



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00813

(22) Data de depozit: 14.11.2012

(41) Data publicării cererii:
30.06.2014 BOPI nr. 6/2014

(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 RAPORTULUI
IZOTOPIC AL STRONȚIULUI DIN SOLUȚII LICHIDE
FOLOSIND O METODĂ SPECROMETRICĂ CU PLASMĂ
CUPLATĂ INDUCTIV, CU QUADRUPOL ȘI UN SINGUR
DETECTOR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de determinare directă a raportului izotopic al stronțului din soluții lichide, folosind spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv cu quadrupol și un singur detector. Procedeu conform invenției constă în determinarea raportului izotopic al stronțului, folosind un quadrupol pentru discriminarea ionilor, și un singur detector, fără a necesita operațiuni suplimentare asupra probei, odată ce aceasta se află într-o soluție lichidă și omogenă.

Revendicări: 2
Figuri: 2

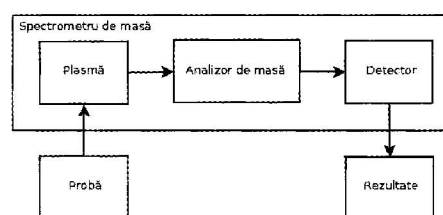
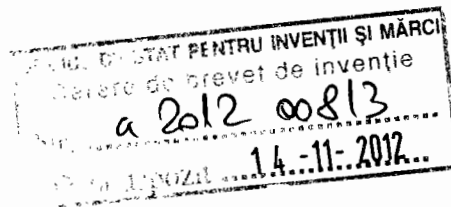


Fig. 1





DESCRIERE

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

În străinătate există metode de determinare a raportului izotopic folosind spectrometre de masă EP0857353 B1 (1995) și US 2006/0008916 A1 (2005), Metoda descrisă de brevetul EP0857353 B1 presupune folosirea unui spectrometru de masă cu sector magnetic, diferit de metoda propusă de noi care folosește un analizor de masă de tip quadrupol, dar și a unui ansamblu de mai mulți detectori, pentru o mai bună precizie a determinării, însă un astfel de instrument generează costuri mai mari cu un ordin de mărime decât soluția propusă de noi. Brevetul US 2006/0008916 A1 se adresează tot spectrometrelor de masă cu multi-colector, în principal pentru datări geochimice ale diverselor minerale.

În țară, din informațiile noastre, nu s-a elaborat o metodă directă de determinare a raportului izotopic al stronțiului folosind un spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv, quadrupol și un singur detector, pentru soluții lichide a căror pregătire nu necesită pași suplimentar alții decât în cazul pregătirii soluțiilor pentru analizele cantitative de rutină.

Scopul prezentei invenții este obținerea unei metode spectrometrice rapide, directe și cât mai precise ale raportului izotopic din soluții lichide folosind spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv, quadrupol și un singur detector.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este evitarea folosirii unor instrumente complexe și costisitoare pentru determinări izotopice de un larg interes, cum sunt cele de stronțiu. Pentru ca aceste determinări să aibă o precizie suficient de bună pentru un spectru cât mai larg de aplicații, spectrometrul de masă trebuie calibrat pentru a reduce efectele negative cauzate de principiul de construcție al acestui tip de instrumente. Sursa principală de erori este plasma, elementul unde 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 quadrupolului 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 în

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 optimizări ale celorlalți parametri ai spectrometrului de masă.

Cel mai important parametru care trebuie optimizat este timpul alocat de către quadrupol 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 poate aplica regula de a seta timpul alocat de quadrupol după o funcție invers proporțională cu abundențele relative. Dacă ținem cont de caracteristicile tipului de detector folosit în spectrometrele de masă cu plasmă cuplată inductiv și quadrupol cu un singur detector, relația dintre timpii alocați de quadrupol este invers proporțional cu rădăcina pătrată a raportului invers a 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.

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.

După optimizarea instrumentului folosind procedurile standard descrise de producător 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 $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: $0,05655 \pm 0,00014$.

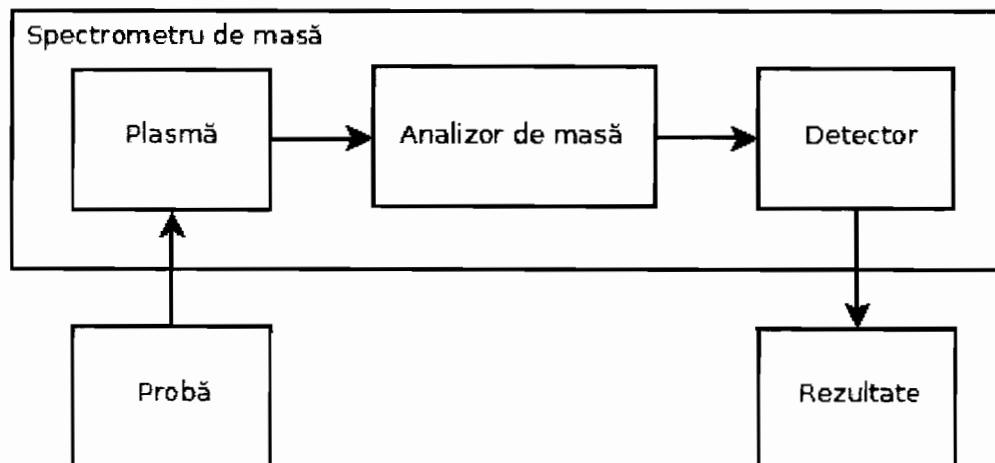
DESENE

- 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).

REVENDICARE

Procedeu de determinare directă a raportului izotopic de stronțiu din soluții lichide folosind spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv **caracterizat prin aceea că** folosește o metodă rapidă de determinare a raportului izotopic al stronțiului folosind un quadrupol pentru discriminarea ionilor și un singur detector, cu precizii sub 0,8% pentru $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ și $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ și sub 4% pentru $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, fără a necesita operațiuni suplimentare asupra probei, odată ce aceasta se află într-o soluție lichidă și omogenă.

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).**

