



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00813**

(22) Data de depozit: **14/11/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2018** BOPI nr. **8/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2014 BOPI nr. **6/2014**

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2006008916 (A1); EP 0857353 (B1)

(54) **METODĂ DE DETERMINARE DIRECTĂ A RAPORTULUI
IZOTOPIC AL STRONȚIULUI DIN SOLUȚII LICHIDE**



RO 129532 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de determinare directă a raportului izotopic al stronțului din soluții lichide, folosind o metodă spectrometrică cu plasmă cuplată inductiv, cu
3 quadropol și un singur detector, pentru a evita folosirea unor instrumente complexe, a pașilor intermediari pentru pregătirea probelor și a costurilor ridicate generate de acestea.

5 Este cunoscută, din cererea de brevet **US 2006008916 (A1)**, o metodă de determinare a raportului izotopic, folosind un spectrometru de masă cu sector magnetic ce folosește un analizor de masă de tip quadropol, dar și un ansamblu de mai mulți detectori.

7 De asemenea, din brevetul **EP 0857353 (B1)** se cunoaște o metodă de analiză a diluției izotopice a stronțiului utilizând spectrometria de masă, eșantionul de stronțiu măsurându-se printr-un spectrometru de masă multicolector, echipat cu cel puțin cinci colectori.

9 Până în prezent, nu s-a elaborat o metodă directă de determinare a raportului izotopic al stronțiului folosind un spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv, quadropol și un singur detector, pentru soluții lichide a căror pregătire nu necesită alți pași suplimentari decât în cazul pregătirii soluțiilor pentru analizele cantitative de rutină.

11 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unei metode cu precizie ridicată de determinare a raportului izotopic al stronțiului din soluții lichide.

13 Metoda conform invenției înlătură dezavantajele procedeele prezentate mai sus, utilizând o metodă spectrometrică rapidă, directă și cât mai precisă a raportului izotopic din soluții lichide, folosind spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv, quadropol și un singur detector.

15 Pentru ca aceste determinări să aibă o precizie suficient de bună pentru un spectru cât mai larg de aplicații, spectrometrul de masă se calibrează pentru a reduce efectele negative cauzate de principiul de construcție al acestui tip de instrumente. Sursa principală de erori este plasma, elementul în care sunt creați ionii care urmează să fie detectați, după ce trec prin filtrul de masă. Datorită instabilității plasmei, rata generării ionilor poate varia în timpul necesar quadropolului de a filtra un anumit izotop. În plus, datorită caracterului secvențial al filtrului de ioni, izotopii nu ajung simultan la detector și, astfel, raportul izotopic calculat poate fi influențat de fluctuațiile aleatoare ale plasmei, care, deși nu deranjează cazul determinărilor cantitative, pot fi o reală problemă când se dorește o determinare de raport izotopic cât mai precisă. Acest efect negativ poate fi redus prin optimizările celorlalți parametri ai spectrometrului de masă.

17 Cel mai important parametru care a fost optimizat este timpul alocat de către quadropol pentru fiecare izotop. O distribuție uniformă a acestui timp pentru toți izotopii unui element nu este o abordare eficientă, datorită diferențelor relativ mari dintre abundențele diversilor izotopi. Din acest punct de vedere, pentru a compensa abundența redusă a unui izotop, se aplică regula de a seta timpul alocat de quadropol după o funcție invers proporțională cu abundențele relative. S-a ținut cont de caracteristicile tipului de detector folosit în spectrometrele de masă cu plasmă cuplată inductiv și quadropol cu un singur detector, relația dintre timpii alocați de quadropol fiind invers proporțională cu rădăcina pătrată a raportului invers al abundențelor. Astfel, pentru determinarea raportului izotopic de stronțiu, timpul alocat pentru izotopul mai abundent este de două ori mai mare decât timpul ales pentru izotopul mai puțin abundent, înmulțit cu suma dintre raportul invers al abundențelor și rădăcina pătrată a acestui raport.

21 Pentru a evita saturarea detectorului, dar, în același timp, și pentru a asigura un flux de ioni suficient pentru o statistică corespunzătoare a acestora, se folosește o soluție cu o concentrație de stronțiu cuprinsă între 40...80 $\mu\text{g/L}$. În cazul în care concentrația soluției este mai mare, aceasta se va dilua până când concentrația de stronțiu ajunge în intervalul menționat.

RO 129532 B1

După optimizarea instrumentului folosind procedurile standard și după alegerea timpilor după algoritmul de mai sus, au fost obținute precizii de 0,38% pentru $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ($8,379 \pm 0,032$), 0,56% pentru $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ($0,711 \pm 0,004$) și 3,51% pentru $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ($0,057 \pm 0,002$), în urma calibrării instrumentului cu o soluție obținută din standardul NIST 987 ce conține stronțiu cu următoarele rapoarte izotopice certificate: $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: $8,37861 \pm 0,0035$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: $0,71034 \pm 0,00026$ și $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: $0,05655 \pm 0,00014$.

În continuare, se prezintă un exemplu de realizare a invenției la procedeul de determinare directă a raportului izotopic al stronțiului din soluții lichide, iar figurile reprezintă:

- fig. 1, determinarea directă a raportului izotopic de stronțiu din soluții lichide folosind spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv cu quadrupol și un singur detector (schiță instrumentație);

- fig. 2, metoda pentru determinarea directă a concentrației pământurilor rare din soluții lichide, folosind spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv și nebulizare ultrasonică (rezumat metodă).

Pregătire probă - proba trebuie să fie lichidă și omogenă. Dacă proba este solidă (sol, sedimente), se aduce proba în formă lichidă prin procese specifice (mineralizare). Soluția lichidă trebuie să conțină un procent mai mic de 0,2% substanțe solide dizolvate total (TDS). Se asigură că pH-ul soluției lichide care se măsoară este mai mic de 2. Este necesară o cantitate de aproximativ 5 ml soluție pentru fiecare citire. Pentru fiecare probă/soluție este necesară o cantitate dublă de soluție standard (10 mL), pentru calibrare. Metoda se aplică pentru concentrații de stronțiu de 40...80 $\mu\text{g}/\text{L}$. Dacă nu se cunoaște cu aproximație concentrația de stronțiu din probă, se efectuează în prealabil o analiză cantitativă pentru a o determina, iar ulterior proba se diluează, pentru ca, în final, concentrația de stronțiu să fie cuprinsă între 40...80 $\mu\text{g}/\text{L}$.

Măsurare - proba este aspirată folosind o pompă peristaltică, apoi transportată într-un nebulizator, pentru pulverizare. Din nebulizator, proba ajunge, printr-un flux de argon, într-o cameră ciclonică, unde particulele mari sunt expulzate, iar aerosolii fini sunt aspirați într-o plasmă cuplată inductiv, cu temperatura de aproximativ 5000 K. Aici aerosolii sunt atomizați și ulterior ionizați, iar fasciculul ionic astfel format este colimat, folosind o lentilă ionică pe care se aplică o tensiune de 5...15 V. Înainte de a ajunge la filtrul de masă, fasciculul trece prin celula de reacție a spectrometrului, folosită depresurizată, doar în regim de radiofrecvență. Quadrupolul permite trecerea secvențială a izotopilor de stronțiu, eliminând astfel restul ionilor din probă. Detectorul înregistrează numărul de ioni pe secundă ajunși pe suprafața sa (acesta fiind comutat în modul puls) și comunică rezultatele unui software care centralizează datele.

Interpretare rezultat - pentru calibrare, va fi analizat un standard înainte și după fiecare probă, calculul raportului izotopic al probei făcându-se ținând cont de ambele valori ale standardului (metoda *bracketing*). Se vor efectua cel puțin 5 citiri înainte de a avea un rezultat final, obținut prin media aritmetică a celor 5 valori obținute.

RO 129532 B1

1

Revendicare

3

Metodă de determinare directă a raportului izotopic de stronțiu din soluții lichide folosind spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv, **caracterizată prin aceea că** se utilizează o soluție cu o concentrație de stronțiu cuprinsă între 40...80 $\mu\text{g/L}$ și un spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv, cu un quadropol pentru discriminarea ionilor și un singur

5

detector cu precizie sub 0,8 pentru $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ și $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ și sub 4% pentru $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

7

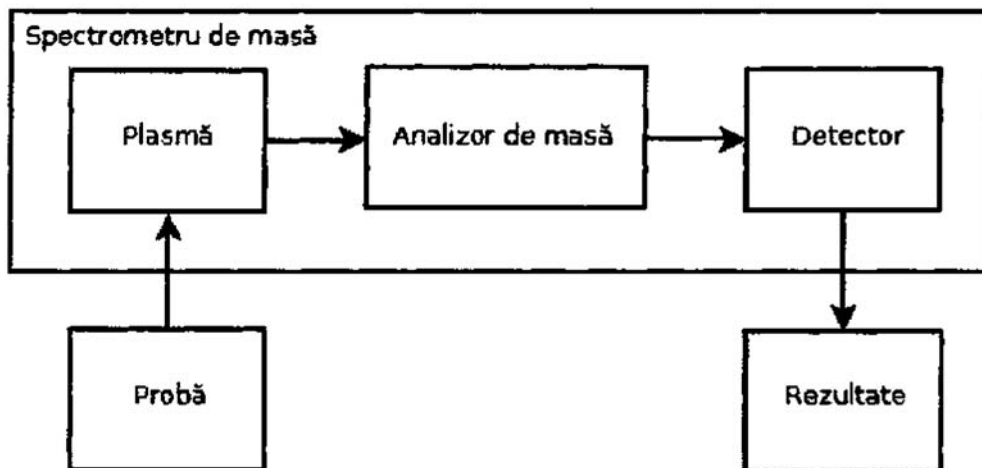


Fig. 1

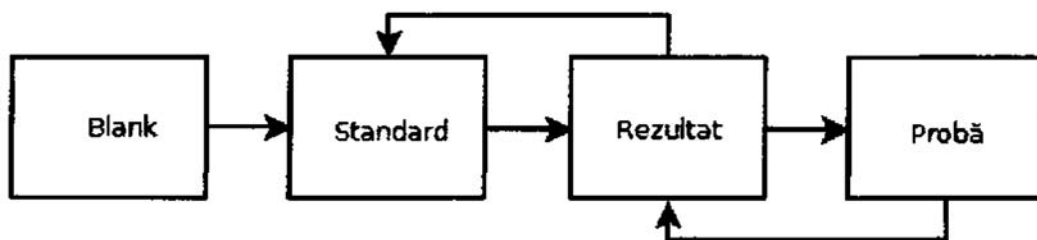


Fig. 2

