

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00163

(22) Data de depozit: 21.02.2011

(41) Data publicării cererii:
28.09.2012 BOPI nr. 9/2012

(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;
• EUFROZINA NIGA, STR. OITUZ NR. 22,
SC. B, AP. 14, ONEȘTI, BC, RO

(54) FLUOROMETRU UNIVERSAL BAZAT PE STINGEREA DE
FLUORESCENȚĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un fluorometru destinat determinării concentrației diferitelor specii chimice din soluții, pe baza fenomenului de stingere a fluorescenței. Fluorometrul conform invenției este alcătuit dintr-o sondă (1) cilindrică, cu înveliș metalic, ce conține în interior un material (2) polimetric de umplutură și două fibre (3 și 4) optice, una pentru transmiterea unei radiații monocromatice de excitație de la o sursă (14) la o probă, iar cealaltă pentru culegerea și transmiterea radiației de fluorescență de la probă la o unitate (15) electronică de procesare a datelor, iar în vederea asigurării posibilității defolosire a aceluiași echipament pentru determinarea mai multor specii chimice, pe sondă (1) se pot aplica mai multe capsule (6 și 7) polimerice transparente, cave sau drepte, pe fiecare capsulă (6 și 7) fiind depus, la partea exterioară, un film (8) de fluorofor polimerizat.

Revendicări: 1
Figuri: 4

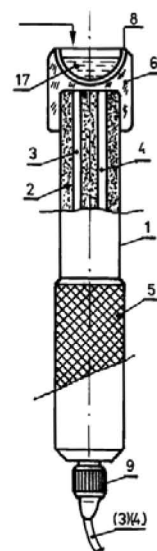


Fig. 1

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).



22

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 204 20163
Data depozit ... 21-02-2011 ...

FLUOROMETRU UNIVERSAL BAZAT PE STINGEREA DE FLUORESCENTA

Invenția se referă la un aparat portabil modular destinat determinării concentrației diferitelor specii chimice din soluții pe baza fenomenului de stingere a fluorescenței.

În vederea determinării concentrației speciilor chimice fluorescente din lichide sunt cunoscute două procedee.

Primul procedeu, totodată și cel mai vechi, se bazează pe determinarea pe cale fotoelectrică a intensității fluorescenței (I_f) unei specii fluorescente pe baza diferenței dintre intensitatea radiației (I) incidente de excitare și intensitatea (I_0) a radiației ce a traversat proba de o anumită grosime (b) pe altă direcție decât direcția radiației electromagnetice monocromatice incidente:

$$I_f = K \cdot (I_0 - I) \quad (1)$$

Dependența între concentrația (c) a speciei fluorescente și intensitatea fluorescenței (I_f) fiind stabilită de legea Lambert-Beer:

$$I_f = K \cdot c \quad (2)$$

unde:

K – reprezintă o constantă care depinde de randamentul de fluorescență, de grosimea stratului traversat și de natura speciei fluorescente.

La determinarea concentrației pe baza măsurării intensității radiației de fluorescență sînt valabile restricțiile de liniaritate specifice legii Lambert-Beer. Din



punct de vedere constructiv, fluorometrele sînt echipamente fotometrice formate dintr- o sursă de radiație monocromatică, de regulă un LED a cărui emisie luminoasă este acordată pe lungimea de undă a fluorescenței speciei cercetate, un locaș pentru cuva cu soluție, o fotodiodă așezată pe altă direcție decît direcția de iradiere (de obicei la 90^0), un amplificator electronic și o unitate electronică.

Al doilea procedeu, mai nou, se bazează pe măsurarea fenomenului de stingerea de fluorescenței (în engleză *Quenching*) la care concentrația unei anumite specii chimice (*Quencher*) se determină prin intermediul altei specii chimice (*Fluorofor*) pe baza relației care leagă timpul de scădere a intensității fluorescenței ultimului, fără a fi distrus, de concentrația Quencher-ului. Acest procedeu reprezintă un mijloc de determinare a concentrației tuturor speciilor chimice ce pot activa drept Quencheri. Avînd în vedere și faptul că acest fenomen este reversibil, odată cu îndepărtarea Quencher-ului fluorescența fluoroforului crește din nou la valoarea inițială. Dependentele specifice între intensitățile de radiație, timpii de stingere a fluorescenței și concentrația speciei fluorescente sînt date de ecuația Stern-Volmer valabilă pentru stingerea dinamică de fluorescență a fluoroforului :

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{dSV} \cdot C \quad (3)$$

unde: I_0 - Intensitatea de fluorescență a substanței fluorescente în absența speciei ce provoacă stingerea fluorescenței

I - Intensitatea de fluorescență a substanței fluorescente în prezența speciei ce provoacă stingerea fluorescenței

τ_0 - timpul de viață a stării excitate a fluoroforului în absența Quencher-ului

τ - timpul de viață a stării excitate a fluoroforului în prezența Quencher-ului

K_{dSV} - constanta dinamică Stern - Volmer

c - concentrația speciei (Quencher) ce provoacă stingerea fluorescenței

O aplicație de bază pentru măsurarea concentrației pe baza stingerii de fluorescență o reprezintă determinarea oxigenului liber din lichide, în special din apă, folosind sonde portabile. La această determinare se măsoară timpul τ de stingere a fluorescenței, timp care este în legătură cu concentrația oxigenului liber (Quencher) prin relația Stern - Volmer (3). În acest scop se folosește ca sursă de excitație o diodă laser pulsatorie cu lungimea de undă a radiației cuprinsă de obicei în domeniul luminii albastre, fluorescența avînd loc la valori ale lungimi de undă mai mari, respectiv în domeniul luminii roșii unde poate fi măsurată ușor cu fotodiode sau detectoare de tip Diode-Array, determinîndu-se fie timpul de stingere fie modificarea de fază dintre radiația de excitare și radiația de fluorescență (din modificarea de fază se poate determina cu precizie timpul de stingere).

Dezavantajul aparatelor actuale pentru determinarea concentrației, bazate pe stingerea de fluorescență, constă în faptul că pentru fiecare specie analizată este folosit un echipament complet (sondă + parte electronică). Autorilor nu le sînt cunoscute aparate universale care permit determinarea cu același aparat a mai multor specii chimice.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția consta în realizarea unui fluorometru, bazat pe stingerea de fluorescență, ce poate fi folosit atît ca unitate portabilă cît și în condiții de laborator, echipamentul putînd fi folosit pentru determinarea concentrației mai multor specii chimice. În acest scop este folosită o structură modulară formată dintr-o sondă și o unitate opto-electronică interconectate prin două fibre optice. Sonda este de formă cilindrică, cu înveliș metalic, are în interior două fibre optice, una pentru transmiterea radiației monocromatice de excitație de la sursa la probă și una pentru culegerea și transmiterea radiației de fluorescență de la probă la unitatea electronică de procesare a datelor. În vederea asigurării posibilității folosirii aceluiași echipament pentru determinarea concentrației mai multor specii chimice pe sondă se pot aplica diferite capsule polimerice transparente care

sau drepte, pe fiecare capsulă fiind depus în partea exterioară un fluorofor nedistructibil chimic, specific unei anumite specii chimice ce urmează a fi determinată prin stingere de fluorescență. Tot pentru asigurarea universalității fluorometrului, sursa de radiație monocromatică este de tip coroană de LED-uri, fiecare LED din coroană fiind acordat pe o lungime de undă specifică unei anumite specii chimice (Quencer) și legat la o fibră optică. Toate fibrele optice provenind de la coroana de LED-uri se unesc într-o singură fibră optică care iradiază, prin intermediul sondei, proba cu lungimea de undă specifică speciei chimice urmărite. Stabilirea LED-ului care urmează a se aprinde se realizează prin setarea manuală pe unitatea electronică sau pe calculator, după ce s-a stabilit natura Quencerului urmărit și s-a fixat pe sondă capsula ce conține fluoroforul corespunzător.

Prin realizarea invenției se obține următorul avantaj.

- cu un efort financiar minim se obține un fluorometru universal ce permite determinarea concentrației mai multor specii chimice pe principiul stingerii de fluorescență folosind în acest scop un singur echipament

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

Fig.1. Sonda fluorometrului universal echipat cu o capsulă cavă (a) și cu o capsulă dreaptă (b)

Fig.2 Aplicații cu fluorometrul universal în laborator- cu sonda prinsă pe un stativ având montată capsulă cavă și îndreptată cu cavitatea în sus (a), cu sonda prinsă pe un stativ, având montată capsulă dreaptă scufundată într-un vas ce conține specia de analizat

Fig.3 Aplicații cu fluorometrul universal la măsurări in-situ cu sonda ținută în mână

Fig.4 Schema de principiu a fluorometrului universal bazat pe stingerea de fluorescență

Fluorometrul universal conform invenției se compune dintr-o sondă 1 cilindrică cu înveliș metalic, un material 2 polimeric de umplutură, două fibre optice 3 și 4, un mâner 5, un tip de capsulă 6 cavă, un tip de capsulă 7

dreaptă, un film **8** de fluorofor polimerizat, un optocuplor **9**, un stativ **10**, un șurub **11** de strângere, un cap **12** rotativ, un șurub **13** de blocare a rotației, o sursă **14** multiplă cu LED-uri comandate, o unitate **15** optoelectronică, un calculator **16** electronic și soluția **17** analizată ce conține Quencer-ul (specia chimică urmărită), reperul **18** reprezintă un vas de sticlă la lucrul în condiții de laborator, reperul **19** o pipetă de sticlă și reperul **20** o placă de termostatare de tip Peltier

Fluorometrul universal poate lucra atât în condiții de teren pentru analize in situ cât și în condiții de laborator pentru analize în serie.

La lucrul în condiții de teren, fluorometrul poate fi echipat cu capsula **6** cavă montată pe corpul sondei **1** cilindrice, situație în care un volum precis din soluția **17** de analizat este picurată în cavitatea capsulei **6** cu o pipetă **19** sau sonda **1** cilindrică poate fi echipată cu capsula **6** dreaptă, situație în care determinările se pot efectua în tot volumul soluției cercetate prin scufundarea manuală a sondei **1** cilindrice în soluția de analizat. Trebuie specificat faptul că schimbarea tipului de capsulă necesită o setare de la unitatea **15** electronică sau de la calculatorul **16** electronic deoarece fiecare tip de sondă necesită alt factor de corecție. De asemenea, la schimbarea capsulelor în vederea determinării altei specii chimice trebuie setată specia corespunzătoare. Această setare comandă în sursa **14** multiplă aprinderea LED-ului ce emite pe lungimea de undă specifică speciei și specifică totodată și filmului fluoroforic de pe capsula **6** sau capsula **7**.

La lucrul în condiții de laborator sonda **1** cilindrică a fluorometrului se fixează și se rigidizează ușor cu șurubul **11** de strângere, după care, în funcție de tipul de aplicație, capul **12** rotativ se rotește astfel ca sonda să fie cu capul în sus (Fig. 2a) fie cu capul în jos (Fig. 2b), după care se procedează la rigidizarea definitivă cu șurubul **11** de strângere în poziția dorită și se strânge șurubul **13** de blocare. Fixarea cu capul în sus a sondei **1** cilindrice este destinată determinărilor în serie, în acest scop sonda **1** cilindrică se echipează cu capsula **6** prin împingerea acesteia pe corpul sondei **1** după care pot fi realizate determinări în serie. După fiecare determinare se slăbește șurubul **13**

21-02-2011

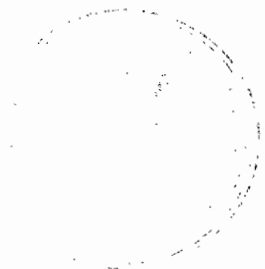
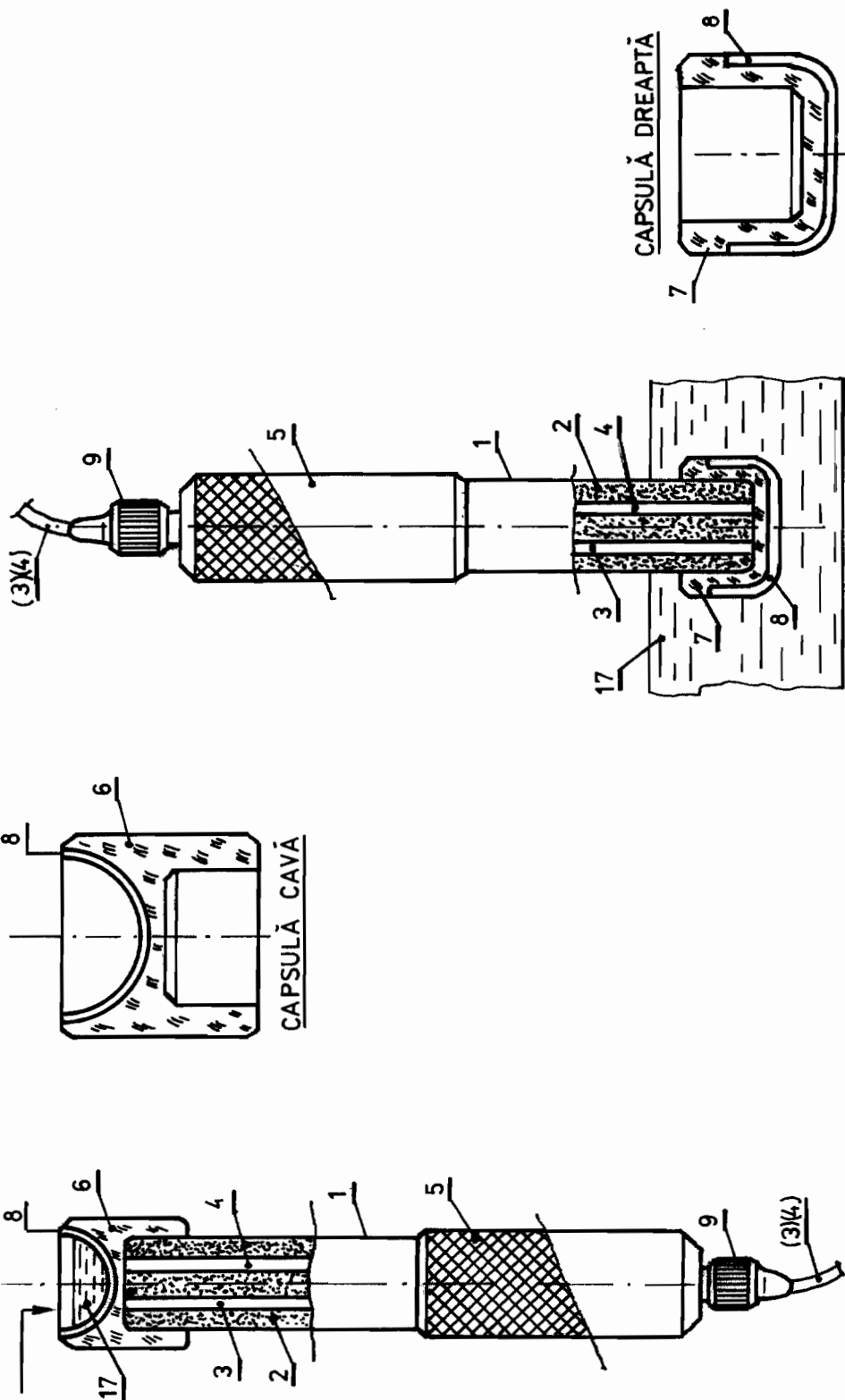
de blocare, se rotește sonda 1 cu capul în jos, ceea ce duce la eliminarea soluției 17 de analizat din cavitatea capsulei 6 după care se clătește cu apă bidistilată și se readuce din nou sonda 1 în poziție verticală în vederea unei noi analize, volumul precis de soluție 17 de analizat este asigurat cu o pipetă 19 din sticlă. Fixarea cu capul sondei în jos este destinată studiului evoluției cinetice a unei specii chimice în diverse condiții. În acest scop este necesară montarea capsulei 7 drepte pe corpul sondei 1 cilindrice după care aceasta este scufundată în vasul ce conține soluția 17 analizată înregistrându-se prin intermediul calculatorului 16 electronic evoluția concentrației în timp în funcție de diverși parametri de proces.



REVENDICARE

Invenția Fluorometru universal bazat pe stingerea de fluorescență caracterizat prin aceea că în vederea determinării concentrației mai multor specii chimice dintr-un mediu (17) analizat, cu același aparat, este folosit un sistem optoelectronic portabil și modular, ce poate fi utilizat atât in-situ cât și în condiții de laborator, format dintr-o sondă (1) cilindrică cu înveliș metalic, ce conține în interior un material (2) polimeric de umplutură și două fibre optice (3) și (4), un mâner (5), un tip de capsulă (6) cavă, un tip de capsulă (7) dreaptă, un film (8) de fluorofor polimerizat, un optocuplor (9), un stativ 10, un șurub (11) de strângere, un cap (12) rotativ, un șurub (13) de blocare a rotației, o sursă (14) multiplă cu LED-uri comandate, o unitate (15) optoelectronică și un calculator (16) electronic.





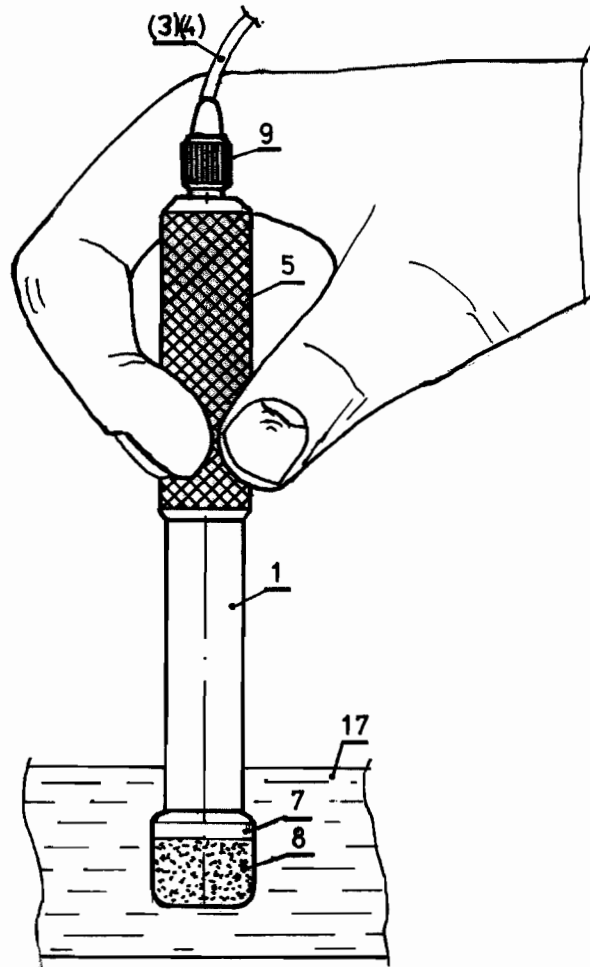


FIG. 2

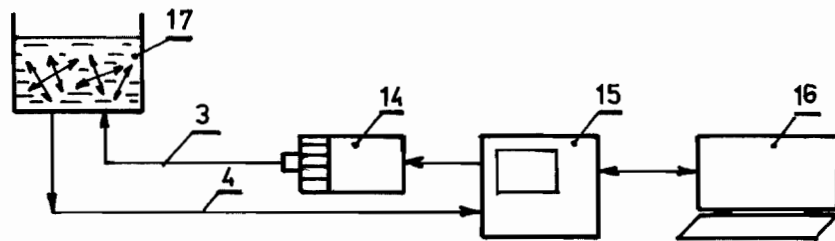


FIG. 4

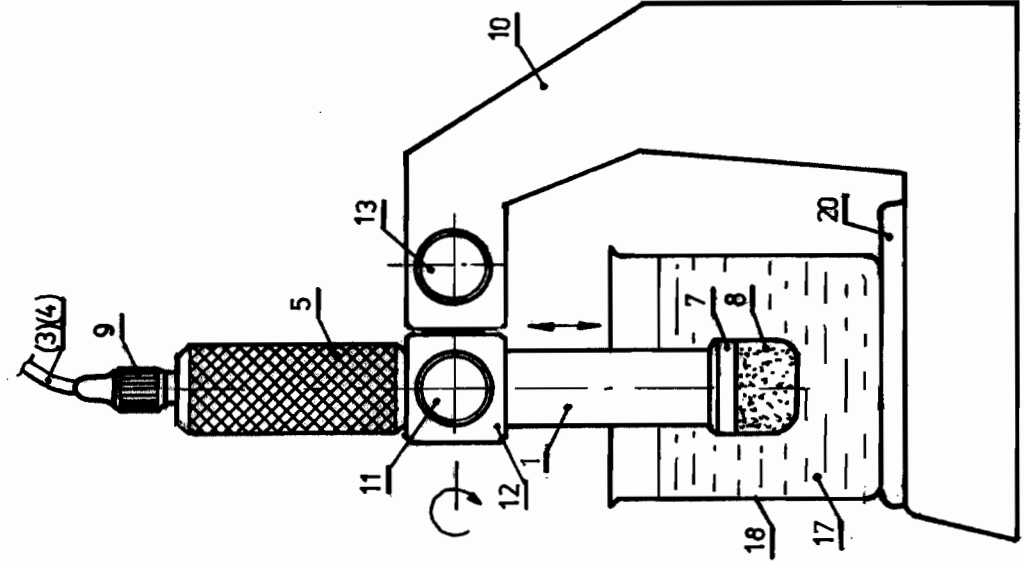


FIG. 3b

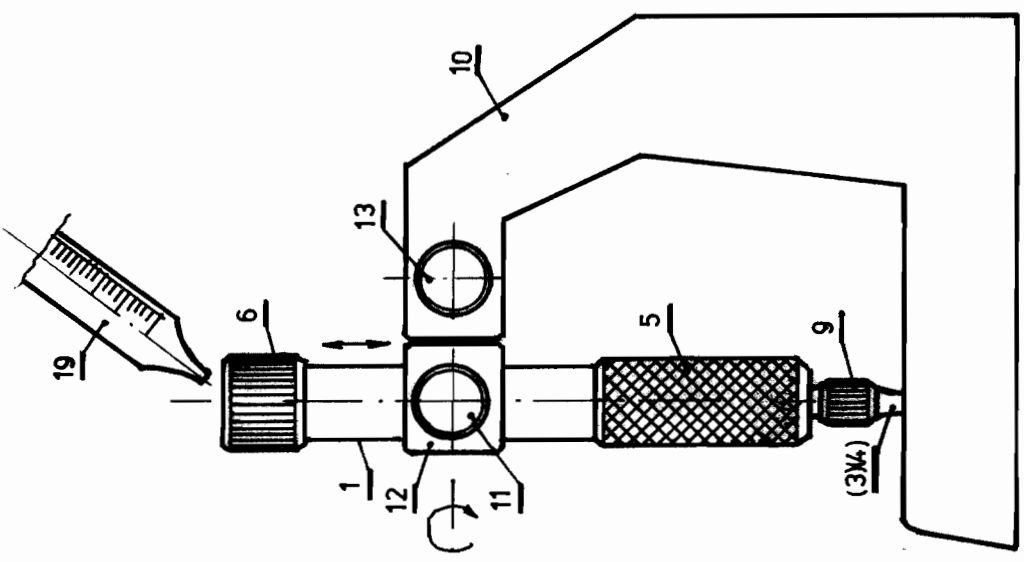


FIG. 3a