici și sensibilitate mai mare, în special pentru elementele care sunt derivatizate la hidrură. Deși spectrometria de fluorescență atomică este foarte selectivă prin utilizarea pentru excitarea optică a surselor primare de linii, alese în funcție de elementul de analizat, ea poate suferi, ca orice metodă spectrală, de interferențe spectrale între liniile elementelor și emisiile moleculare a radicalilor și moleculelor mici prezente în celula de atomizare. Deși plasmă de presiune atmosferică sunt dezvoltate în mediu inert de argon sau heliu, în atmosfera descărcării rezultă specii moleculare de NO, OH, azot, NH, CN ca urmare a difuziei aerului în plasmă, specii care prezintă emisie în domeniul 200-380 nm. Este cunoscut faptul că pentru obținerea unei sensibilități bune în spectrometria de fluorescență atomică se utilizează sisteme spectrale nedispersive de detecție cu filtre de interferență sau sisteme dispersive de joasă rezoluție. În aceste condiții, sunt posibile interferențe spectrale între liniile analitului și emisia moleculară a speciilor din sursa de atomizare, ceea ce face imposibilă selectarea unor linii spectrale pentru anumite elemente care ar asigura cea mai mare sensibilitate pentru măsurări prin fluorescență atomică. Pe plan internațional sunt comercializate sisteme de detecție optică cu microspectrometre de joasă rezoluție și detectori cu sarcină cuplată potrivite pentru măsurări prin fluorescență atomică în ultraviolet, care însă nu pot rezolva interferențele datorate emisiei moleculare din acest domeniu spectral. Pentru obținerea fluorescenței atomice se utilizează câteva celule de atomizare, cum sunt: flacăra acetilenă-aer, flacăra de difuziune argon-hidrogen, plasma cuplata inductiv și plasma de microunde operată la putere mică sau medie. Plasmele operate la o putere medie sub 300 W asigură condiții optime de atomizare a probei prin atmosfera inertă la un consum redus de gaz suport, sub 1 L min⁻¹ însă în spectrul de emisie al plasmă prezintă benzi moleculare intense de OH și N în domeniu UV al spectrului. Metanul este utilizat ca gaz de reacție în spectrometria de masă în



plasma cuplată inductiv pentru reducerea interferențelor poliatomice între ionii moleculari rezultați în plasmă și izotopii monoatomici ai elementelor de analizat. De asemenea, metanul este utilizat în spectrometria de fluorescență atomică în plasma cuplată inductiv pentru reducerea interferențelor chimice non-spectrale prin evitarea formării oxizilor refractari care determină scăderea sensibilității metodei. O altă metodă a gazului de reacție este reducerea cantității de NO din gazele de ardere a metanului prin injectarea unor specii reactive (N, NH₂, NH, N₂H₄, O₃) produse în plasmă netermice de N₂, N₂/NH₃, Ar/NH₃ și O₂ la presiune atmosferică.

Metoda gazului de coliziune/reacție nu este utilizată în prezent pentru reducerea interferențelor spectrale în spectrometria optică, precum emisia și fluorescența atomică UV-vizibil.

Premisele care au stat la baza selectării metanului ca gaz de coliziune/reacție în stingerea emisiei moleculare a OH și azotului în surse de plasmă de putere medie sunt:

- Radicalul OH este o specie oxidantă pentru metan și are o mare afinitate pentru un atom de hidrogen din molecule organice de forma R-H. Reacția chimică dintre radicalul OH și molecula de metan este inițiată fotochimic sub acțiunea radiațiilor cu lungime de undă mai mare de 290 nm și este favorizată de temperatură;

- Molecula de metan are o putere mare de stingere și scurtează timpul de viață a moleculei excitate vibrațional de azot prin coliziuni de ordinul doi cu acestea;

- Emisia moleculară asociată speciilor CH și CH₂ care provin din disocierea moleculei de metan este extrem de mică în domeniul ultraviolet al spectrului;

- Reacția chimică dintre molecula de azot excitată vibrațional și radicalul metil care rezultă din disocierea metanului este endotermă și are o energie de activare mare, evitându-se astfel formarea acidului cianhidric în plasma de argon;

- Formarea ionilor moleculari reactivi de azot (N₂⁺), care ar favoriza formarea acidului cianhidric, este puțin probabilă deoarece energia sa de activare depășește energia atomilor metastabili de argon;

- Plasma de argon de putere medie este caracterizată printr-o temperatură suficient de ridicată pentru atomizarea probei fără a realiza o excitare termică eficientă a atomilor. În aceste condiții plasma asigură condiții optime pentru măsurări prin fluorescență atomică. Deși plasmăle de putere medie sunt avantajoase din punctul de vedere al consumului de argon, prezintă un spectru de emisie molecular al OH și azotului în domeniul UV al spectrului care pot interfera cu liniile anumitor elemente și fac imposibilă analiza spectrală.



În consecință, pe baza proprietăților moleculei de metan și a comportamentului său în plasma de argon este de așteptat să asigure stingerea emisiei moleculare a OH și azotului în domeniul ultraviolet al spectrului.

Scopul prezentei invenții este dezvoltarea unei metode simple și ieftine de reducere a interferențelor spectrale prin stingerea emisiei moleculare a OH și azotului în plasmă de argon de putere medie utilizate ca celule de atomizare în fluorescența atomică.

Problema pe care o rezolvă invenția este eliminarea interferențelor spectrale între liniile elementelor și emisia moleculară a OH și azotului în domeniul spectral 200-380 nm și aplicația metodei la măsurări prin fluorescență atomică utilizând microspectrometre de joasă rezoluție.

Principiul metodei:

”Metodă de eliminare a interferențelor spectrale în măsurări de fluorescență atomică în plasma de Ar prin stingerea emisiei moleculare a OH și azotului prin introducerea de metan ca și gaz de coliziune/reacție” se bazează pe introducerea unei cantități limitate de metan (sub 15 mL min⁻¹) într-o plasmă de putere medie (sub 300 W) dezvoltată în atmosferă de argon (sub 1 L min⁻¹). Instalația experimentală pe baza căreia a fost dezvoltată metoda utilizează o plasmă de argon cuplată capacitiv în radiofrecvență de medie putere dezvoltată la presiune atmosferică utilizată ca celulă de atomizare în fluorescență atomică. În plasma de Ar se introduce o cantitate limitată de metan. Fluxul de gaze este utilizat atât pentru introducerea probei lichide în plasmă prin nebulizare pneumatică, cât și suport pentru plasmă. Pentru măsurarea semnalului de fluorescență atomică se utilizează un microspectrometru cu detecție multicanal cu domeniul spectral 200-420 nm.

Schema de principiu a sistemului utilizat este prezentată în Figura 1. Aceasta constă din: celula de atomizare (1) - o plasmă cuplată capacitiv de argon/metan, sistemul de introducere a probei (2), sistemul optic de excitare fluorescență (3), sistemul optic de măsurare a semnalului fluorescență sau a spectrului de emisie (4) și sistemul electronic de colectare și prelucrare semnal (5). Fluxul de Ar se amestecă cu cel de metan prin intermediul unui tub în formă de T înainte de sistemul de introducere a probei.

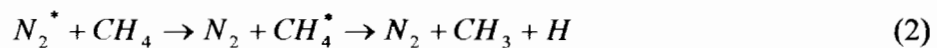
Spectrul de fond a plasmăi de Ar pur (0,7 L min⁻¹ Ar, putere 275 W) pentru un timp de integrare de 1 s (spectrul A), respectiv 30 s (spectrul B) este prezentat în Figura 2. În spectru apare emisia moleculară a OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$; $E_{ex}=4.05$ eV; 282.90 nm (0;1) și 308.90 nm (0;0)) și N₂ din al doilea sistem pozitiv ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Sigma_g$; $E_{ex}=11.05$ eV; 337.1 nm (0;0)).



357.69 nm (0;1) și 380.49 nm (0;2) pe domeniul 280-380 nm, ceea ce face imposibilă utilizarea în fluorescență a liniilor în acest domeniu. Figura 3 prezintă spectrul de emisie pentru aceeași plasmă la adaosul de gaz metan cu debite de 2,5 mL min⁻¹ (spectrul A), 5 mL min⁻¹ (spectrul B) și 7,5 mL min⁻¹ (spectrul C) pentru un timp de integrare de 30 s. Conținutul de metan în plasma de Ar controlează emisia moleculară a OH și azotului. Un debit de metan de 7,5 mL min⁻¹ pentru 0,7 L min⁻¹ Ar asigură o stingere eficientă a emisiei moleculare, care permite determinarea elementelor prin fluorescență atomică în domeniul spectral 200-400 nm, fără interferențe spectrale în plasma de Ar de putere medie. Stingerea emisiei moleculare a OH este rezultatul reacției chimice cu metan conform procesului:



Stingerea emisiei azotului se datorează transferului de energie prin coliziuni de ordinul doi de la molecula de azot excitată vibrațional la molecula de metan care disociază conform reacției:



De remarcat lipsa emisiei moleculare în prezență de metan pentru (sistemul CH 314.3 nm C²□⁺→X²□□sistemul CH 390 nm B²□⁺→X²□□sistemul CH 430 nm A²D→X²□ și CH₂(360-390 nm).

Figura 4 prezintă spectrul de fluorescență a unei soluții de 1 □g mL⁻¹ Pb în plasma susținută la 0.7 L min⁻¹ Ar și 7.5 mL min⁻¹ metan și un timp de integrare de 30 s. Pentru excitarea fluorescenței s-a utilizat o lampă de descărcare fără electrozi de Pb. Spectrul dovedește eficiența metodei care face obiectul acestei invenții în eliminarea interferenței spectrale a emisiei moleculare OH cu liniile de fluorescență a Pb în plasma de Ar/metan. De exemplu, linia Pb I 283.31 nm care asigură cea mai mare sensibilitate în fluorescența atomică a Pb, nu poate fi vizualizată în plasma de Ar pur, când se utilizează un microspectrometru ca urmare a interferenței cu emisia moleculară a OH (280-285 nm). Pentru debite mai mari de metan peste cele necesare stingerii emisiei moleculare (peste 7.5 mL min⁻¹ metan) apare stingerea fluorescenței Pb. Oricum, debite mai mari de 7.5 mL min⁻¹ metan nu sunt justificate.

Specificatii tehnice

Caracteristicile și detaliile constructive ale sistemului pe baza căruia s-a dezvoltat metoda de eliminare a interferențelor spectrale prin stingerea emisiei moleculare a OH și azotului și aplicația în fluorescența atomică sunt următoarele :



Tabel 1

Modul	Condiții experimentale
Celulă de atomizare (1)	Torță cu plasmă cuplată capacitiv operată la presiune atmosferică la frecvența de 27,12 MHz și 275 W; gaz suport plasmă Ar calitatea 5.0 cu debit $0,7 \text{ L min}^{-1}$ și metan calitatea 4.5 cu debit sub $2,5 - 7,5 \text{ mL min}^{-1}$;
Sistem introducere probă (2)	Nebulizator concentric pneumatic cu cameră de desolvatare din sticlă;
Sistem optic de excitare fluorescență (3)	Lămpă EDL operată în curent continuu; focalizarea radiației de excitare asupra plasmei se realizează cu un sistem de lentile plan convexe;
Sistem optic de măsurare a semnalului fluorescență sau a spectrului de emisie (4)	Microspectrometru Ocean Optics HR4000 domeniu spectral 200 – 420 nm, detector multicanal CCD Toshiba 3648 pixeli (Dunedin USA), sensibilitate ridicată pentru fluorescență în domeniu UV;
Sistem electronic de colectare și prelucrare semnal (5)	Soft SpectraSuite, OceanOptics, timp de integrare 1-30s.

Prin aplicarea invenției rezultă următoarele avantaje:

- posibilitatea utilizării intervalului spectral 200-400 nm în fluorescența atomică a elementelor fără interferențe spectrale datorate emisie moleculare a OH și azotului cu versatilitate mai bună în selectarea liniei analitice;
- în instrumentație analitică de fluorescență atomică în surse de plasmă de medie putere prin aplicarea metodei prezentată în acest brevet se oferă posibilitatea utilizării ca și componentă de bază microspectrometre portabile cu rezoluție mai mică la un preț mult mai mic atât la achiziție cât și la întreținere;
- metoda este una simplă și ușor de aplicat cu costuri reduse de implementare în cadrul instrumentației analitice de fluorescență atomică.



REVENDICARE

1. Metodă de eliminare a interferențelor spectrale în măsurări de fluorescență atomică în plasma de Ar prin stingerea emisiei moleculare a OH și azotului prin introducerea de metan ca și gaz de coliziune/reacție.



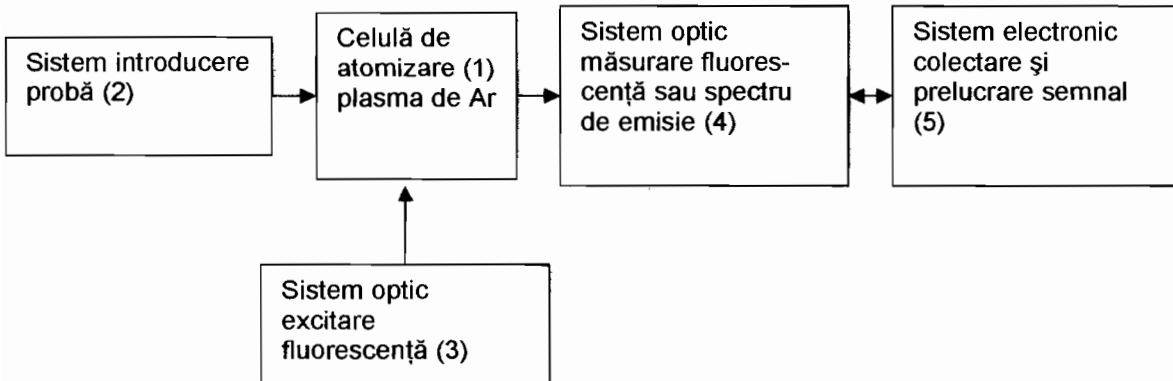


Figura 1



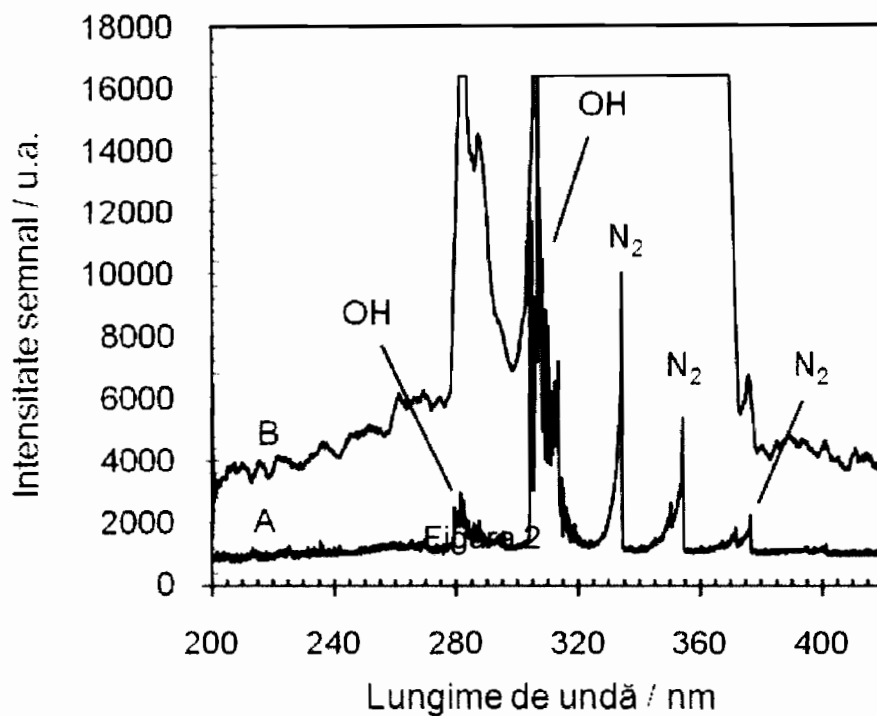


Figura 2



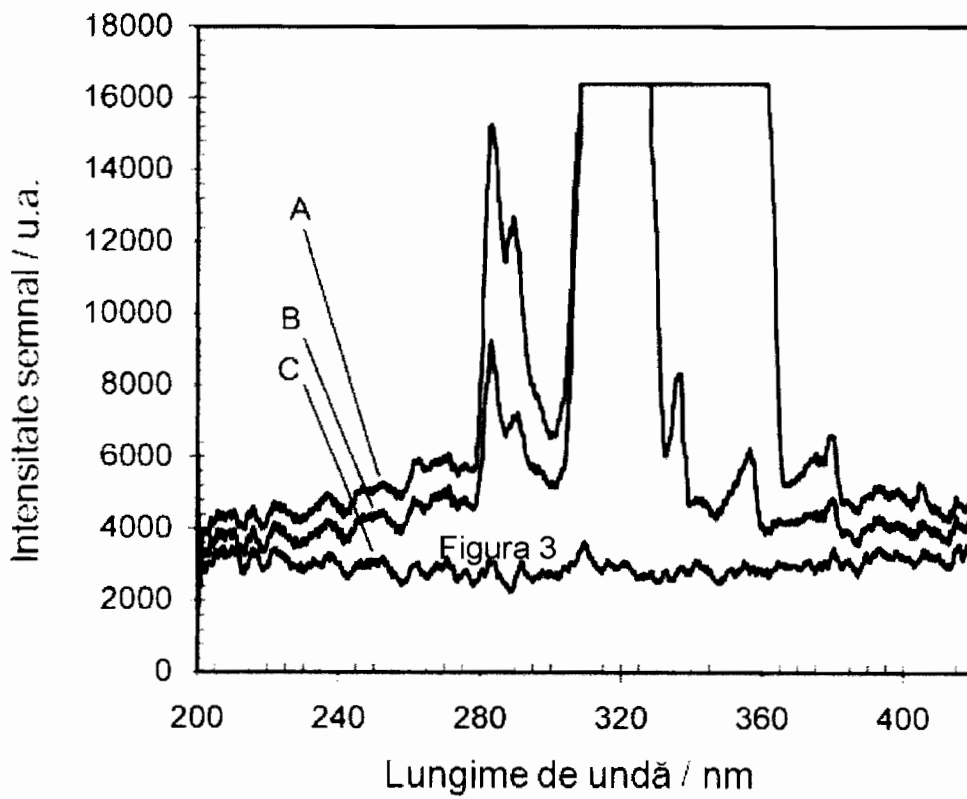


Figura 3



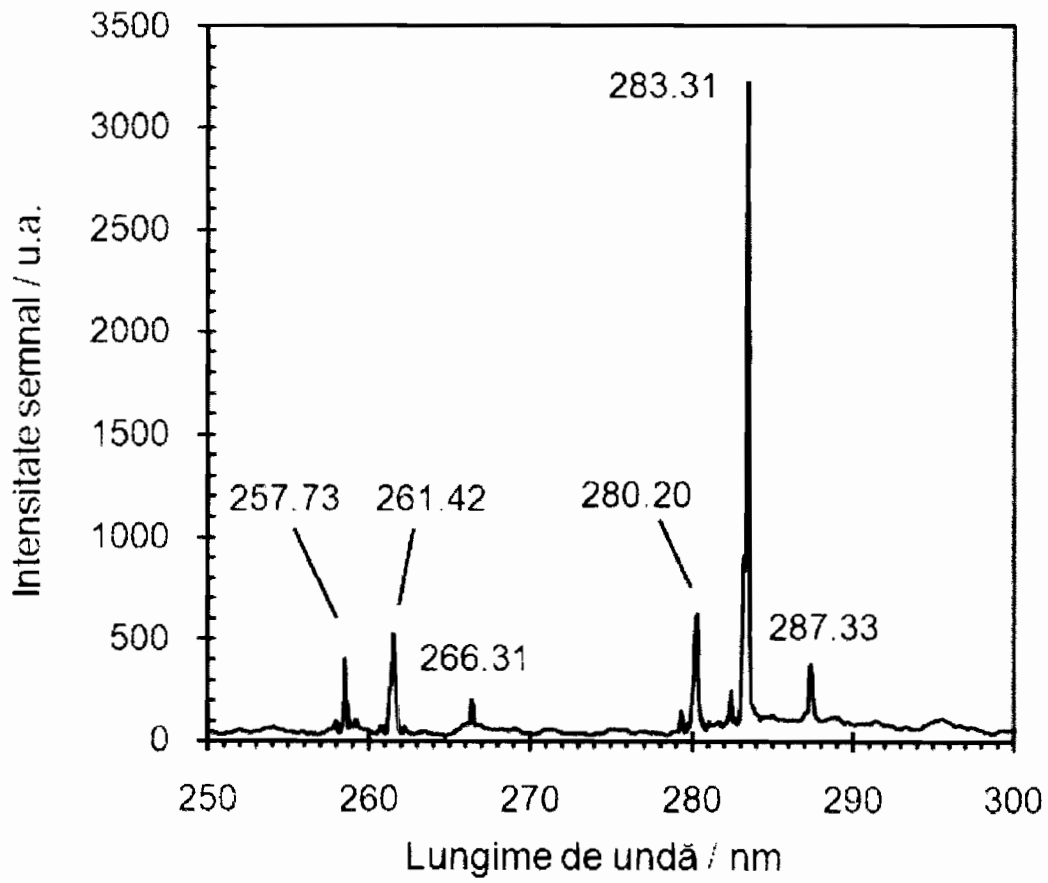


Figura 4

