

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00603**

(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;**
• **COSTIUG SIMONA, STR.MARAMUREȘULUI, NR.172, AP.6, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **MATHE ALEXANDRU, STR.DÂMBOVIȚEI NR.47, BL. V21, SC. 3, AP.33, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **FERENCZI LUDOVIC, STR.PANSELUȚELOR NR.1, BL.C32, AP.8, TURDA, CJ, RO**

(54) SISTEM ANALITIC PENTRU FLUORESCENȚĂ ATOMICĂ CU CELULĂ DE ATOMIZARE ÎN PLASMA CUPLATĂ CAPACITIV (CCP-AFS)

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sistem analitic pentru fluorescență atomică, cu celulă de atomizare în plasma cuplată capacitiv. Sistemul conform invenției este alcătuit dintr-o plasmă (1) cuplată capacitiv, ca celulă de atomizare, un generator (2) de radiofrecvență, un nebulizator (3) pneumatic, o pompă (4) peristaltică, o cameră (5) de nebulizare, un debitmetru (6) de argon, o lampă (7) EDL, ce realizează excitarea optică, o sursă (8) de alimentare EDL, o lentilă (9) de colimare a radiației primare, ce focalizează lumina lămpii (7) pe celula (1) de atomizare, un microspectrometru (10) CCD, pentru detecția fluorescenței, care captează semnalul de fluorescență cu ajutorul lentilei (9) colimatoare, un sistem (11) electronic de prelucrare a datelor prin calculator, un recipient (12) pentru probă și un recipient (13) pentru reziduu.

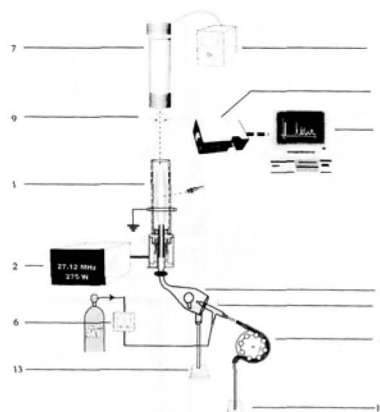


Fig. 1

Revendicări: 2

Figuri: 2

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).



27

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2010 00603
Data depozit 12-07-2010

DESCRIERE

Invenția se referă la un **”Sistem analitic pentru fluorescență atomică cu celulă de atomizare în plasma cuplată capacitiv (CCP-AFS)”**

Noutatea sistemului analitic este folosirea unei plasme cuplate capacitiv (CCP) de putere medie ca celulă de atomizare la măsurarea fluorescenței atomice. Pe plan internațional există sisteme analitice cu fluorescență atomică, care utilizează alte surse de atomizare (flacăra Ar-H₂, flacăra acetilenă aer, plasma cuplata inductiv și plasma de microunde) față de plasma cuplată capacitiv de putere medie.

Premisele care au stat la baza selectării plasmei CCP de Ar operată la putere medie ca celulă de atomizare în fluorescența atomică sunt:

- Plasma cuplată capacitiv este caracterizată printr-o atmosferă relativ fierbinte ceea ce asigură o bună convertire a probei în atomi liberi.
- Față de plasma cuplată inductiv, plasma CCP operată la o putere mai mică are un fond de emisie continuu mai mic în domeniul UV și asigură o bună atomizare a probei. Datorită temperaturii mai mici, cea mai mare parte a atomilor elementelor sunt pe nivelul fundamental. În consecință probabilitatea de excitare prin absorbție de radiație de la sursa primară este mare și astfel metoda CCP-AFS are o sensibilitate ridicată.
- Față de flacăra de difuzie Ar – H₂, temperatura în plasma CCP este mai mare ceea ce reduce zgomotul datorat împrăștierei radiației de excitare. Față de flăcările clasice acetilenă-aer și acetilenă-protooxid de azot, plasma cuplată capacitiv oferă o atmosferă inertă care reduce emisia fondului datorat speciilor moleculare care sunt într-o concentrație mult mai mică, respectiv interferențele datorate fluorescenței moleculare se așteaptă să fie mai mici.
- Față de plasma este dezvoltată într-o torță de microunde, caz în care plasma se dezvoltă în afara torței și necesită izolarea față de aer cu un flux de gaz inert, plasma CCP se dezvoltă într-un tub de cuarț eliminând difuzia aerului în plasmă și astfel este de așteptat ca zgomotul datorat împrăștierei radiației de excitare de către eventualele particule solide să fie mai mic.

În consecință, pe baza avantajelor oferite de plasma CCP de putere medie ca celulă de atomizare și anume o atomizare eficientă a probei și un fond scăzut face ca plasma CCP să ofere o bună sensibilitate analizei prin AFS și să fie de fapt o celulă de atomizare optimă pentru fluorescență atomică cu aplicabilitate la analize elementare în matrice complexă. În



aceste condiții este de așteptat ca plasma studiată să se impună ca sursă de atomizare în fluorescența atomică.

Scopul prezentei invenții este integrarea pentru prima dată a unei plasmă CCP ca celulă de atomizare într-un sistem modular optic cu detecție prin fluorescență atomică, îmbunătățirea performanțelor analitice ale plasmelor de putere medie și lărgirea ariei de utilizare a plasmelor cuplate capacitiv la metode prin fluorescență.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a construi un sistem analitic bazat pe fluorescență atomică cu celulă de atomizare în plasma cuplată capacitiv fără interferențe non-spectrale cu aplicabilitate în analize cantitative elementare.

Principiul de funcționare:

„Sistem analitic pentru fluorescență atomică cu celulă de atomizare în plasma cuplată capacitiv” permite analiza elementară prin spectrometria optică folosind o torță de plasmă cuplată capacitiv de putere medie pentru atomizarea probei. Proba este introdusă în plasmă sub forma unui aerosol obținut prin pulverizare (pneumatică sau ultrasonică) sau sistem de generare hidruri. Proba pulverizată în plasmă trece printr-un proces de uscare și atomizare.

Atomii obținuți sunt excitați optic cu o sursă primară de radiație emisă de o lampă cu descărcare fără electrozi (EDL) și focalizată printr-un sistem optic asupra plasmă. În urma excitării atomii emit o radiație caracteristică de fluorescență și revin în starea fundamentală. Spectrul de fluorescență emis este format din linii spectrale a căror intensitate este proporțională cu concentrația elementului în probă.

Detecția semnalului optic este realizată cu un microspectrometru cu rețea de difracție concavă și detector cu sarcina cuplata (CCD). Radiația optică este captată de un sistem format din colimator și fibră optică. Rolul spectrometrului este selectarea liniei spectrale de fluorescență atomică și măsurarea intensității liniei raportată la semnalul de fond al plasmă.

Analiza cantitativă se realizează pe baza unei calibrări cu soluții de concentrație cunoscută, conform metodelor de analiză instrumentală.

Sistemul analitic pentru fluorescență atomică cu celulă de atomizare în plasma cuplată capacitiv pentru care se solicită brevet de invenție cuprinde următoarele elemente funcționale: torță de plasmă cuplată capacitiv ca celulă de atomizare (1), generatorul de radiofrecvență (2), nebulizatorul pneumatic (3), pompa peristaltică (4), camera de nebulizare



(5), debitmetru de argon (6), lampa EDL (7), sursa de alimentare EDL (8), lentila de colimare a radiației primare (9), microspectrometru CCD pentru detecția fluorescenței (10), sistem electronic de prelucrare a datelor prin calculator (11), recipient pentru probă (12), recipient pentru reziduu (13) prezentate în (figura 1).

Celula de atomizare⁽¹⁾ este o torță de plasmă cuplată capacitiv de putere medie (figura 2) dezvoltată în argon la un debit redus la presiune atmosferică. Torța constă dintr-un tub de cuarț optic (14) cu limita de tăiere în UV la 160 nm prin care se evită pătrunderea prin difuzie a aerului în plasma de Ar. Pentru susținerea plasmei torța utilizează un electrod tubular de molibden (15) legat la generatorul de radio frecvență (2) și un electrod inelar de cupru (16) care înconjoară tubul de cuarț la o înălțime de 5 mm deasupra electrodului tubular. Electrocul tubular este montat într-un suport prin intermediul unor știfturi de blocare (17) și realizează legătura cu camera de nebulizare (5) prin intermediul unui tub de teflon (18). Pentru fixarea electrodului tubular de molibden în suportul acestuia se utilizează un capac de alamă (19) care are rol și de etanșare a spațiului de răcire cu apă prin intermediul garniturilor de teflon (20) și tubului de teflon (9). Răcirea se realizează printr-un flux de apă care intră prin racordul (21), răcește tubul de molibden trece prin bobina (22) și iese prin racordul (23). Etanșarea spațiului dintre tubul de cuarț și capacul suportului se realizează printr-o garnitură inelară de teflon (24). Electrocul inelar de cupru este prins de tija de cupru (25) prin brațul (26) și bucușă de fixare (27). Bucușă de fixare culisează vertical pe tija (25) permițând optimizarea distanței dintre electrocul inelar (16) și electrocul tubular (15). Legarea torței la generatorul de radiofrecvență se realizează prin piulițele olandezele (28), prezoanele (29) și piulițele (30). Conectarea bornelor generatorului (2) se realizează prin conexiunea flexibilă (31) (32) din bandă de cupru. Izolarea electrică a prezoanelor se realizează prin izolatorii din teflon (33) și (34).

Excitarea optică se realizează cu ajutorul unor surse de mare intensitate de tip EDL (7). Lampa este așezată coaxial cu torța de plasmă. Lumina lămpii este focalizată pe celula de atomizare printr-o lentilă de cuarț (silica topită) (9) cu absorbție scăzută în domeniul UV. Pentru optimizarea semnalului poziția lentilelor față de lampă și poziția lămpii față de torță este reglabilă.

Semnalul de fluorescență este captat cu ajutorul unei lentile colimatoare planconvexe (cuarț) amplasată la capătul fibrei optice a microspectrometrului (10). Axa optică a sistemului de captare semnal este perpendiculară pe axa torței.

Zona de măsurare a fluorescenței în plasmă se realizează prin deplasarea fibrei optice în direcție X-Y printr-un sistem micrometric.

Specificatii tehnice

Caracteristicile și detaliile constructive ale sistemului analitic bazat pe fluorescență atomică cu celulă de atomizare în plasma cuplată capacitiv sunt următoarele :

Tabel 1

Modul	Detalii constructive și condiții experimentale preconizate
Sursă putere plasmă (2)	Generator de radiofrecvență free-running 27.12 MHz, 275 W
Celulă de atomizare (1)	Torță cu plasmă cuplată capacitiv cu geometrie coaxial inelară cu un electrod tubular de molibden, diametru interior 3,5 mm și un electrod inelar de cupru montat la 5 mm deasupra electrodului inelar de molibden Gaz suport plasmă Ar calitatea 5.0; debit Ar sub 1 l min ⁻¹
Sistem introducere probă	Modul clasic format dintr-un nebulizator concentric pneumatic (3), cu consum mic de probă (0.1 – 0.4 ml min ⁻¹) echipat cu pompă peristaltică (4) și cameră de nebulizare (5). Proba este introdusă sub forma de aerosol umed fără uscare.
Sistem optic de excitare	Lămpi EDL model Perkin Elmer AA-X EDL II (7) operate în curent continuu, alimentate de la o sursă de putere CT06859 model Perkin Elmer. Este posibilă alimentarea simultană a două lămpi. Focalizarea radiației de excitare asupra plamei se realizează cu un sistem de lentile plan convexe din cuarț cu diametru de 50 mm și distanța focală 75 mm.
Sistem optic de detecție semnal fluorescență (10)	Colectare semnal de fluorescență la unghi drept. Microspectrometru Ocean Optics HR4000, domeniu spectral 200 – 420 nm, 1200 linii mm ⁻¹ , fantă intrare 50 μm, fibră optică de 600 μm, detector CCD Toshiba 3648 pixeli (Dunedin USA), corecție manuală a fondului, sensibilitate ridicată pentru fluorescență în domeniu UV.
Sistem electronic colectare și prelucrare semnal (11)	Computer Pentium IV, 3,4 GHz, 1024 MB RAM, 200 GB HDD, monitor LCD 19" rezoluție 1280x1024. Soft SpectraSuite, OceanOptics, timp de integrare 10-30s.

Performanțe analitice



Tabelul 2

Denumire	Descriere
Domeniu de aplicare	Determinare de elemente toxice din probe lichide
Limita de detecție	4 – 35 ng ml ⁻¹ în funcție de element
Limita de determinare	20-100 ng ml ⁻¹ în funcție de element
Deviația standard a repetabilității (s _r)	< 10%
Coeficient de corelație drepte de etalonare	>0,995

Prin aplicarea invenției rezultă următoarele avantaje:

- îmbunătățirea limitelor de detecție la analize elementale cu un ordin de mărime pentru plasmă de putere medie comparativ cu spectrometria de emisie atomică;
- reducerea consumului de argon la generarea plasmă la sub 1 l min⁻¹ comparativ cu 10 -20 l min⁻¹ în cazul plasmă cuplate inductiv;
- lipsa efectelor non-spectrale și reducerea fenomenelor prefiltru și post filtru din fluorescență;
- reducerea prețului de cost a instrumentației analitice atât la realizare cât și în timpul utilizării;
- forma lungă a plasmă asigură o bună atomizare a probei necesară măsurătorilor prin fluorescență atomică.



REVENDICARE

1. „Sistem analitic pentru fluorescență atomică cu celulă de atomizare în plasma cuplată capacitiv” alcătuit din: torța de plasmă cuplată capacitiv ca celulă de atomizare (1), generatorul de radiofrecvență (2), nebulizatorul pneumatic (3), pompa peristaltică (4), camera de nebulizare (5), debitmetru de argon (6), lampa EDL (7), sursa de alimentare EDL (8), lentila de colimare a radiației primare (9), microspectrometru CCD pentru detecția fluorescenței (10), sistem electronic de prelucrare a datelor prin calculator (11), recipient pentru probă (12), recipient pentru reziduu (13) prezentate în (figura 1), pentru analize elementale.
2. Torța cuplată capacitiv (1) alcătuită dintr-un tub de cuarț optic (14) cu limita de tăiere în UV la 160 nm, electrod tubular de molibden (15) legat la generatorul de radio frecvență (2) și un electrod inelar de cupru (16) care înconjoară tubul de cuarț la o înălțime de 5 mm deasupra electrodului tubular. Electrocul tubular este montat într-un suport prin intermediul unor știfturi de blocare (17) și realizează legătura cu camera de nebulizare (5) prin intermediul unui tub de teflon (18). Pentru fixarea electrodului tubular de molibden în suportul acestuia se utilizează un capac de alamă (19) care are rol și de etanșare a spațiului de răcire cu apă prin intermediul garniturilor de teflon (20) și tubului de teflon (9). Răcirea se realizează printr-un flux de apă care intră prin racordul (21), răcește tubul de molibden trece prin bobina (22) și iese prin racordul (23). Etanșarea spațiului dintre tubul de cuarț și capacul suportului se realizează printr-o garnitură inelară de teflon (24). Electrocul inelar de cupru este prins de tija de cupru (25) prin brațul (26) și bucșa de fixare (27). Bucșa de fixare culisează vertical pe tija (25) permițând optimizarea distanței dintre electrocul inelar (16) și electrocul tubular (15).



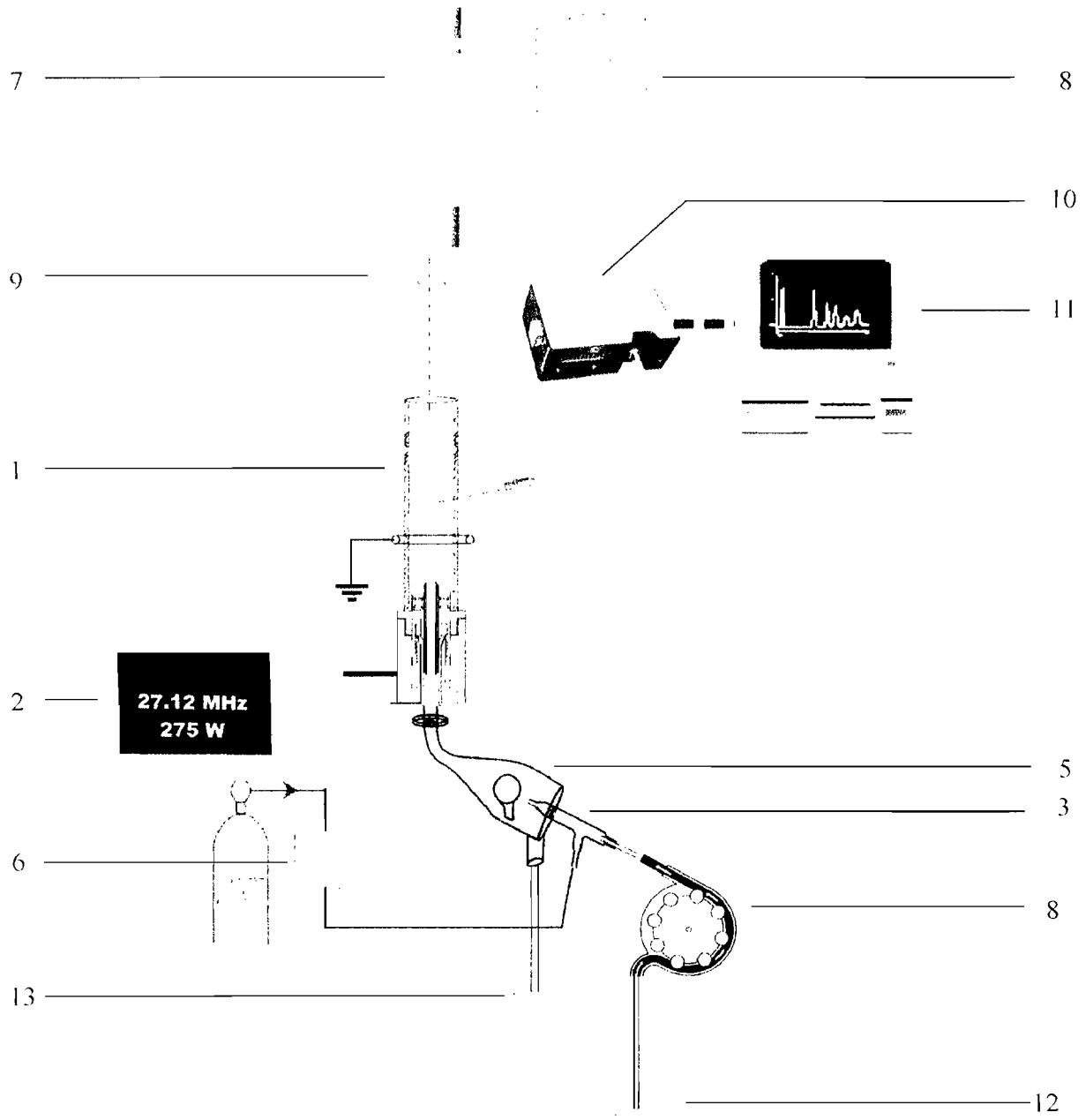


Figura 1



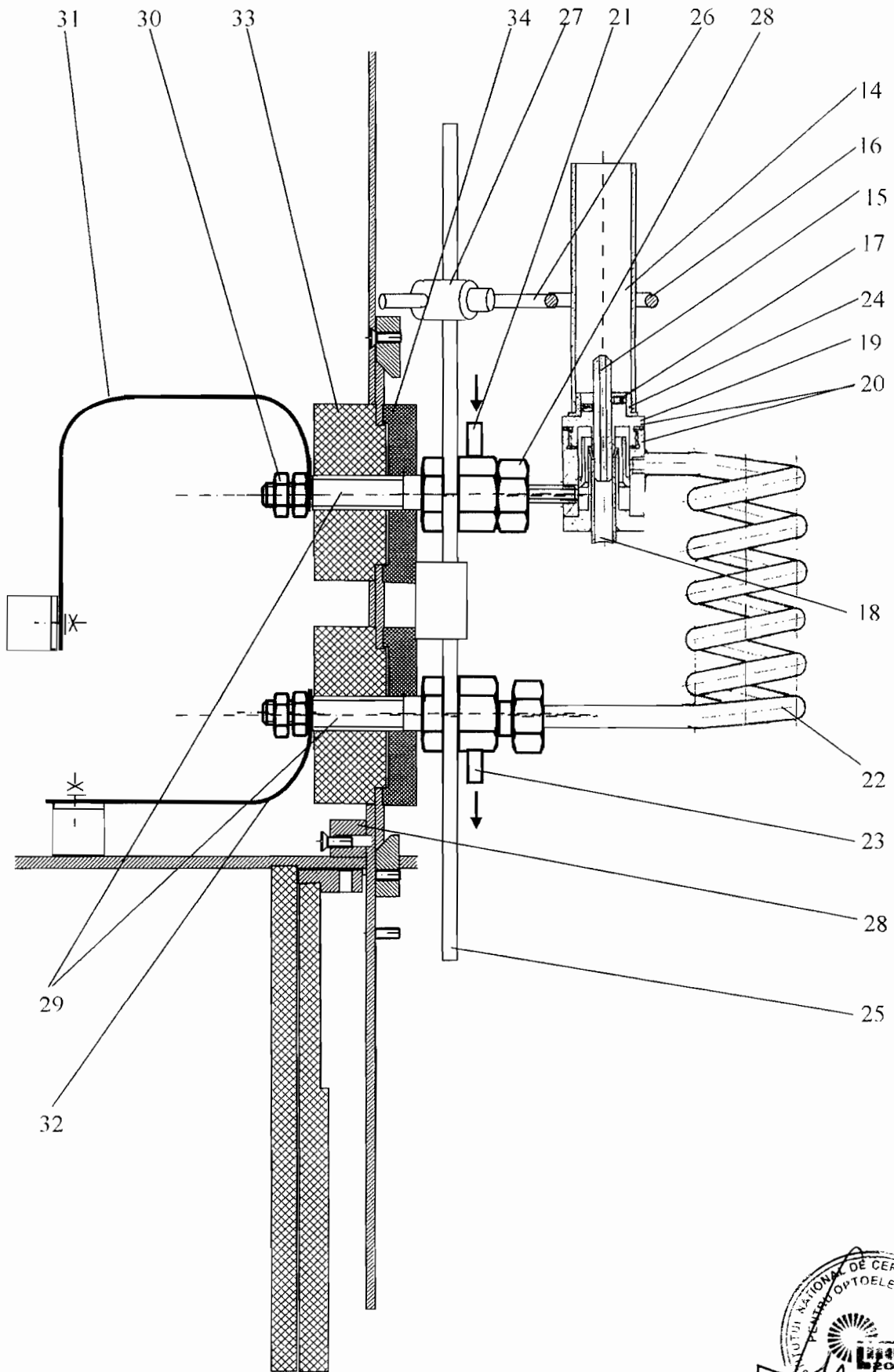


Figura 2

