



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00519

(22) Data de depozit: 10.07.2012

(41) Data publicării cererii:
28.02.2014 BOPI nr. 2/2014

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

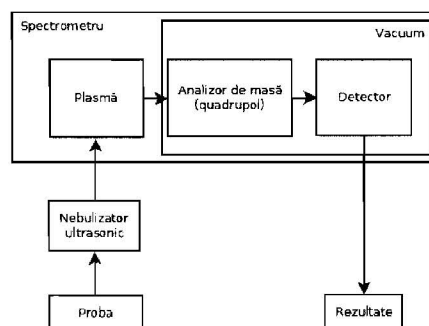
(72) Inventatori:
• TANASELIA CLAUDIU, STR. TEIULUI
NR. 4, AP. 2, FLOREȘTI, CJ, RO;
• MICLEAN MIRELA, STR.AVRAM IANCU
NR.158, BL.E, AP.5, FLOREȘTI, CJ, RO;
• SENILA MARIN, STR. BUCIUM NR. 1,
BL. B1, SC.1, ET.7, AP. 30, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO

(54) **PROCEDEU DE DETERMINARE DIRECTĂ A
CONCENTRAȚIEI DE PĂMÂNTURI RARE DIN SOLUȚII
FOLOSIND METODE SPECTROMETRICE CU PLASMĂ
CUPLATĂ INDUCTIV CU NEBULIZARE ULTRASONICĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de determinare directă a concentrației de pământuri rare din soluții lichide, folosind spectrometria de masă, cu plasmă cuplată inductiv, și nebulizarea ultrasonică, pentru obținerea unor limite de detecție și cuantificare cât mai scăzute. Procedeu conform invenției constă din aceea că soluția lichidă ajunge, printr-un tub capilar, pe suprafața unei membrane care oscilează cu o frecvență ridicată, pentru a genera aerosoli, acești aerosoli sunt purtați de către un curent de argon spre plasma unui spectrometru de masă, unde, datorită temperaturii extrem de ridicate, se vor atomiza și, în cele din urmă, ioniza, ionii astfel generați vor putea fi manipulați în câmpuri electrice și magnetice, pentru a-i selecta după raportul m/z al acestora, concentrația pământurilor rare fiind stabilită în funcție de o dreaptă de calibrare, folosind soluții de concentrații cunoscute.

Revendicări: 1
Figuri: 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).



18

Procedeu de determinare directă a concentrației de pământuri rare din soluții folosind metode spectrometrice cu plasmă cuplată inductiv cu nebulizare ultrasonică

DESCRIERE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a</i> 2012 00519
Data depozit ... 10-07-2012

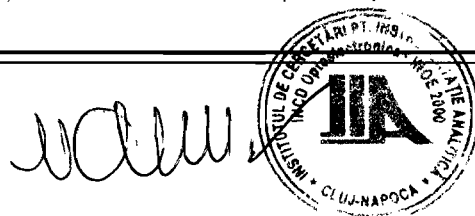
Invenția se referă la un procedeu de determinare directă a concentrației de pământuri rare din soluții lichide folosind spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv și nebulizarea ultrasonică, pentru obținerea unor limite de detecție și cuantificare cât mai scăzute.

În străinătate există metode de extragere a pământurilor rare US 2010/0319491, US 2012/0114538, separare prin diverse metode US 3615173, US 5708958 sau recuperare US 7993612. Metoda descrisă de brevetul US 2012/0114538 se bazează pe extracția pământurilor rare din gipsuri fosfatice folosind soluții acide și filtre schimbătoare de cationi. Metoda descrisă de brevetul US 2010/0319491 se aplică pentru extracția și separarea a cel puțin două elemente din următoarele La, Ce, Pr, Nd, Sm și Eu sau a cel puțin unui pământ rar ușor din restul, inclusiv Y, folosind soluții organice. Metoda descrisă în brevetul US 3615173 propune separarea pământurilor rare folosind schimbul ionic (EDTA și HEDTA).

În țară, după informațiile noastre, nu s-a elaborat o metodă directă de determinare a concentrației pământurilor rare dintr-o soluție lichidă cu limite de detecție mai mici de 0.02 µg/L (pentru fiecare dintre elementele La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc și Y), fără a necesita separarea și/sau preconcentrarea pământurilor rare, înainte de analiza acestora prin tehnici spectrometrice sau de altă natură.

Scopul prezentei invenții este obținerea unei metode spectrometrice rapide, directe și precise de determinare a concentrației de pământuri rare din soluții lichide, cu limite de detecție mai mici de 0.02 µg/L.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este evitarea preconcentrării probei datorită obținerii unor limite de detecție scăzute pentru metoda spectrometrică. Limitele de detecție scăzute se obțin prin cuplarea unui nebulizator ultrasonic în locul unui nebulizator clasic folosit în astfel de determinări (Meinhardt cu cameră ciclonică sau Scott). Nebulizatorul ultrasonic generează mai mulți aerosoli decât în cazul clasic (în general este vorba despre o diferență de un ordin de mărime), aspect ce duce la scăderea limitelor de detecție cu aproximativ un ordin de mărime. Spre deosebire de alte metode, spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv permite analizarea cvasi-simultană a unui număr mai mare de elemente, fiind astfel posibil obținerea de informații despre toate pământurile rare care se



Descrierea invenției

doresc a fi determinate (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), precum și Sc și Y.

În figura 1 este prezentat principiul de funcționare al metodei propuse. Astfel, soluția lichidă ajunge printr-un tub capilar pe suprafața unei membrane care oscilează cu o frecvență ridicată (ultrasonică) pentru a genera aerosoli. Acești aerosoli vor fi purtați de către un curent de argon spre plasma spectrometrului de masă unde datorită temperaturii extrem de ridicate, aerosolii se vor atomiza și în cele din urmă ioniza. Ionii astfel generați vor putea fi manipulați în câmpuri electrice și magnetice, pentru a-i selecta doar pe cei de interes, după raportul m/z al acestora. În cazul nostru, analizor de masă (quadropolul) funcționează ca un filtru de masă care permite trecerea doar ionilor care se înscriu în condițiile trasate de metodă. Detectorul contorizează ionii ajunși pe suprafața sa. Softul instrumentului, în funcție de dreapta de calibrare, trasată folosind soluții de concentrații cunoscute și certificate, stabilește concentrația pământurilor rare în soluția introdusă.

În cazul folosirii nebulizării clasice, cantitatea de aerosoli formată în camera de nebulizare este mult mai mică, iar în acest fel un număr mai mic de ioni ajung pe detector, ceea ce face ca metoda să nu fie foarte sensibilă și astfel să nu detecteze concentrațiile în general scăzute de pământuri rare, fiind necesară preconcentrarea acestora pentru a putea fi detectate, o procedură experimentală suplimentară. Folosirea unui nebulizator ultrasonic rezolvă această problemă.

Datorită faptului că filtrul de masă este controlat prin tensiuni electrice (alternative și continue), starea acestuia se modifică relativ rapid, de mai multe ori pe secundă. În acest fel, analiza devine una cvasi-simultană, pentru determinarea concentrației de pământuri rare fiind necesare între 1-4 minute. În tot acest timp, parametrii filtrului de masă se modifică de mai multe ori, pentru fiecare element în parte, creând o zonă de stabilitate pentru ionul respectiv și expulzându-i de pe traiectoria ideală pe ceilalți, procesul reluându-se în fiecare ciclu al quadropolului. Se elimină astfel o altă problemă ce caracteriza analiza pământurilor rare, și anume separarea acestora și identificarea cvasi-simultană a elementelor de interes.

Precizia determinărilor este dată de deviația standard relativă a rezultatelor, în toate cazurile aceasta fiind sub pragul de 2%, pentru toate elementele luate în discuție (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc și Y).

Bibliografie

C. Tănăselia, M. Miclean, C. Roman, D. Pop, An assessment of rare earth elements composition of romanian meteoritic material using an inductively coupled plasma mass spectrometry method, Studia UBB Chemia, LVII (1), 2012, 145-149

Descrierea invenției

Kristina Hennebrüder, Rainer Wennrich, Jürgen Mattusch, Hans-Joachim Stärk, Werner Engewald, Determination of gadolinium in river water by SPE preconcentration and ICP-MS, *Talanta*, 63 (2), 2004, 309-316

Ming-yong Zhu, Shu-duan Tan, Wen-zhi Liu, Quan-fa Zhang, A Review of REE Tracer Method Used in Soil Erosion Studies, *Agricultural Sciences in China*, 9 (8), 2012, 1167-1174

Jiyan Chen, Ruidong Yang, Analysis on REE geochemical characteristics of three types of REE-rich soil in Guizhou Province, China, *Journal of Rare Earths*, 28 (1), 2010, 517-522

C.D. Gilbert, A.E. Williams-Jones, Vapour transport of rare earth elements (REE) in volcanic gas: Evidence from encrustations at Oldoinyo Lengai, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 176 (4), 2008, 519-528

Ali Pourmanda, Nicolas Dauphas, Thomas J. Ireland, A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances, *Chemical Geology*, 291 (6), 2012, 38-54

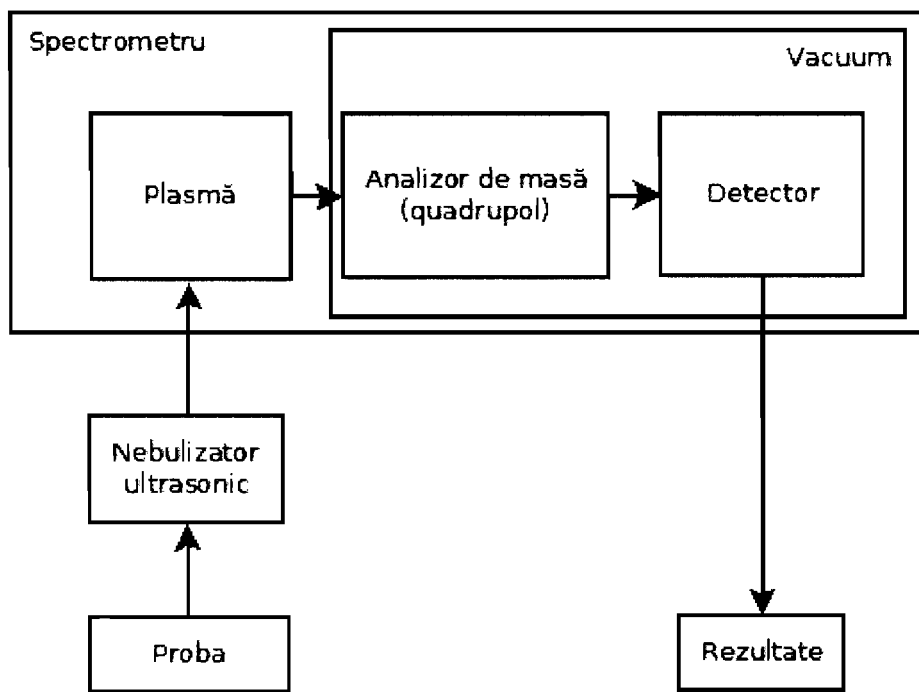
M. Thöni, Ch. Miller, A. Zanetti, G. Habler, W. Goessle, Sm-Nd isotope systematics of high-REE accessory minerals and major phases: ID-TIMS, LA-ICP-MS and EPMA data constrain multiple Permian-Triassic pegmatite emplacement in the Koralpe, Eastern Alps, *Chemical Geology*, 254 (3-4), 2008, 216-237

REVENDICARE

Procedeu de determinare directă a concentrației de pământuri rare din soluții folosind metode spectrometrice cu plasmă cuplată inductiv, cu nebulizare ultrasonică, **caracterizată prin aceea că** folosește o metodă multielement, cvasi-simultană pentru determinarea pământurilor rare cu limite de detecție scăzute (sub 0.02 μg/L pentru oricare din elementele La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc și Y), fără a necesita operațiuni precum separarea sau preconcentrarea probei înainte de analiză.



**Fig. 1 DETERMINAREA DIRECTĂ A CONCENTRAȚIEI
PĂMÂNTURILOR RARE DIN SOLUȚII LICHIDE FOLOSIND
SPECTROMETRIA DE MASĂ CU PLASMĂ CUPLATĂ INDUCTIV ȘI
NEBULIZARE ULTRASONICĂ.**



Director ICIA,
CS II Mircea Chintoanu

