



G01N 21/31 (2006.01);

G01N 21/64 (2006.01);

G01N 21/73 (2006.01);

H01J 49/36 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **12.07.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.01.2015** BOPI nr. 1/2015

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

(73) Titular:
• **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,
STR.MIGDALULUI NR.14, AP.20,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **ȘENILĂ MARIN, STR.BUCIUM NR.1,
BL.B 1,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.V 21, SC.2, AP.33,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **FERENCZI LUDOVIC,
STR.PANSELUȚELOR NR.1, BL.C 32, SC.A,
AP.8, TURDA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 5081397; RO 111402 B; GB 2077425 A;
GB 1282659**

(54) **SISTEM ANALITIC PENTRU FLUORESCENȚĂ ATOMICĂ**



RO 127134 B1

1 Invenția se referă la un sistem analitic pentru fluorescență atomică, utilizat în domeniul spectrometriei.

3 Pe plan internațional, există sisteme analitice cu fluorescență atomică, care utilizează
5 alte surse de atomizare (flacăra Ar-H₂, flacăra acetilenă aer, plasmă cuplată inductiv și plasma
7 de microunde) față de plasma cuplată capacitiv, de putere medie. În ultimul deceniu, spectro-
9 metria de fluorescență atomică a revenit puternic în atenția spectroscopiștilor analiști, ca urmare
11 a caracteristicilor atractive ale acesteia: specificitate deosebită, realizabilă cu sisteme optice pe
13 bază de filtre, sensibilitate principial nelimitată, decisă de intensitatea surselor de excitare,
15 posibilitate de analiză multielementală (Stchur et al., *Spectrochim. Acta B*, 56B, 2001, 1565,
17 Bolshakov et al., *Rus. Chem. Rev.*, 2006, 75, 2006). Dezvoltările recente în cadrul instrumen-
19 tației optoelectronice din AFS au vizat utilizarea detectorilor multicanal CCD, precum și folosirea
21 unei varietăți de surse de excitare: laser, diode laser (Niemax et al, *Anal. Chem.*, 73, 2001,
134A, Galbacs et al., *Spectrochim. Acta.*, 2005, 60B, 299), lămpi cu catod cavită, operate în
15 pulsuri, lămpi fără electrozi (Young et al, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18, 44, Zhang et al.,
17 *Spectrosc. And Spectral Analysis*, 2006, 26, 331). Sursele de atomizare (cuva cu atomi), folosite
19 în sistemele AFS, sunt, până acum, cele clasice, flacăra de difuzie argon-hidrogen și cuptorul
21 de grafit (Butcher et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 3, 1988, 1059, Li și Guo, *Talanta*, 65, 2005,
1318), dar și plasma cuplată inductiv (Montaser și Golightly, *Inductively Coupled Plasmas in
Analytical Atomic Spectrometry*, Second edition, VCH Publishers, New York, ISBN
1-56081-514-0, 1992).

21 Un aparat cunoscut, utilizat în spectrometria de absorbție atomică și în spectrometria
23 de emisie atomică, este cel prezentat în brevetul **US 5081397**. Plasma utilizată de acest aparat
25 este cuplată capacitiv și este generată, la o putere cuprinsă între 10 și 600 W, prin intermediul
27 unui generator de radiofrecvență. În plus față de plasma cuplată capacitiv, aparatul mai
29 cuprinde un sistem de alimentare a plamei, un spectrometru, un generator de radiofrecvență,
31 o lampă cu catod tubular, o sursă de alimentare pentru lampă, mijloace pentru captarea semna-
lului de fluorescență și un sistem electronic, utilizat pentru prelucrarea datelor achiziționate.
Torța cuplată capacitiv, utilizată de aparatul din **US 5081397**, este realizată dintr-un tub de
cuarț, din doi electrozi, un tub în care se formează plasma, un electrod care se introduce în
plasma formată, o pereche de ferestre din cuarț, un radiator, un filtru de radiofrecvență și o
sursă de alimentare.

33 Niciuna dintre aceste modalități de atomizare nu corespunde întru totul cerințelor unei
35 surse optime, fiind afectate de efectul de matrice (flacăra) sau având un grad ridicat de ionizare
37 al atomilor liberi (plasma cuplată inductiv). Cerințele sunt mult mai bine îndeplinite de sursele
de atomi bazate pe plasmă cuplată capacitiv (CCP), de mică putere, acestea și-au dovedit
utilitatea ca modalitate de atomizare în emisia optică, atât pentru probe lichide, cât și pentru
probe solide (Frentiu et al., *Microchim Acta*, 2004, 147, 93, Anghel et al, *J. Anal. At. Spectrom.*,
1999, 14, 541).

39 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în determinarea cantitativă, ele-
41 mentală, la nivel de ng mL⁻¹, din diferite tipuri de probe: mediu, biologice și materiale.

41 Sistemul analitic pentru fluorescență atomică, conform invenției, înlătură dezavantajele
43 de mai sus, prin aceea că utilizează, ca sursă de atomizare, o celulă de atomizare, ce constă
45 într-o torță de plasmă cuplată capacitiv, generată, la o putere medie de 275 W, prin generatorul
de radiofrecvență, descărcarea de plasmă fiind dezvoltată la presiune atmosferică, în argon,
la un debit sub 1 L min⁻¹, controlat prin debitmetru, și care celulă de atomizare este alcătuită din:

47 - un tub din cuarț optic, cu limita de tăiere în UV la 160 nm, prin care se evită pătrun-
derea prin difuzie a aerului în plasma de argon,

RO 127134 B1

- un electrod tubular din molibden, montat într-un suport prin intermediul unor știfturi de blocare, legat la generatorul de radiofrecvență, utilizat pentru susținerea plasmei torței, și un electrod inelar din cupru, care înconjoară tubul din cuarț la o înălțime de 5 mm deasupra electrodului tubular, 1
- un tub din teflon, care realizează legătura dintre electrodul tubular și o cameră de nebulizare, 3
- un racord, un tub din molibden ce trece printr-o bobină și un alt racord, utilizate pentru trecerea unui flux de apă, pentru realizarea răcirii, și 5
- un capac din alamă, utilizat pentru fixarea electrodului tubular din molibden în suportul acestuia și pentru etanșarea spațiului de răcire cu apă, prin intermediul unor garnituri din teflon și al tubului din teflon. 7
- Avantajele invenției sunt următoarele: 9
- îmbunătățirea limitelor de detecție la analize elementale, ca ordin de mărime pentru plasmă de putere medie, $4...35 \text{ ng mL}^{-1}$, în funcție de elementul comparativ cu spectrometria de emisie atomică $40...65 \text{ ng mL}^{-1}$, în funcție de element; 11
- plasma cuplată capacitiv, propusă ca sursă de atomizare, se generează la debite de argon de sub 1 L min^{-1} comparativ cu $10...20 \text{ L min}^{-1}$ în cazul plasmei cuplate inductiv, utilizată în sistemele disponibile comercial ICP-AES și ICP-MS; 13
- lipsa efectelor non-spectrale și reducerea fenomenelor prefiltru și postfiltru din fluorescență; 15
- reducerea prețului de cost al instrumentației analitice atât la realizare, cât și în timpul utilizării; 17
- forma lungă a plasmei asigură o bună atomizare a probei, necesară măsurătorilor prin fluorescență atomică. 19
- Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...2, care reprezintă: 21
- fig. 1, sistem analitic pentru fluorescență atomică cu torță cuplată capacitiv, conform invenției; 23
- fig. 2, celula de atomizare, utilizată în cadrul sistemului analitic pentru fluorescență atomică, conform invenției. 25
- Premisele care au stat la baza selectării plasmei CCP de Ar, operată la putere medie, ca celulă de atomizare în fluorescență atomică, sunt: 27
- plasma cuplată capacitiv este caracterizată printr-o atmosferă relativ fierbinte, ceea ce asigură o bună convertire a probei în atomi liberi; 29
- 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; 31
- față de flacăra de difuzie Ar - H₂, temperatura în plasma CCP este mai mare, ceea ce reduce zgomotul datorat împrăștierii radiației de excitare; 33
- 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; 35
- față de plasmă, 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 din cuarț, eliminând difuzia aerului în plasmă, și astfel este de așteptat ca zgomotul datorat împrăștierii radiației de excitare, de către eventualele particule solide, să fie mai mic. 37

RO 127134 B1

1 În consecință, avantajele oferite de plasma CCP de putere medie, ca celulă de atomi-
zare, și anume, o atomizare eficientă a probei și un fond scăzut, fac ca plasma CCP să ofere
3 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
5 condiții, este de așteptat ca plasma studiată să se impună ca sursă de atomizare în fluorescența
atomică.

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

11 Sistemul analitic pentru fluorescență atomică, cu celulă de atomizare în plasma cuplată
capacitiv, permite analiza elementară prin spectrometria optică, folosind o torță de plasmă,
13 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
15 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
17 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.
19 Spectrul de fluorescență emis este format din linii spectrale a căror intensitate este proporțio-
nală cu concentrația elementului în probă.

21 Detecția semnalului optic este realizată cu un microspectrometru cu rețea de difracție
concavă și detector cu sarcina cuplată CCD. Radiația optică este captată de un sistem format
23 din colimator și fibră optică. Rolul spectrometrului este selectarea liniei spectrale de fluores-
cență atomică și măsurarea intensității liniei, raportată la semnalul de fond al plasmă.

25 Analiza cantitativă se realizează pe baza unei calibrări cu soluții de concentrație cunos-
cută, conform metodelor de analiză instrumentală.

27 Sistemul analitic pentru fluorescență atomică, cu celulă de atomizare în plasmă, cuplată
capacitiv, prezentat în fig. 1, cuprinde următoarele elemente funcționale: torța 1 de plasmă
29 cuplată capacitiv, ca celulă de atomizare, generatorul 2 de radiofrecvență, nebulizatorul 3 pneu-
matic, pompa 4 peristaltică, camera 5 de nebulizare, debitmetrul 6 de argon, lampa 7 EDL,
31 sursa 8 de alimentare EDL, lentila 9 de colimare a radiației primare, microspectrometru 10 CCD
pentru detecția fluorescenței, sistemul 11 electronic de prelucrare a datelor prin calculator,
33 recipientul 12 pentru probă și recipientul 13 pentru reziduu.

35 Celula de atomizare, prezentată în fig. 2, este o torță de plasmă, cuplată capacitiv, de
putere medie, dezvoltată în argon, la un debit redus, la presiune atmosferică. Torța constă
37 dintr-un tub 14 din cuarț optic, cu limita de tăiere, în UV, la 160 nm, prin care se evită pătrunde-
rea prin difuzie a aerului în plasma de Ar. Pentru susținerea plasmă, torța utilizează un electrod
39 15 tubular din moliбden, legat la generatorul 2 de radiofrecvență, și un electrod 16 inelar din
cupru, care înconjoară tubul din cuarț la o înălțime de 5 mm deasupra electrodului tubular.
Electrodul tubular este montat într-un suport prin intermediul unor știfturi 17 de blocare și
41 realizează legătura cu camera 5 de nebulizare, prin intermediul unui tub 18 din teflon. Pentru
fixarea electrodului tubular din moliбden în suportul acestuia, se utilizează un capac 19 din
43 alamă, care are rol și de etanșare a spațiului de răcire cu apă, prin intermediul garniturilor 20
din teflon și al tubului 9 din teflon. Răcirea se realizează printr-un flux de apă, care intră prin
45 racordul 21, răcește tubul din moliбden, trece prin bobina 22 și iese prin racordul 23. Etanșarea
spațiului dintre tubul din cuarț și capacul suportului se realizează printr-o garnitură 24 inelară
47 din teflon. Electrodul inelar din cupru este prins de tija 25 din cupru, prin brațul 26 și bucșa 27

RO 127134 B1

de fixare. Bucșa de fixare culisează vertical pe tija **25**, permițând optimizarea distanței dintre electrodul **16** inelar și electrodul **15** tubular. Legarea torței la generatorul de radiofrecvență se realizează prin piulițele **28** olandezele, prezoanele **29** și piulițele **30**. Conectarea bornelor generatorului **2** se realizează prin conexiunea **31 - 32** flexibilă, din bandă din cupru. Izolarea electrică a prezoanelor se realizează prin izolatorii din teflon **33** și **34**.

Excitarea optică se realizează cu ajutorul unor surse **7** de mare intensitate, de tip EDL. Lampa este așezată coaxial cu torța de plasmă. Lumina lămpii este focalizată pe celula de atomizare printr-o lentilă **9** din cuarț (silica topită), 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 plan-convexe (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 direcția X-Y, printr-un sistem micrometric.

Caracteristicile și detaliile constructive ale sistemului analitic, bazat pe fluorescență atomică cu torță cuplată capacitiv, sunt următoarele:

Tabelul 1

Specificații tehnice

Modulul	Detalii constructive și condiții experimentale preconizate
Sursă 2 putere plasmă	Generator de radiofrecvență free-running 27,12 MHz, 275 W
Celulă 1 de atomizare	Torță cu plasmă, cuplată capacitiv, cu geometrie coaxial inelară, cu un electrod tubular din molibden, diametrul interior 3,5 mm, și un electrod inelar din cupru, montat la 5 mm deasupra electrodului inelar din molibden.
	Gaz suport plasmă Ar, calitatea 5,0; debit Ar sub 1 L min ⁻¹ .
Sistem de introducere probă	Modul clasic, format dintr-un nebulizator 3 , concentric pneumatic, cu consum mic de probă (0,1...0,4 mL min ⁻¹), echipat cu pompă 4 peristaltică și cameră 5 de nebulizare. Proba este introdusă sub formă de aerosol umed, fără uscare.
Sistem optic de excitare	Lămpi 7 EDL, model Perkin Elmer AA-X EDLII, operate în curent continuu, alimentate de la o sursă de putere CT 06859, model Perkin Elmer. Este posibilă alimentarea simultană a două lămpi. Focalizarea radiației de excitare asupra plasmei se realizează cu un sistem de lentile plan convexe din cuarț, cu diametrul de 50 mm și distanța focală de 75 mm.
Sistem 10 optic de detecție semnal fluorescență	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 domeniul UV.
Sistem 11 electronic colectare și prelucrare semnal	Computer Pentium IV, 3,4 GHz, 1.024 MB RAM, 200 GB HDD, monitor LCD 19", rezoluție 1280x1024.
	Soft SpectraSuite, OceanOptics, timp de integrare 10...30 sec.

Performanțe analitice

Denumirea	Descrierea
Domaniul 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 a dreptei de etalonare	>0,995

Pentru a demonstra îmbunătățirea limitelor de detecție la analize elementale comparativ cu spectrometria de emisie atomică (unul dintre avantajele menționate ale prezentei invenții), în tabelul 3, se regăsește o comparație între limitele de detecție pentru Cd, în tehnica EDL-SRTr.f.CCP - AFS, SRTr.f.CCP - AES, DRTr.f.CCP - AES (double ring torch radiofrequency capacitively coupled plasma, torța plasmei cuplate capacitiv de radiofrecvență cu doi electrozi inelari), precum și în spectrometria de fluorescență atomică, folosind alte celule de atomizare. După cum reiese din tabelul 3, limitele de detecție pentru Cd, în tehnica EDL - SRTr.f.CCP - AFS, în aranjamentele geometrice radial - radial și axial - radial, utilizând un nebulizator pneumatic, cu desolvatarea aerosolului, sunt 6,4 ng mL⁻¹ și, respectiv, 4,3 ng mL⁻¹. Îmbunătățirea limitelor de detecție cu un factor de 1,5 pentru geometria axial - radial este rezultatul unui efect mai diminuat al interferenței cauzate de reflecția secundară a radiației primare de către tubul din cuarț pe lentila fibrei optice și de creștere a timpului de integrare de la 10 la 30 sec. Limitele de detecție în EDL - SRTr.f.CCP - AFS sunt cu aproximativ 10...15 ordine mai coborâte comparativ cu SRTr.f.CCP - AES și 6,3...9,3 ordine comparativ cu DRTr.f.CCP - AES.

Comparația cu celelalte sisteme AFS este dificilă, datorită diferențelor semnificative dintre montajele experimentale. Totuși, se pot face câteva observații. Limita de detecție pentru Cd în tehnica EDL - SRTr.f.CCP - AFS este mai mică decât cea obținută în tehnica LEAFS, unde se utilizează o flacără acetilenă - aer, datorită zgomotului de fond mare. Limitele mai mari în plasma cuplată capacitiv comparativ cu tehnicile EDL - ICP - AFS și HCL - MPT - AFS se datorează faptului că pentru investigarea CCP, ca celulă de atomizare în fluorescență, s-a utilizat un microspectrometru cu CCD, care are o sensibilitate mai mică decât sistemele nedispersive cu filtru și tub fotomultiplicator solar - blind, utilizate în studiul celorlalte celule de atomizare. De asemenea, fibra optică a permis colectarea semnalului de fluorescență de pe un spot foarte mic, cu un diametru de 200 μm. Aceste diferențe între limitele de detecție sunt și rezultatul introducerii în plasmă a unui aerosol ud.

Astfel, sensibilitatea fluorescenței atomice în CCP poate fi îmbunătățită prin utilizarea sistemelor nedispersive de detecție cu fotomultiplicator, respectiv, prin utilizarea unor montaje optice care să permită colectarea semnalului de fluorescență pe o lungime mai mare a plasmei, precum și prin utilizarea unui sistem mai eficient de introducere a probelor în plasmă. Totuși, avantajele SRTr.f.CCP, ca celulă de investigare, sunt zgomotul de fond mai mic, putere de operare a plasmei și consum total de Ar scăzute, fapt ce denotă un preț de operare mai mic. Aceste avantaje fac plasma SRTr.f.CCP o celulă de atomizare mult mai potrivită pentru spectrometria prin fluorescență atomică decât ca sursă de atomizare în metoda emisie atomice.

Comparație între limitele de detecție pentru Cd în tehnica EDL - SRTr.f.CCP - AFS, SRTr.f.CCP - AES, DRTr.f.CCP - AES 3

Metoda de analiză	Limite de detecție	Condițiile de operare	5
EDL - SRTr.f.CCP - AFS aranjament radial - radial	6,4	275 W; 0,7 L min ⁻¹ Ar; înălțime de vizare 72 mm; timp de integrare 10 sec; CCD.	7
EDL - SRTr.f.CCP - AFS aranjament axial - radial	4,3	275 W; 0,7 L min ⁻¹ Ar; înălțime de vizare 72 mm; timp de integrare 30 sec; CCD.	9 11
EDL - ICP - AFS	0,4	Lampă EDL; tub fotomultiplicator solar - blind.	13
HCL - MPT - AFS	0,25	80 W; aerosol uscat; lampă HCL boosted; tub fotomultiplicator solar - blind.	15
SRTr.f.CCP - AES	65	275 W; 0,4 L min ⁻¹ Ar; înălțime de vizare 16 mm.	17
DRTr.f.CCP - AES	40	275 W; 0,4 L min ⁻¹ Ar; înălțime de vizare 12 mm.	19

Referitor la lipsa efectelor non-spectrale și reducerea fenomenelor prefiltru și postfiltru din fluorescență (un alt avantaj menționat al prezentei invenții) au fost studiate efectele non-spectrale de matrice ale Li, Na, K, Ca și Mg, în concentrații de până la 500 μg mL⁻¹, asupra semnalului de fluorescență a unei soluții de 500 ng mL⁻¹ Cd în tehnica EDL - SRTr.f.CCP - AFS, pentru aranjamentele radial - radial și axial - radial, la înălțimea optimă de observare de 72 mm. 23

Pentru sistemul SRTr.f.CCP - AES, înălțimea de observare este de 16 mm, înălțime la care au fost evaluate efectele non-spectrale ale matricelor pentru această tehnică. 27

Efectele non-spectrale ale matricelor au fost calculate conform relației de mai jos: 29

$$EM = (S - S_0) / S_0 \times 100$$

unde S și S₀ sunt semnalele elementelor, în prezența și, respectiv, în absența unui element însoțitor. Efectele non-spectrale de matrice ale Ca, Mg, Li, Na și K sunt similare în ambele aranjamente utilizate în studiul fluorescenței și mult mai scăzute în comparație cu emisia. Astfel, influența matricelor cu Ca, Mg și Na sunt de obicei în intervalul 10% până la o concentrație de 500 μg mL⁻¹ elemente însoțitor. Rezultatele arată că o volatilitate mai mică a matricei și o energie mai ridicată de excitare a elementului din matrice duc la efecte non-spectrale de matrice mai mici. Interfețele de vaporizare - atomizare ale elementelor refractare, și anume, Ca și Mg, în tehnica EDL - SRTr.f.CCP - AFS, sunt mai puține și mai slabe, decât în cazul utilizării flăcărilor și a cuptoarelor de grafit, și mai mult, sunt comparabile celor raportate în tehnica ICP - AES. 31
33
35
37
39

Spre deosebire de fluorescență, în emisie, efectele non-spectrale de matrice sunt ușor depressive, în cazul Ca și puternic depressive, în cazul Mg, Li, Na și K. Scăderea semnalului de emisie a Cd, în prezența acestor elemente, are loc în ordinea următoarea: Ca < Mg < Li < Na < K. Efectul depresiv mai pronunțat al interferențelor în emisie comparativ cu cel observat în fluorescență este rezultatul eliberării ușoare a electronilor proveniți de la elementele ușor ionizabile, care afectează echilibrul dintre atomi și de ioni, cu modificarea de durată a 41
43
45

RO 127134 B1

1 transferului de energie, pentru excitarea în plasmă. Această diferență între fluorescență și
emisie se poate explica prin faptul că, în fluorescență, atomii aflați pe nivelul fundamental sunt
3 răspunzători de semnal, pe când în emisie, atomii excitați. Astfel, la introducerea unei probe cu
matrice în plasmă, o parte din energia plasmei este utilizată pentru evaporarea, atomizarea și
5 ionizarea matricei, lucru care duce la scăderea energiei disponibile pentru excitarea atomilor
analitului. În consecință, scade temperatura plasmei, precum și gradul de atomizare și, mai ales,
7 de excitare. De asemenea, efectele de matrice sunt mult mai mari în zonele inferioare ale
plasmei, unde emisia este mai puternică decât în zona superioară a plasmei, unde mai
9 puternică este fluorescența. Concluzia este că metoda EDL - SRTr.f.CCP - AFS este mult mai
avantajoasă decât SRTr.f.CCP - AES, pentru analiza în prezența matricelor complexe.

11 Geometria torței CCP, utilizată în noul sistem analitic de analiză, prin spectrometrie de
fluorescență atomică, utilizând surse de plasmă cuplată capacitiv, determină o eficiență sporită
13 în generarea unei temperaturi mari în plasmă (2500 ± 50 K) la putere joasă. Puterea disipată
este maximă în centrul descărcării, asigurând o interacțiune puternică între plasmă și atomii din
15 probă, asigurându-se astfel o vaporizare eficientă a analitului și a matricei, evitându-se
interferențele provocate de împrăștierea luminii sau de autoabsorbție (fenomene pre- și
17 postfiltru).

RO 127134 B1

Revendicare

	1
Sistem analitic pentru fluorescență atomică, alcătuit dintr-o sursă 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) cu descărcare fără electrozi, utilizată pentru excitarea optică a atomilor, o sursă (8) de alimentare a lămpii (7), o lentilă (9) de colimare plan-convexă a radiației primare, amplasată la capătul fibre optice a unui microspectrometru (10), ce are rolul de a capta semnalul de fluorescență și de a-l transmite sub format electronic spre un sistem (11) de prelucrare a datelor prin intermediul unui calculator, unde datele obținute sunt interpretate grafic și numeric, ca valori măsurate ale elementelor chimice, detectate în probe, un recipient (12) pentru probă și un recipient (13) pentru reziduu, caracterizat prin aceea că utilizează, ca sursă de atomizare, o celulă (1) de atomizare, ce constă într-o torță de plasmă cuplată capacitiv, generată la o putere medie de 275 W prin generatorul (2) de radiofrecvență, descărcarea de plasmă fiind dezvoltată la presiune atmosferică, în argon, la un debit sub 1 L min ⁻¹ , controlat prin debitmetrul (6), și care celulă (1) de atomizare este alcătuită din:	3
	5
	7
	9
	11
	13
	15
- un tub (14) din cuarț optic, cu limita de tăiere, în UV, la 160 nm, prin care se evită pătrunderea prin difuzie a aerului în plasma de argon,	17
- un electrod (15) tubular din molibden, montat într-un suport prin intermediul unor știfturi (17) de blocare, legat la generatorul (2) de radiofrecvență, utilizat pentru susținerea plasmei torței, și un electrod (16) inelar din cupru, care înconjoară tubul din cuarț la o înălțime de 5 mm deasupra electrodului (15) tubular,	19
	21
- un tub (18) din teflon, care realizează legătura dintre electrodul (15) tubular și o cameră (5) de nebulizare,	23
- un racord (21), un tub din molibden ce trece printr-o bobină (22) și un alt racord (23), utilizate pentru trecerea unui flux de apă, pentru realizarea răcirii, și	25
- un capac (19) din alamă, utilizat pentru fixarea electrodului (15) tubular din molibden în suportul acestuia și pentru etanșarea spațiului de răcire cu apă, prin intermediul unor garnituri (20) din teflon și al tubului (18) din teflon.	27
	29

(51) Int.Cl.

G01N 21/31 (2006.01);

G01N 21/64 (2006.01);

G01N 21/73 (2006.01);

H01J 49/36 (2006.01)

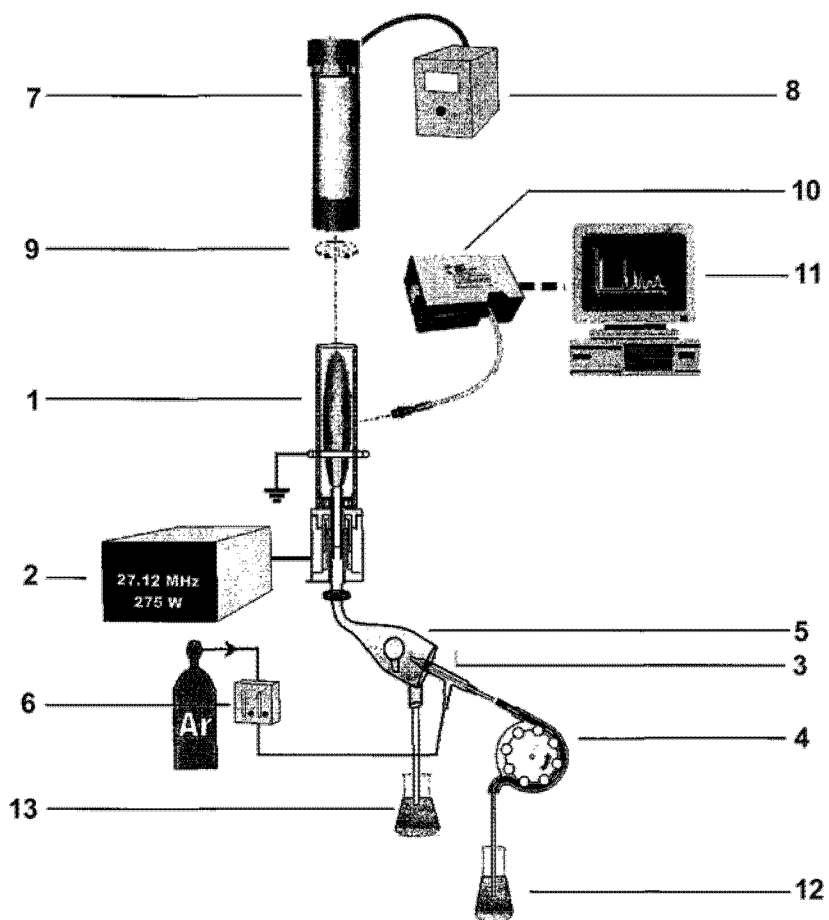


Fig. 1

(51) Int.Cl.

G01N 21/31 (2006.01),

G01N 21/64 (2006.01),

G01N 21/73 (2006.01),

H01J 49/36 (2006.01)

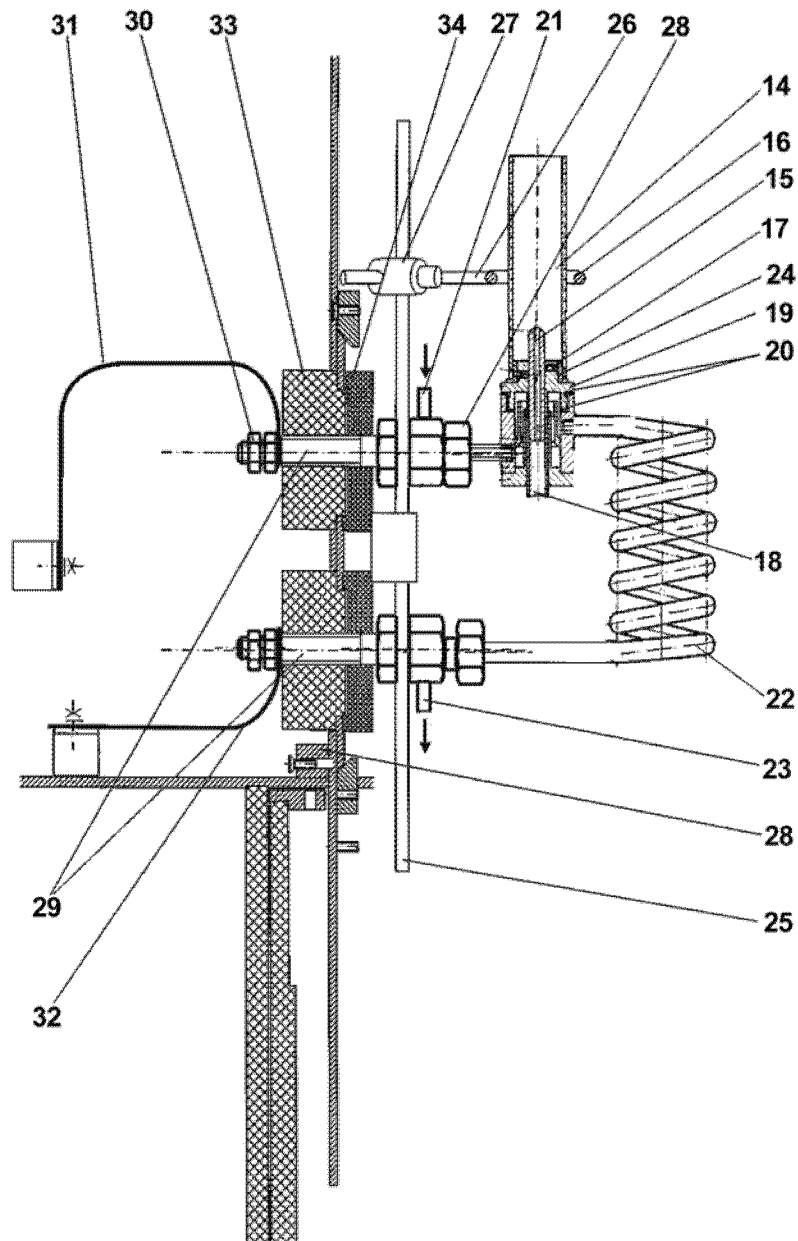


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 12/2015