



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00777**

(22) Data de depozit: **25/10/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2020** BOPI nr. **2/2020**

(41) Data publicării cererii:  
**30/04/2015** BOPI nr. **4/2015**

(73) Titular:

- **UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI"**  
**DIN CLUJ-NAPOCA,**  
*STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 1,*  
*CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*
- **INCDO-INOE 2000, FILIALA INSTITUTUL**  
**DE CERCETĂRI PENTRU**  
**INSTRUMENTAȚIE ANALITICĂ**  
**CLUJ-NAPOCA, STR. DONATH NR. 67,**  
*CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*
- **UNIVERSITATEA TEHNICĂ**  
**DIN CLUJ-NAPOCA,**  
*STR. MEMORANDUMULUI NR. 28,*  
*CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*
- **ELECTRONIC APRIL APARATURĂ**  
**ELECTRONICĂ SPECIALĂ SRL,**  
*STR. PASTEUR NR. 3-5, CLUJ-NAPOCA,*  
*CJ, RO;*
- **FOTOMETRIC INSTRUMENTS SRL,**  
*STR. ARH. GR. IONESCU NR. 1, BL. T59,*  
*AP. 22, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO*

(72) Inventatori:

- **FRENȚIU TIBERIU, STR. MANĂȘTUR**  
*NR. 89, BL. E10, SC. 2, AP. 33,*  
*CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*
- **PONTA MIHAELA-LUCIA,**  
*STR. TITULESCU NICOLAE NR. 12, AP. 26,*  
*CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*

- **DARVAȘI EUGEN, CALEA FLOREȘTI,**  
*NR. 81, BL. V5, SC. 5, AP. 139,*  
*CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*
- **MIHĂLȚAN IRONIM-ALIN,**  
*STR. MITROPOLIT ANDREI ȘAGUNA*  
*NR. 9, BLAJ, AB, RO;*
- **MATHE ALEXANDRU, STR. DÂMBOVIȚEI**  
*NR. 47, BL. V 21, SC. 2, AP. 33,*  
*CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*
- **CADAR SERGIU IULIAN,**  
*STR. MIGDALULUI NR. 14, AP. 20,*  
*CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*
- **SENILA MARIN, STR. BUCIUM NR. 1,**  
*BL. B1, SC. 1, ET. 7, AP. 30, CLUJ-NAPOCA,*  
*CJ, RO;*
- **FRENȚIU MARIA, STR. MĂNĂȘTUR**  
*NR. 89, BL. E10, SC. 2, AP. 33,*  
*CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*
- **PETREUȘ DORIN-MARIUS,**  
*STR. PLOIEȘTI NR. 27, AP. 5,*  
*CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*
- **ETZ RADU,**  
*STR. MAIOR AVRAM ZENOVIE NR. 3,*  
*MEDIAȘ, SB, RO;*
- **PUSKAS FERENC, STR. RAHOVEI NR.**  
*18, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*
- **ȘULEA DORIN,**  
*STR. ARHITECT IONESCU GRIGORE NR. 1,*  
*BL. T59, ET. 5, AP. 22, SECTOR 2,*  
*BUCUREȘTI, B, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**DE 2643650 B1; EP 0294340 A2**

(54) **ANALIZOR MINIATURAL DE MERCUR UTILIZÂND  
SPECTROMETRIA DE EMISIE OPTICĂ**



# RO 130186 B1

1 Invenția se referă la un analizor miniaturizat de mercur, bazat pe spectrometrie de  
emisie optică în microtorță de plasmă și microcolector, utilizat ca instrumentație analitică.

3 La ora actuală se comercializează analizoare de mercur din probe lichide sau solide,  
bazate pe spectrometria de fluorescență atomică și cea de absorbție atomică, cu sau fără  
5 preconcentrarea vaporilor de mercur, atât în variantă de laborator, cât și în formă portabilă.

Analizoarele de mercur din probe lichide folosesc derivatizarea speciilor de mercur la  
7 vapori reci cu diferiți reactivi chimici, iar cele pentru probe solide au la bază desorbția termică  
a mercurului într-un cuptor în atmosferă de oxigen. În cadrul acestor analizoare determinarea  
9 mercurului se poate realiza direct după derivatizare la vapori reci, sau ulterior concentrării  
vaporilor de mercur, prin amalgamare pe sfere, plasă din aur sau sârmă de wolfram aurită,  
11 urmată de desorbție prin încălzire indirectă. Semnalul de fluorescență a mercurului se obține  
în urma excitării optice a atomilor de mercur cu o radiație emisă de o sursă primară de linii de  
13 mercur. În cazul absorbției atomice determinarea mercurului se bazează pe diminuarea puterii  
radiante a radiației provenite de la o sursă de linii de mercur, ca urmare a traversării celulei care  
15 conține vaporii de mercur rezultați din probă. Determinarea mercurului se poate realiza, de  
asemenea, cu spectrometre de absorbție atomică cu cuptor de grafit, sau spectrometre de  
17 emisie optică, ambele în variantă de laborator. Determinarea cu spectrometre de absorbție  
atomică cu cuptor de grafit utilizează o preconcentrare direct pe peretele cuptorului îmbrăcat  
19 cu un film de aur sau paladiu, sau pe o plasă de aur montată în cuptor. După etapa de precon-  
centrare mercurul este eliberat prin încălzirea cuptorului. Determinarea cu spectrometre de  
21 emisie optică în plasmă cuplată inductiv se bazează pe derivatizarea mercurului la vapori reci  
și transportul acestora în torță cu plasmă, urmată de măsurarea semnalului de emisie a  
23 mercurului la lungimea sa de undă.

Din documentul **DE 2643650 B1** sunt cunoscute o metodă și un analizor pentru  
25 determinarea cantitativă a elementelor volatile precum mercurul dintr-un gaz, alcătuit dintr-o  
cameră de difuzie cu cuarț cu suport de susținere, parțial închisă de un ghid de undă acționat  
27 de un generator cu microunde, o pompă de vid, necesară pentru înlocuirea aerului din camera  
de difuzie cu oxigenul, și formarea unei plame de oxigen prin excitație de înaltă frecvență,  
29 mercurul vaporizat în difuzor fiind trecut într-un tub de cuarț care conține o plasă de aur cu care  
formează un amalgam ce este încălzit prin inducție până la 400°C timp de circa 10 s, după ce  
31 alimentarea cu oxigen a fost întreruptă, și rețeaua de circulare a gazului a fost purjată cu argon,  
mercurul vaporizat fiind direcționat într-un excitator în care este formată o plasmă de argon,  
33 analiza fiind efectuată cu un spectrometru, debitul de gaz fiind reglat cu un debitmetru.

De asemenea, documentul **EP 0294340 A2** prezintă o metodă și un analizor pentru  
35 măsurarea cantitativă a impurităților unor gaze inerte: azot, argon, în special a mercurului din  
acestea, care supune gazul inert impur la o descărcare electrică, în particular, de tensiune  
37 ridicată, capabilă să ionizeze impuritățile înainte ca gazul inert impur să fie trecut printr-un pat  
de oxid mercuric, dispozitivul cuprinzând un electrod de generare a plamei, fixat într-un corp  
39 cu pasaj de trecere a gazului de analizat, poziționat între o coloană de separare cromatografică  
a gazelor și un analizor cromatografic.

41 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui analizor miniaturi-  
zat de mercur din mediu și probe alimentare, care să utilizeze spectrometria de emisie optică  
43 în microtorță de plasmă cuplată capacitiv, și microcolector cu fir de aur, să prezinte risc minim  
de contaminare a probei și consum mic de energie și utilități, și să asigure determinarea  
45 mercurului din probe lichide și probe solide mineralizate la o limită de determinare de 0,1 ng 1<sup>-1</sup>.

Analizorul miniaturizat de mercur, bazat pe spectrometrie de emisie optică în microtorță  
47 de plasmă cuplată capacitiv, și microcolector cu filament de aur, rezolvă această problemă  
tehnică prin aceea că este alcătuit dintr-o microtorță de plasmă cuplată capacitiv cu rol de celulă

# RO 130186 B1

de excitare, un microcolector cu filament de aur pentru concentrarea vaporilor de mercur, o sursă de alimentare a microcolectorului, un generator de radiofrecvență, un microspectrometru cu detector cu sarcină cuplată, pentru măsurarea semnalului de emisie a mercurului, o unitate de calcul, o pompă peristaltică cu trei canale, un generator de vapori reci, niște recipiente pentru probă, pentru clorură stanoasă, pentru soluție de spălare și pentru colectare reziduu, și un debitmetru electronic pentru argon.	1
Analizorul miniaturizat de mercur, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	7
- permite determinarea mercurului din probe de mediu și alimentare la nivel de ultra-urme, cu risc minim de contaminare a probei, și consum mic de utilități (energie și argon);	9
- permite reducerea costurilor de analiză prin utilizarea unei microtorțe de plasmă cuplată capacitiv la consum foarte redus de argon ( $150 \text{ ml min}^{-1}$ ) și putere mică de operare (10 W);	11
- permite eliminarea lămpilor de mercur utilizate ca surse primare în spectrometrele de fluorescență și absorbție atomică, ceea ce necesită reglări optice frecvente;	13
- îmbunătățirea limitelor de detecție prin creșterea gradului de preconcentrare a vaporilor de mercur și asigurarea unui flux ridicat de vapori spre microtorță cu plasmă;	15
- reducerea efectelor de memorie în etapa de preconcentrare, datorită inerției termice mici prin încălzirea electrică directă a filamentului de aur;	17
- eliminarea necesității uscării vaporilor de mercur introduși în microtorță de plasmă, deoarece plasma cuplată capacitiv nu este influențată de prezența vaporilor de apă, cum este cazul microplasmelor susținute în microunde;	19
- creșterea numărului de cicluri termice și a reproductibilității evaporării mercurului de pe filamentul de aur, comparativ cu colectoarele bazate pe filamente de wolfram aurite.	21
Invenția este prezentată pe larg în continuare, printr-un exemplu de realizare în legătură și cu fig. 1...4, ce reprezintă:	23
- fig. 1, analizor miniaturizat de mercur, bazat pe spectrometrie de emisie optică în microtorță de plasmă cuplată capacitiv, și microcolector cu filament de aur;	25
- fig. 2, ansamblul microtorță de plasmă cuplată capacitiv - microcolector cu filament de aur;	27
- fig. 3, microtorță de plasmă cuplată capacitiv;	29
- fig. 4, microcolector cu filament de aur.	31
Analizorul miniaturizat de mercur, bazat pe spectrometrie de emisie optică în microtorță de plasmă cuplată capacitiv, și microcolector cu filament de aur, conform invenției (fig. 1), este alcătuit dintr-o microtorță <b>1</b> de plasmă cuplată capacitiv, cu rol de celulă de excitare, un microcolector <b>2</b> cu filament de aur, pentru concentrarea vaporilor de mercur, o sursă <b>3</b> de alimentare a microcolectorului, un generator <b>4</b> de radiofrecvență, un microspectrometru <b>5</b> cu detector cu sarcină cuplată, pentru măsurarea semnalului de emisie a mercurului, o unitate <b>6</b> de calcul, o pompă <b>7</b> peristaltică având trei canale, un generator <b>8</b> de vapori reci, niște recipiente <b>9</b> , <b>10</b> , <b>11</b> și <b>12</b> pentru probă, pentru clorură stanoasă, pentru soluție de spălare și pentru colectare reziduu, și un debitmetru <b>13</b> electronic, pentru argon.	33
Funcționarea analizorului miniaturizat de mercur, bazat pe spectrometrie de emisie optică în microtorță de plasmă cuplată capacitiv, și microcolector cu filament de aur (fig. 1), are loc în două etape:	35
(a) generarea și colectarea vaporilor de mercur pe microcolectorul cu filament de aur, și	37
(b) desorbția vaporilor de mercur, introducerea acestora în plasmă și măsurarea semnalului optic tranzitoriu al mercurului la lungimea de undă de 253,652 nm cu un microspectrometru de joasă rezoluție. În prima etapă, vaporii de mercur sunt generați prin amestecarea probei în soluție de HCl 5% (v/v) cu reactivul de reducere, soluție de 20% SnCh	39

# RO 130186 B1

1 în mediu de HCl 15% (v/v). Proba și soluția de SnCb sunt antrenate din recipientele **9** și **10** de  
către o pompă **7** peristaltică la debite de 5 ml min<sup>-1</sup> și, respectiv, 1 ml min<sup>-1</sup> timp de 5 min.  
3 Vaporii de mercur generați sunt antrenați de către un flux de argon cu debit de 150 ml min<sup>-1</sup>  
măsurat cu un debitmetru **13** electronic, și colectați prin amalgamare pe un microcolector **2** cu  
5 filament de aur, la temperatura ambiantă. În a doua etapă, cea de desorbție termică, micro-  
colectorul **2** cu filament de aur este încălzit rapid (5 s) prin alimentare la o tensiune de 5 V și  
7 intensitate 1,5 A, de la o sursă **3** de alimentare a microcolectorului. Vaporii de mercur desorbiți  
sunt transportați și introduși într-o microtorță **1** de plasmă, cuplată capacitiv de către fluxul de  
9 argon utilizat ca suport pentru plasmă, la un debit de 150 ml min<sup>-1</sup>. Semnalul optic tranzitoriu  
la lungimea de undă de 253,652 nm emis de atomii de mercur excitați este măsurat cu ajutorul  
11 unui microspectrometru **5** cu detector cu sarcină cuplată la un timp de integrare de 10 s.  
Concentrația mercurului în probe se obține după o etalonare semnal-concentrație a analizorului  
13 pe baza unor soluții etalon cu concentrații de Hg în domeniul 0...10 ng l<sup>-1</sup>, aduse în mediu de  
HCl 5% (v/v). Între probe, generatorul **8** de vapori reci este spălat cu o soluție de HCl 5% (v/v),  
15 prin imersarea tubului pentru probă în recipientul **11**. Nu este necesară curățarea filamentului  
de aur prin încălzire suplimentară.

17 Ansamblul microtorță de plasmă cuplată capacitiv - microcolector cu filament de aur  
(fig. 2) cuprinde ca elemente funcționale o microtorță **1** de plasmă cuplată capacitiv, cu rol de  
19 celulă de excitare, și un microcolector **2** cu filament de aur, pentru concentrarea vaporilor de  
mercur.

21 Microtorța de plasmă cuplată capacitiv (fig. 3) este o celulă de excitare ce dezvoltă o  
plasmă de Ar la presiune atmosferică, la o putere de 10 W și frecvența de 13,56 MHz, cu un  
23 consum de argon de 150 ml/min, plasma fiind dezvoltată la vârful unui microelectrod montat  
într-un tub de cuarț. Microtorța **1** constă dintr-un tub **14** de cuarț optic, cu limita de tăiere  
25 160 nm, diametrul interior de 5 mm, cel exterior de 7 mm și lungimea de 25 mm, în care este  
montat un microelectrod **15** de Mo, cu diametrul de 1,25 mm, montat la rândul său într-un suport  
27 **16** din oțel. În suportul microelectrodului sunt practicate patru orificii **17** cu diametrul de 0,75 mm  
pe un cerc cu diametrul de 3 mm, pentru admisia fluxului de Ar de susținere a plasmei, și  
29 introducerea vaporilor de Hg. Întreg ansamblul este montat într-un suport **18** din teflon cu  
diametrul de 20 mm și înălțimea de 22 mm. Puterea de la generatorul **4** de radiofrecvență este  
31 cuplată la microtorță prin intermediul unei sârme **19** din cupru, cu diametrul de 0,5 mm, lipită  
pe suportul **16** al microelectrodului. Legătura cu microcolectorul cu filament de aur se realizează  
33 prin intermediul unui tub **20** din teflon, cu diametrul interior de 5 mm, iar cel exterior de 7 mm.  
Microcolectorul cu filament de aur (fig. 4) constă dintr-un filament **21** din aur de puritate  
35 99,99+%, cu diametrul de 100 μm și lungimea de 43 cm (24 spire), montat în interiorul unui tub  
**22** din cuarț, cu diametrul interior de 3 mm, diametrul exterior de 5 mm și lungimea de 33 mm.  
37 Filamentul de aur este conectat la sursa **3** de alimentare a microcolectorului (fig. 1) prin  
intermediul a două inele **23** din cupru, montate la capetele tubului de cuarț. Conectarea  
39 microcolectorului cu filament de aur la microtorța **1** de plasmă cuplată capacitiv (fig. 1) și la  
generatorul **8** de vapori reci (fig. 1) se realizează prin intermediul tuburilor **20** și **24** din teflon,  
41 cu diametrul interior de 5 mm și diametrul exterior de 7 mm.

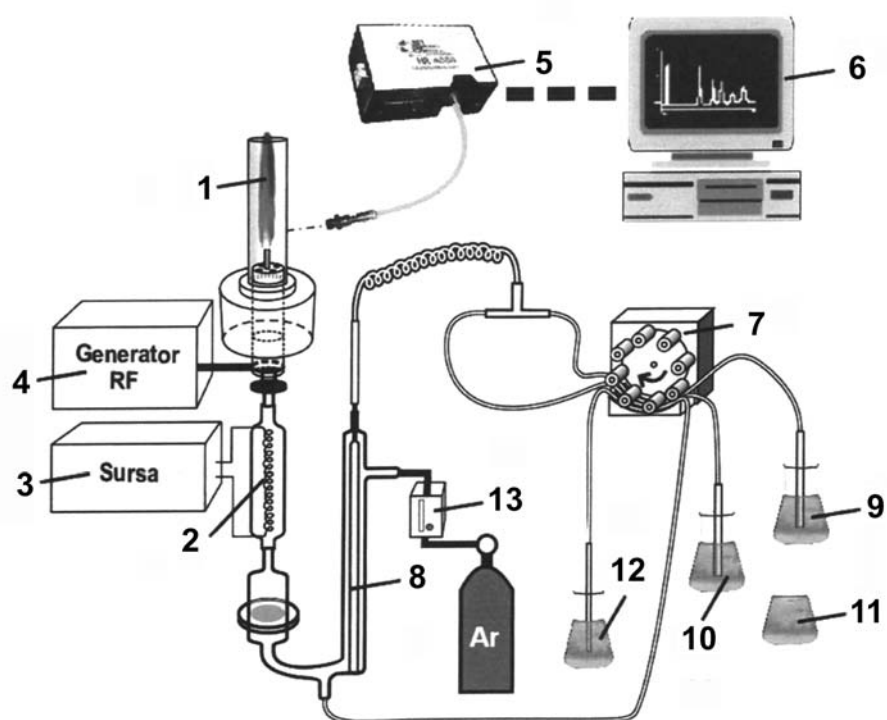
1. Analizor miniatural de mercur, utilizând spectrometria de emisie optică, pentru determinarea mercurului din probe lichide sau solide, mineralizate după generarea de vapori reci, care are o microtorță de plasmă (1) cuplată capacitiv, cu rol de celulă de excitare, un microcolector (2) cu fir de aur, pentru concentrarea vaporilor de mercur, o sursă de alimentare (3) a microcolectorului (2), un generator de radiofrecvență (4), un microspectrometru (5) pentru măsurarea semnalului de emisie a mercurului, o pompă, un debitmetru de măsurare a debitului de gaz, un generator de vapori reci (8) și un recipient pentru probă (9), **caracterizat prin aceea că** microcolectorul (2) are sârma de aur în formă de filament, generatorul de radiofrecvență (4) pentru producerea plasmei generează semnal cu frecvența în domeniul megahertzilor, microspectrometrul (5) este de tip miniatural, cu detector cu sarcină cuplată, și este conectat la o unitate de calcul (6), debitmetrul este un debitmetru electronic (13), iar pompa este o pompă peristaltică (7) având trei canale, și este cuplată periodic la recipientul pentru probă (9) sau la un recipient pentru soluție de spălare (11), cât și la un recipient pentru clorură stanoasă (10), reziduul solid generat de generatorul de vapori reci (8) fiind colectat într-un recipient pentru colectarea reziduului (12). 3 5 7 9 11 13 15 17
2. Microtorță de plasmă cuplată capacitiv, cu rol de celulă de excitare, pentru analizorul miniatural de mercur, conform revendicării 1, formată dintr-un tub de cuarț optic (14) cu minimum un orificiu de pătrundere a gazului purtător de vapori de mercur, **caracterizată prin aceea că** tubul de cuarț optic (14), cu limita de tăiere 160 nm, diametrul interior de 5 mm, cel exterior de 7 mm și lungimea de 25 mm, are în interior un microelectrod (15) de Mo cu diametrul de 1,25 mm, montat într-un suport de oțel (16) în care sunt practicate patru orificii (17) cu diametrul de 0,75 mm, pe un cerc cu diametrul de 3 mm, pentru admisia fluxului de Ar de susținere a plasmei, și introducerea vaporilor de Hg, montat într-o piesă-suport (18) din teflon, cu diametrul de 20 mm și înălțimea de 22 mm, și o sârmă din Cu (19) cu diametrul de 0,5 mm lipită pe suportul (16) microelectrodului, pentru cuplarea la generatorul de radiofrecvență. 19 21 23 25 27
3. Microcolector de preconcentrare a mercurului, pentru analizorul miniatural de mercur, conform revendicării 1, compus dintr-un fir de aur configurat, montat într-un tub de cuarț optic, cu orificii de circulare a gazului purtător de vapori de mercur, **caracterizat prin aceea că** firul de aur de puritate 99,99+%, cu diametrul de 100 μm și lungimea de 43 cm, este configurat în formă de filament de aur (21) cu circa 24 de spire, și este alimentat electric prin intermediul a două inele (23) din cupru montate la capetele tubului de cuarț (22), de la o sursă de alimentare (3) de putere mică (5 V; 1,5 A), iar tubul de cuarț (22) are diametrul interior de 3 mm, diametrul exterior de 5 mm și lungimea de 33 mm, și este conectat la o microtorță (1) de plasmă cuplată capacitiv, și la un generator de vapori reci (8), prin intermediul unor tuburi de teflon (7 și 11) cu diametrul interior de 5 mm și diametrul exterior de 7 mm. 29 31 33 35 37

(51) Int.Cl.

**G01N 21/73** (2006.01),

**G01N 21/66** (2006.01),

**G01N 27/68** (2006.01)



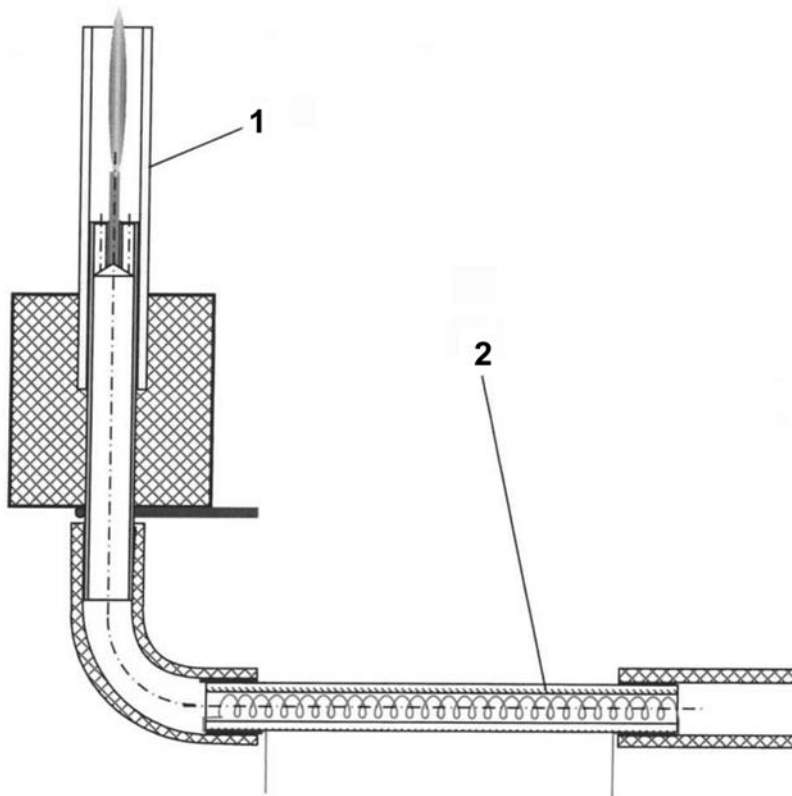
**Fig. 1**

(51) Int.Cl.

**G01N 21/73** (2006.01),

**G01N 21/66** (2006.01),

**G01N 27/68** (2006.01)



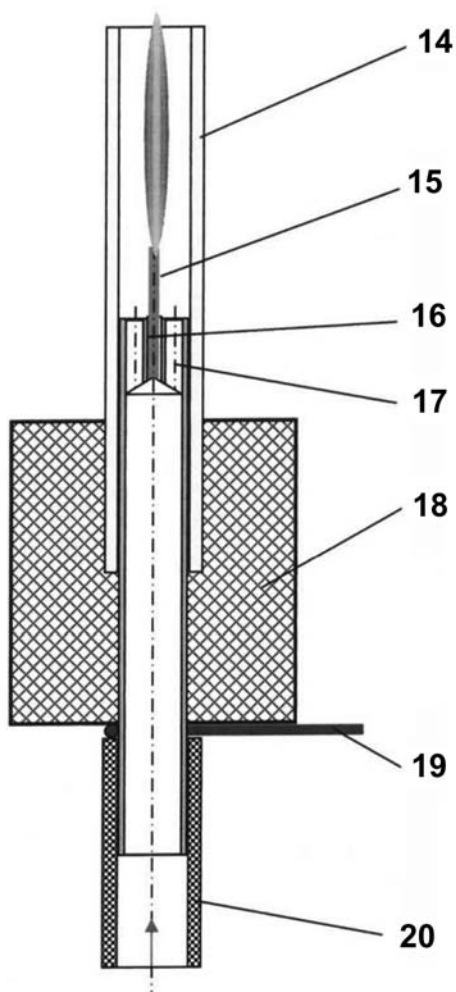
**Fig. 2**

(51) Int.Cl.

**G01N 21/73** (2006.01),

**G01N 21/66** (2006.01),

**G01N 27/68** (2006.01)



Ar + vapori de mercur

**Fig. 3**

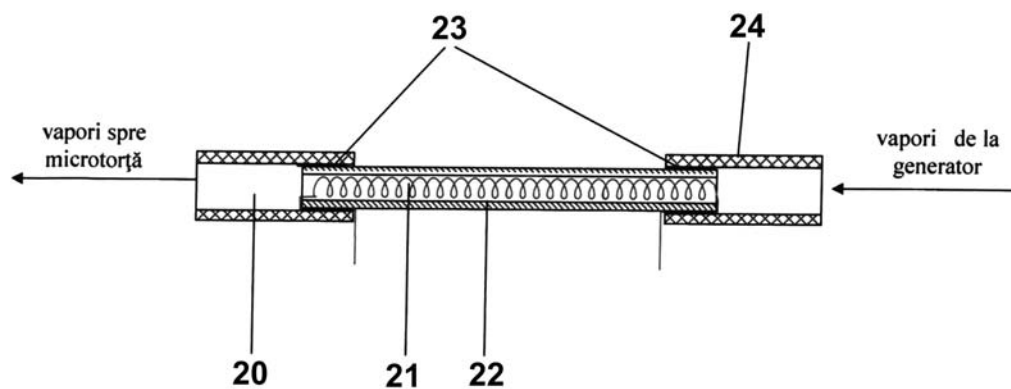


(51) Int.Cl.

**G01N 21/73** (2006.01).

**G01N 21/66** (2006.01).

**G01N 27/68** (2006.01)



**Fig. 4**



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 67/2020