

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **25.10.2013**

(41) Data publicării cererii:  
**30.04.2015** BOPI nr. **4/2015**

(71) Solicitant:

- 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, 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:

- FRENTIU TIBERIU, STR. MĂNĂȘTUR 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;
- MIHALȚAN IRONIM-ALIN, STR. MITROPOLIT ANDREI ȘAGUNA NR. 9, BLAJ, AB, RO;
- MATHE ALEXANDRU, STR. DĂMBOVIȚEI 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;
- FRENTIU MARIA, STR. MĂNĂȘTUR NR. 89, BL. E10, SC. 2, AP. 33, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- PETREUȘ DORIN-MARIUS, STR. PLOIȘTI NR. 27, AP. 5, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- ETZ RADU, STR. MAIOR AVRAM ZENOVIE NR. 3, MEDIAS, 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

(54) **ANALIZOR MINIATURIZAT DE MERCUR BAZAT PE SPECTROMETRIE DE EMISIE OPTICĂ ÎN MICROTORTĂ DE PLASMĂ CUPLATĂ CAPACITIV ȘI MICROCOLECTOR CU FILAMENT DE AUR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un analizor miniaturizat de mercur, bazat pe spectrometrie de emisie optică în microtortă de plasmă cuplată capacitiv, și microcolector cu filament de aur, utilizat ca instrumentație analitică. Analizorul conform invenției este alcătuit dintr-o microtortă (1) de plasmă cuplată capacitiv, cu rol de celulă de excitație, un microcolector (2) cu filament de aur, pentru concentrarea vaporilor de mercur, o sursă (3) de alimentare a microcolectorului (2), un generator (4) de radiofrecvență, un microspectrometru (5) cu detector cu sarcină cuplată pentru măsurarea semnalului de emisie al mercurului, o unitate (6) de calcul, o pompă (7) peristaltică având trei canale, un generator (8) de vapori reci, niște recipiente (9, 10, 11 și 12) pentru probă, pentru clorură stanoasă, pentru soluție de spălare și pentru colectare reziduu, și un debitmetru (13) electronic pentru argon.

Revendicări: 3  
Figuri: 4

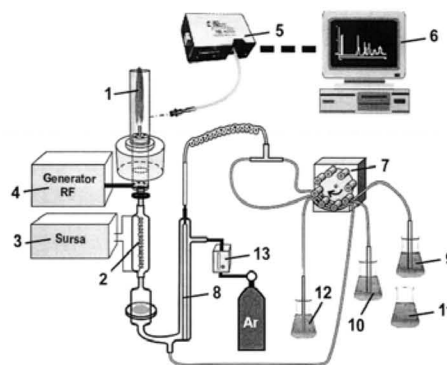


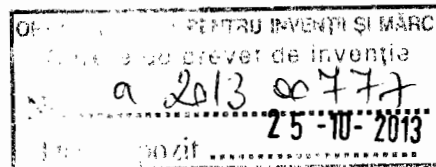
Fig. 1

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).



30

## DESCRIEREA INVENȚIEI



Invenția se referă la un **Analizor miniaturizat de mercur bazat pe spectrometrie de emisie optică în microtorță de plasmă cuplată capacitiv și microcolector cu filament de aur**, utilizat ca instrumentație analitică.

Analizorul miniaturizat de mercur bazat pe spectrometrie de emisie optică în microtorță de plasmă cuplată capacitiv și microcolector cu filament de aur este caracterizat prin aceea că asigură determinarea mercurului din probe lichide și probe solide mineralizate la o limită de determinare de  $0.1 \text{ ng l}^{-1}$ .

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 preconcentrarea vaporilor de mercur, atât în variantă de laborator cât și portabilă. Analizoarele de mercur din probe lichide folosesc derivatizarea speciilor de mercur la 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 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, urmată de desorbție prin încălzire indirectă. Semnalul de fluorescență a mercurului se obține în urma excitării optice a atomilor de mercur cu radiație de la o sursă primară de linii de 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 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 emisie optică, ambele în variantă de laborator. Determinarea cu spectrometre de absorbție atomică cu cuptor de grafit utilizează o preconcentrare direct pe perețele cuptorului îmbrăcat cu un film de aur sau paladiu, sau pe o plasă de aur montată în cuptor. După etapa de preconcentrare mercurul este eliberat prin încălzirea cuptorului. Determinarea cu spectrometre de emisie optică în plasmă cuplată inductiv se bazează pe derivatizarea mercurului la vapori reci și transportul acestora în torța cu plasmă, urmată de măsurarea semnalului de emisie a mercurului la lungimea sa de undă.

Analizorul miniaturizat de mercur bazat pe spectrometrie de emisie optică în microtorță de plasmă cuplată capacitiv și microcolector cu filament de aur rezolvă problema determinării mercurului din probe de mediu și alimentare la nivel de ultraurme, cu risc minim de contaminare a probei și consum mic de utilități (energie și argon).

Analizorul miniaturizat de mercur bazat pe spectrometrie de emisie optică în microtorță de plasmă cuplată capacitiv și microcolector cu filament de aur cuprinde următoarele elemente funcționale (Figura 1): microtorța de plasmă cuplată capacitiv cu rol de celulă de excitare (1), microcolectorul cu filament de aur pentru concentrarea vaporilor de mercur (2), sursa de alimentare a microcolectorului (3), generatorul de radiofrecvență (4), microspectrumetrul cu detector cu sarcină cuplată pentru măsurarea semnalului de emisie a mercurului (5), unitate de calcul (6), pompă peristaltică cu trei canale (7), generator de vapori reci (8), recipient pentru probă (9), recipient pentru clorură stanoasă (10), recipient pentru soluție de spălare (11), recipient pentru colectare reziduu (12) și debitmetru electronic pentru argon (13).

Analizorul miniaturizat de mercur prezintă următoarele avantaje: 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); eliminarea lămpilor de mercur utilizate ca surse primare în spectrometrele de fluorescență și absorbție atomică, ceea ce necesită reglări optice frecvente; îmbunătățirea limitelor de detecție prin creșterea gradului de preconcentrare a vaporilor de mercur și asigurarea unui flux ridicat de vapori spre microtorța cu plasmă; reducerea efectelor de memorie în etapa de preconcentrare datorită inerției termice mici prin încălzirea electrică directă a filamentului de aur; eliminarea necesității uscării vaporilor de mercur introduși în microtorța de plasmă deoarece plasma cuplată capacitiv nu este influențată de prezența vaporilor de apă, cum este cazul microplasmelor susținute în microunde; creșterea numărului de cicluri termice și a reproductibilității evaporării mercurului de pe filamentul de aur comparativ cu colectoarele bazate pe filamente de wolfram aurite.

Se da un exemplu de realizare în legătură cu figurile 1÷4, care reprezintă:

- Fig. 1 Analizor miniaturizat de mercur bazat pe spectrometrie de emisie optică în microtorță de plasmă cuplată capacitiv și microcolector cu filament de aur
- Fig. 2 Ansamblul microtorță de plasmă cuplată capacitiv – microcolector cu filament de aur
- Fig. 3 Microtorța de plasmă cuplată capacitiv
- Fig. 4 Microcolector cu filament de aur

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: (a) generarea și colectarea vaporilor de mercur pe filamentul de aur și

(b) desorbția vaporilor de mercur, introducerea lor 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 % SnCl<sub>2</sub> în mediu de HCl 15% (v/v). Proba și soluția de SnCl<sub>2</sub> sunt antrenate din recipientele (9) și (10) de către pompa peristaltică (7) la debite de 5 ml min<sup>-1</sup> și respectiv 1 ml min<sup>-1</sup> timp de 5 min. Vaporii de mercur generați sunt antrenați de către un flux de argon cu debit de 150 ml min<sup>-1</sup> măsurat cu debitmetrul electronic (13) și colectați prin amalgamare pe filamentul de aur (2) la temperatura ambiantă. În a doua etapă, cea de desorbție termică, filamentul de aur (2) este încălzit rapid (5 s) prin alimentare la tensiune de 5 V și intensitate 1,5 A de la sursa de putere reglabilă (3). Vaporii de mercur desorbiți sunt transportați și introduși în microtorța de plasmă (1) de către fluxul de 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 microspectrometrului echipat cu detectori cu sarcină cuplată (5) la un timp de integrare de 10 s. Concentrația mercurului în probe se obține după o etalonare semnal-concentrație a analizorului 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 de vapori reci (8) este spălat cu soluție de HCl 5% (v/v) prin imersarea tubului pentru probă în recipientul (11). Nu este necesară curățirea filamentului de aur prin încălzire suplimentară.

Ansamblul microtorță de plasmă cuplată capacitiv – microcolector cu filament de aur cuprinde următoarele elemente funcționale (Fig.2): microtorța de plasmă cuplată capacitiv ca celulă de excitare (1) și microcolectorul cu filament de aur (2) pentru reținerea vaporilor de mercur prin amalgamare.

Microtorța de plasmă cuplată capacitiv (Fig.3) constă dintr-o plasmă de Ar dezvoltată la presiune atmosferică la putere de 10 W, frecvența de 13.56 MHz și consum de argon de 150 ml min<sup>-1</sup> dezvoltată la vârful unui microelectrod montat într-un tub de cuarț. Microtorța constă din tubul de cuarț optic (1) cu limita de tăiere 160 nm, diametrul interior de 5 mm, cel exterior de 7 mm și lungimea de 25 mm, în care este montat un microelectrod vârf de Mo (2) cu diametrul de 1,25 mm, montat la rândul său în suportul de oțel (3). În suportul microelectrodului sunt practicate 4 orificii (4) 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. Întreg ansamblul este montat într-o piesă suport de teflon (5) cu diametrul de 20 mm și înălțimea de 22 mm. Puterea de la generatorul de radiofrecvență (Fig.1 (4)) este cuplată la microtorță prin intermediul unei sârme din Cu (6) cu diametrul de 0,5 mm lipită pe

suportul (3) al microelectrodului. Legătura cu microcolectorul cu filament de aur se realizează prin intermediul unui tub de teflon (7) cu diametrul interior de 5 mm iar cel exterior de 7 mm. Microcolectorul (Fig.4) constă din filamentul de aur (8) de puritate 99,99+% cu diametrul de 100  $\mu\text{m}$  și lungimea de 24 cm (43 spire) montat în interiorul unui tub de cuarț (9) cu diametrul interior de 3 mm, diametrul exterior de 5 mm și lungimea de 33 mm. Filamentul de aur este conectat la sursa reglabilă de putere prin intermediul a două inele de cupru (10) montate la capetele tubului de cuarț. Conectarea microcolectorului la microtorța de plasmă cuplată capacitiv (Fig.1 (1)) și la generatorul de vapori reci (Fig.1 (8)) se realizează prin intermediul tuburilor de teflon (7) și (11) cu diametrul interior de 5 mm și diametrul exterior de 7 mm.

## REVENDICĂRI

1. Analizor miniaturizat de mercur bazat pe spectrometrie de emisie optică în microtorță de plasmă cuplată capacitiv și microcolector cu filament de aur care realizează determinarea mercurului din probe lichide sau solide mineralizate după generarea vaporilor reci și concentrarea mercurului, **caracterizat prin aceea că** asigură o limită de determinare de 0.1 ng l<sup>-1</sup>, alcătuit din: microtorța de plasmă cuplată capacitiv cu rol de celulă de excitare (1), microcolectorul cu filament de aur pentru concentrarea vaporilor de mercur (2), sursa de alimentare a microcolectorului (3), generatorul de radiofrecvență (4), microspectrometrul cu detector cu sarcină cuplată pentru măsurarea semnalului de emisie a mercurului (5), notebook (6), pompă peristaltică cu trei canale (7), generator de vapori reci (8), recipient pentru probă (9), recipient pentru clorură stanoasă (10), recipient pentru soluție de spălare (11), recipient pentru colectare reziduu (12) și debitmetru electronic pentru argon (13).

2. Microtorță de plasmă cuplată capacitiv (1) subordonată revendicării 1 **caracterizată prin aceea că** asigură dezvoltarea plasmei la putere mică (10 W) și consum redus de argon (150 ml min<sup>-1</sup>), care poate fi interfațată cu un microspectrometru de joasă rezoluție într-un aparat de mici dimensiuni, alcătuită din: tubul de cuarț optic (1) cu limita de tăiere 160 nm, diametrul interior de 5 mm, cel exterior de 7 mm și lungimea de 25 mm, în care este montat un microelectrod vârf de Mo (2) cu diametrul de 1,25 mm, montat la rândul său în suportul de oțel (3) în care sunt practicate 4 orificii (4) 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 de teflon (5) cu diametrul de 20 mm și înălțimea de 22 mm, sârma din Cu (6) cu diametrul de 0,5 mm lipită pe suportul microelectrodului pentru cuplarea puterii de radiofrecvență de la generator.

3. Microcolectorul cu filament de aur (2) subordonat revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** asigură preconcentrarea mercurului și un flux ridicat de vapori de mercur spre microtorța cu plasmă cuplată capacitiv, ca urmare a alimentării directe și inerției termice mici, alcătuit din: filamentul de aur (8) de puritate 99,99+% cu diametrul de 100 μm și lungimea de 24 cm (43 spire) montat în interiorul unui tub de cuarț (9) cu diametrul interior de 3 mm, diametrul exterior de 5 mm și lungimea de 33 mm și alimentat prin intermediul a două inele de cupru (10) montate la capetele tubului de cuarț de la o sursă de putere mică (5 V; 1,5 A), conectat la microtorța de plasmă cuplată capacitiv și generatorul de vapori reci prin intermediul tuburilor de teflon (7) și (11) cu diametrul interior de 5 mm și diametrul exterior de 7 mm.

25

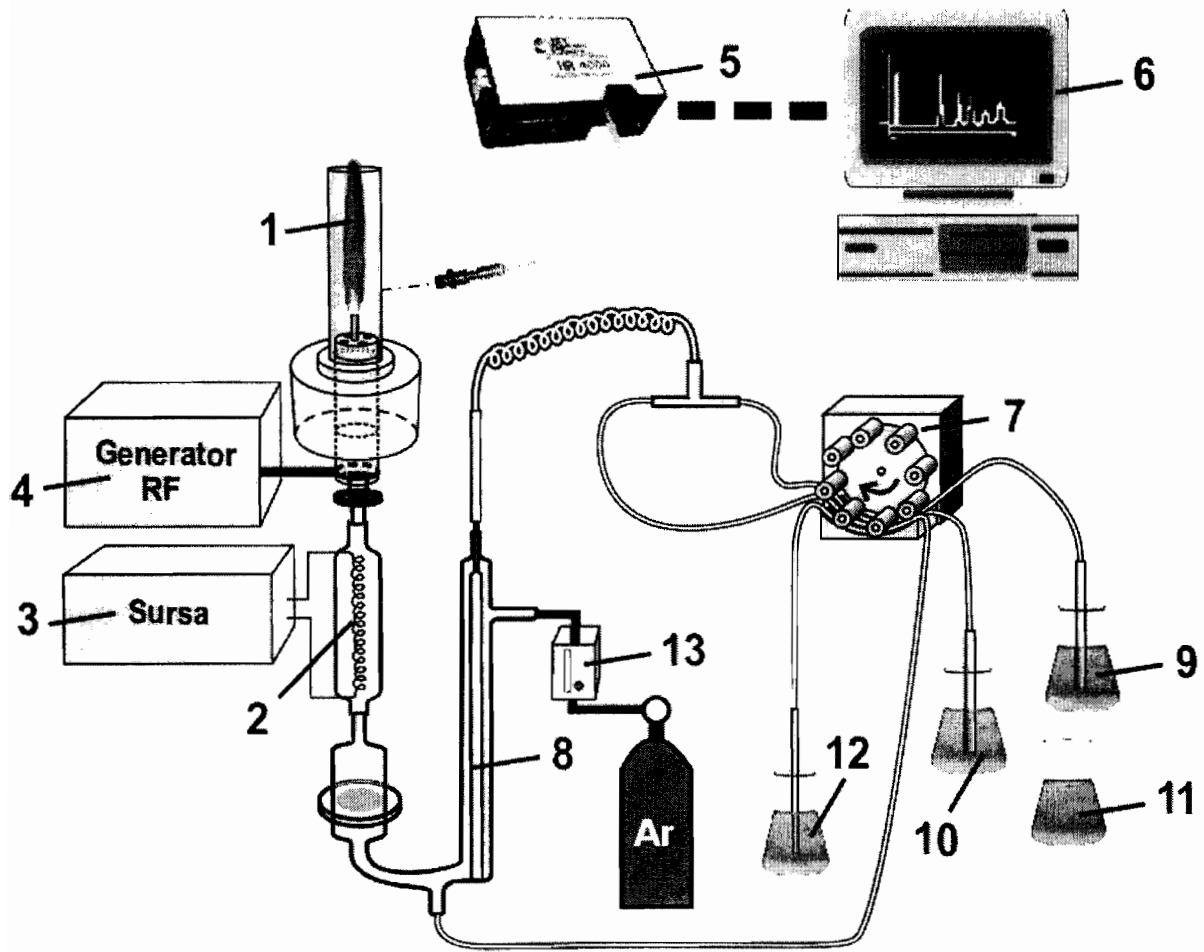


Figura 1.

6  
*[Signature]*

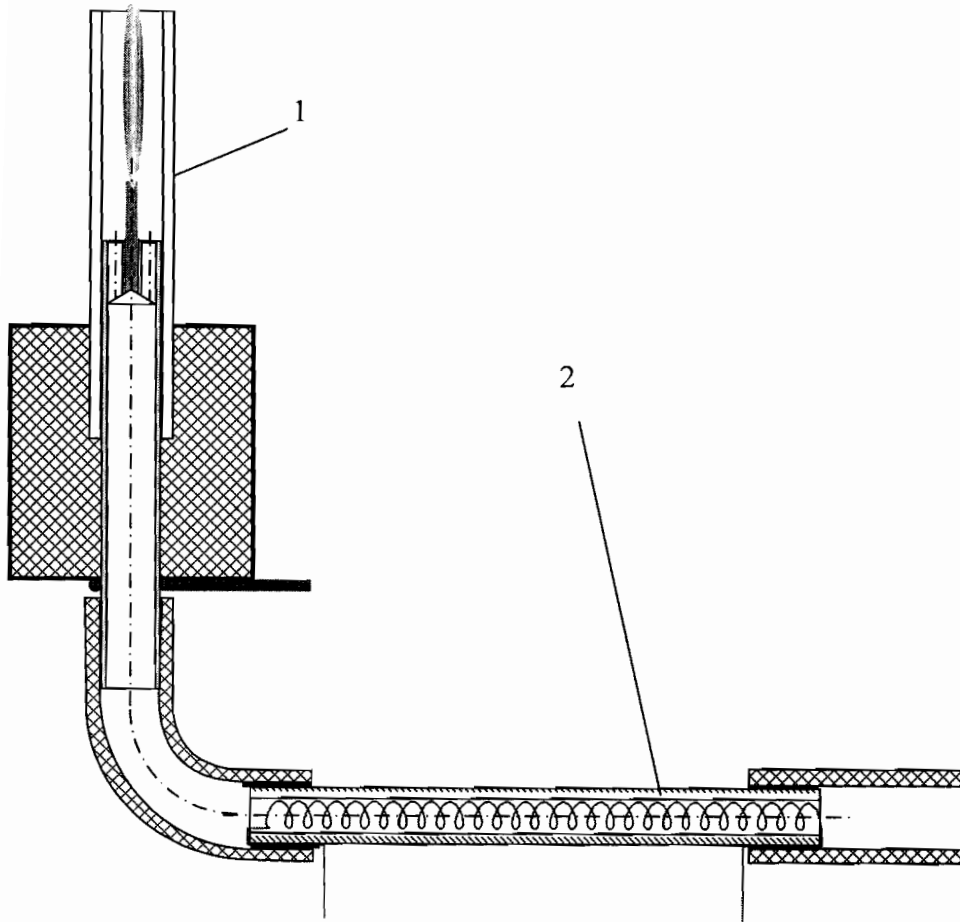
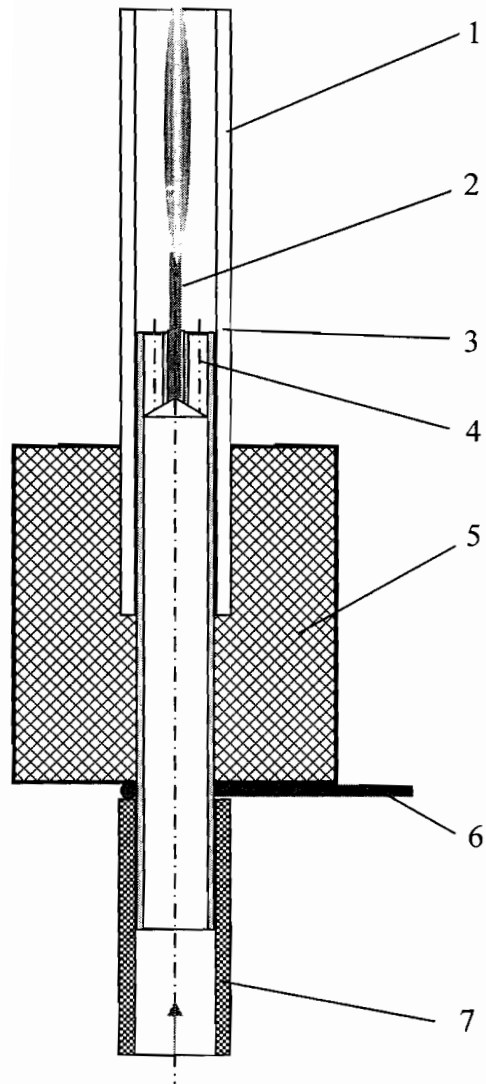


Figura 2.





Ar + vapori de mercur

**Figura 3.**

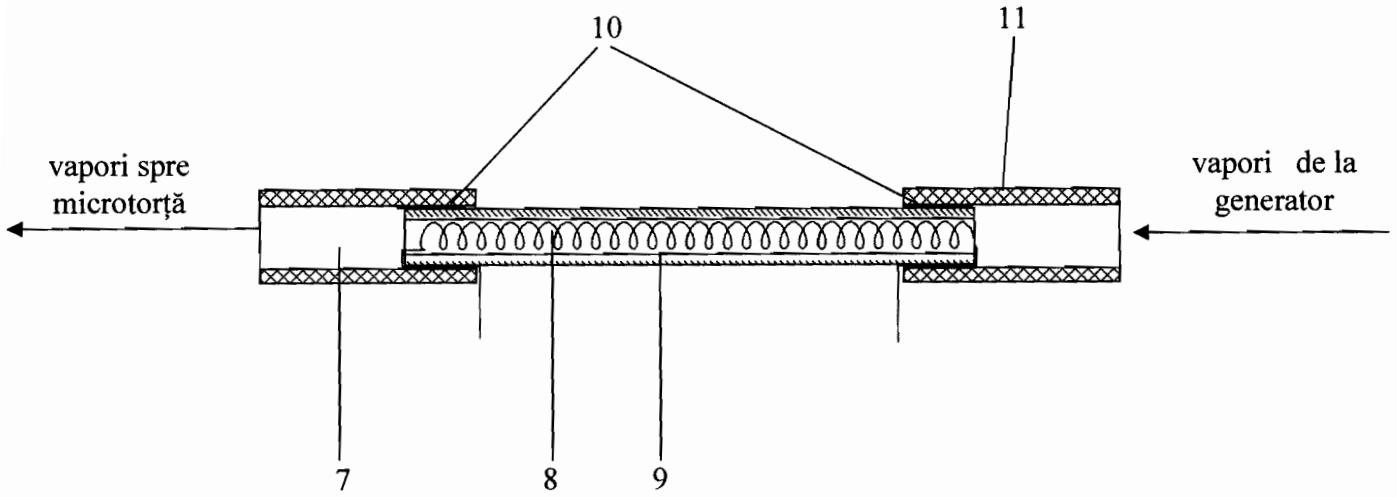


Figura 4.