



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00748**

(22) Data de depozit: **07/10/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2020** BOPI nr. **7/2020**

(41) Data publicării cererii:  
**29/04/2016** BOPI nr. **4/2016**

(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 S.R.L., STR. L. 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, 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;
- BUTACIU SÎNZIANA, STR. PRINCIPALĂ NR. 74, SALVA, BN, RO;
- CADAR SERGIU IULIAN, STR. MIGDALULUI NR. 14, AP. 20, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- ȘENILĂ MARIN, STR. BUCIUM NR. 1, BL. B 1, SC. 1, AP. 30, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- MATHE ALEXANDRU, STR. DÂMBOVIȚEI NR. 47, BL. V 21, SC. 2, AP. 33, 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:

- GB 2122342 A; RO 122611 B1;
- WO 9301486 A1; RO 130186 A2

(54) **ANALIZOR MINIATURIZAT PENTRU DETERMINAREA SIMULTANĂ A ELEMENTELOR DIN MICROPROBE LICHIDE PRIN SPECTROMETRIE DE EMISIE OPTICĂ**



# RO 131066 B1

1 Inventția se referă la un analizor miniaturizat cu evaporator cu filament de rodium pentru  
determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie  
3 optică, utilizat ca instrumentație analitică.

Analizorul miniaturizat cu evaporator cu filament de rodium pentru determinarea  
5 simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică este  
caracterizat prin aceea că asigură determinarea elementelor din probe lichide și probe solide  
7 mineralizate la limite de detecție între 0,5...20 ng ml<sup>-1</sup> (5...200 pg).

La ora actuală, se comercializează microspectrometre de emisie optică cu plasmă  
9 cu electrod lichid bazate pe expulzarea catodică a probei lichide pe post de catod în torța cu  
plasmă pentru analize multielementale. Performanțele analitice ale unui astfel de  
11 spectrometru nu satisfac întotdeauna cerințele de sensibilitate necesară determinării  
elementelor prioritar periculoase din probe de mediu. Instrumentația actuală de laborator  
13 pentru determinări multielementale este bazată pe spectrometria de emisie optică în torța  
de plasmă cuplată inductiv (ICP-OES). Deși oferă limite de detecție adecvate determinării  
15 elementelor din probe de mediu, alimentare, materiale, biologice, etc. și posibilitatea  
analizelor multielementale simultane, metoda se confruntă cu dezavantaje legate de prețul  
17 de cost ridicat de achiziție și întreținere a instrumentației. De asemenea, metoda ICP-OES  
se pretează mai ales la analiza probelor lichide pulverizate pneumatic și mai puțin la  
19 microprobe evaporate electrotermic. Introducerea microprobelor lichide în ICP se poate  
realiza prin evaporare electrotermică fie de pe un filament de wolfram, fie dintr-un cuptor de  
21 grafit. Deși wolframul se caracterizează prin rezistență termică ridicată, are dezavantajul de  
a avea o rezistență mecanică mare și este greu de prelucrat în filamente sub formă de buclă.  
23 De asemenea, necesită o atmosferă reducătoare de hidrogen, deoarece se oxidează ușor  
în prezența urmelor de aer, iar după încălziri repetate, devine casant. Metoda clasică utilizată  
25 la determinarea elementelor din microprobe evaporate electrotermic este spectrometria de  
absorbție atomică cu cuptor de grafit (GF-AAS). În acest caz, microproba lichidă/solidă  
27 depusă pe peretele interior al cuptorului este evaporată după un anumit program termic.  
Diminuarea semnalului luminos prin probă provenit de la o lampă cu catod cavitărilor sau o  
29 lampă cu spectru continuu este măsurat cu un spectrometru secvențial în etapa de  
atomizare. Deși limitele de detecție sunt la nivel de pg, metoda este una secvențială, care  
31 necesită repetarea programului termic pentru fiecare element în parte, ceea ce mărește  
timpul necesar analizei. Repetabilitatea măsurătorilor este limitată datorită nereproduc-  
33 tibilității condițiilor de introducere a probei în cuptor. O altă variantă instrumentală este  
spectrometria de emisie în plasma dezvoltată în cuptor de grafit la presiune atmosferică  
35 (furnace atomization plasma emission spectrometry-FAPES) în care se combină eficiența  
înalță de atomizare a evaporatoarelor electrotermice cu eficiența înaltă de atomizare a  
37 plasmă. Funcțional, sursa FAPES conține dintr-un atomizor electrotermic (cuptorul) și o  
plasmă obținută printr-o descărcare capacitivă în radiofrecvență în interiorul tubului  
39 cuptorului. Microproba lichidă se depune pe electrodul central al sursei FAPES sau pe  
peretele tubului. Vaporii atomici obținuți prin încălzirea tubului sunt excitați în plasma formată  
41 în tubul de grafit.

Analizorul miniaturizat cu evaporator cu filament de rodium pentru determinarea  
43 simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică rezolvă  
problema simultaneității determinării elementelor din probe cu volume de ordinul  $\mu\text{L}$  la limite  
45 de detecție și determinare de ordinul ng ml<sup>-1</sup> sau pg, la viteză mare, cu risc minim de  
contaminare a probei și consum mic de utilități (energie și argon) pentru dezvoltarea  
47 microplasmă.

# RO 131066 B1

Analizorul miniaturizat pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică, conform invenției, pentru a asigura limitele de detecție între 0,5...20 ng ml<sup>-1</sup>, 5...200 pg, este alcătuit dintr-o microtorță de plasmă cuplată capacitiv, cu rol de sursă de excitare, un evaporator electrotermic cu filament de rodium pentru evaporarea microprobei lichide, un suport din teflon pentru evaporator, echipat cu un piston pentru extragerea probei lichide din camera sa, o sursă de alimentare a evaporatorului, un generator de radiofrecvență, un microspectrometru cu detector cu sarcină cuplată pentru măsurarea semnalului de emisie a elementelor și cuplat la o unitate de calcul, și un debitmetru electronic pentru reglarea debitului de argon provenit dintr-o butelie de argon gaz, suport pentru plasmă.

Analizorul prezintă următoarele avantaje: determinarea simultană a elementelor din aceeași microprobă lichidă; reducerea costurilor de analiză prin utilizarea unei microtorțe de plasmă cuplată capacitiv la consum foarte redus de argon (150 ml min<sup>-1</sup>) și putere mică de operare (10 W); eliminarea lămpilor cu catod cavitat sau a lămpii cu spectru continuu utilizate ca surse primare în spectrometrele de absorbție atomică cu cuptor de grafit, care necesită reglări optice frecvente; îmbunătățirea limitelor de detecție prin eliminarea prezenței vaporilor de apă în microtorța de plasmă; prelucrarea mai ușoară a Rh în filamente sub formă de buclă, deoarece este mai maleabil decât W; inerția chimică mare a Rh față de acidul azotic și apa regală, ceea ce reduce riscul de contaminare a probelor; inerția chimică mare a Rh față de oxigen și eliminarea necesității utilizării hidrogenului ca atmosferă reductoare care poate crește fondul spectral al plasmăi de argon. Filamentul de Rh poate fi încălzit până la o temperatură de 1500...1600°C, suficientă pentru evaporarea elementelor și determinarea simultană a acestora.

Se dă un exemplu de realizare în legătură cu fig. 1 și 2, care reprezintă:

- fig. 1, analizor miniaturizat cu evaporator cu filament de rodium pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică;
- fig. 2, evaporator cu filament de rodium.

Funcționarea analizorului miniaturizat cu evaporator cu filament de rodium, pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică (fig. 1) are loc în trei etape: a. uscarea microprobei lichide; b. evaporarea microprobei și introducerea vaporilor în plasmă; c. măsurarea simultană a semnalelor de emisie ale elementelor. În prima etapă, un volum de 10 μL probă lichidă este depus cu ajutorul unei microsiringi pe filamentul de Rh al evaporatorului **2** care se extrage cu pistonul **4** din camera sa. Microproba este uscată prin încălzirea filamentului la 100°C în urma alimentării acestuia de la sursa **5** timp de 80 s. După uscare, filamentul de Rh este reintrodus în camera evaporatorului **2** prin împingerea pistonului **4**. Se pornește microtorța de plasmă cuplată capacitiv și se reglează debitul de Ar pentru susținerea plasmăi la 150 mL min<sup>-1</sup> de la debitmetrul **9** electronic și puterea la 10 W de la generatorul **6** de radiofrecvență. În etapa de evaporare a probei, filamentul de Rh este încălzit timp de 5...7 s la temperatura de 1500°C, comandată de la sursa **5** de alimentare a evaporatorului. Vaporii de probă sunt antrenați de fluxul de Ar care circulă prin camera evaporatorului electrotermic **2** și introduși în microtorța **1** de plasmă cuplată capacitiv, unde are loc procesul de atomizare și excitare. Simultan cu etapa de evaporare, se înregistrează semnalele de emisie în spectre succesive (20 spectre cu 500 ms timp de integrare/spectru) cu ajutorul microspectrometrului **7** cu detector cu sarcină cuplată. Prin însumarea semnalelor se obțin semnalele de emisie totale ale elementelor. Concentrația elementelor în probă se obține prin metoda standardului de adiție după o etalonare semnal-concentrație a analizorului pe baza unor soluții de probă necunoscută la care se adaugă cantități cunoscute din elementele de determinat. Efectele de memorie sunt eliminate prin curățirea filamentului de rodium prin încălzire suplimentară timp de 5...7 s la temperatura de 1600°C după etapa de vaporizare.

## RO 131066 B1

1           Evaporatorul **2** cu filament de rodium (fig. 2) constă dintr-un filament **11** din rodium de  
puritate 99,9% cu diametrul de 0,25 mm sub formă de buclă (4 spire cu diametrul de 2 mm),  
3           montat într-o cameră de sticlă în formă de T **12**, cu volumul de 1 cm<sup>3</sup>. Capetele filamentului  
de Rh ies în afara camerei de sticlă prin suportul de Teflon **13** și sunt conectate la sursa **5**  
5           de alimentare a filamentului. Admisia și evacuarea Ar, împreună cu proba sub formă de  
vapori, din camera de sticlă în formă de T **12**, se realizează prin intermediul stuțurilor **14** și  
7           **15**. Conectarea evaporatorului cu filament de Rh la microtorța **1** de plasmă cuplată capacitiv  
(fig. 1) se realizează prin intermediul unor tuburi din Teflon cu diametrul interior de 5 mm și  
9           diametrul exterior de 7 mm.

# RO 131066 B1

## Revendicări

1. Analizor miniaturizat pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică, **caracterizat prin aceea că**, pentru a asigura limitele de detecție între 0,5...20 ng ml<sup>-1</sup>, 5...200 pg, este alcătuit dintr-o microtorță (1) de plasmă cuplată capacitiv cu rol de sursă de excitare, un evaporator (2) electrotermic cu filament de rodium pentru evaporarea microprobei lichide, un suport (3) din teflon pentru evaporator echipat cu un piston (4) pentru extragerea probei lichide din camera sa, o sursă (5) de alimentare a evaporatorului, un generator (6) de radiofrecvență, un microspectrometru (7) cu detector cu sarcină cuplată pentru măsurarea semnalului de emisie a elementelor și cuplat la o unitate (8) de calcul, și un debitmetru (9) electronic pentru reglarea debitului de argon provenit dintr-o butelie (10) de argon gaz, suport pentru plasmă. 11
2. Analizor, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** evaporatorul (2) electrotermic este alcătuit dintr-un filament (11) din rodium, de puritate 99,9%, cu diametrul de 0,25 mm sub formă de buclă, montat într-o cameră (12) de sticlă în formă de T cu volumul de 1 cm<sup>3</sup>, în care capetele filamentului ies în afara camerei (12) de sticlă printr-un suport (13) de teflon și sunt conectate la sursa (5) de alimentare a filamentului, niște ștuțuri (14, 15) pentru admisia și evacuarea argonului, împreună cu proba sub formă de vapori, din camera (12) de sticlă și din niște tuburi de teflon, cu diametrul interior de 5 mm și diametrul exterior de 7 mm, pentru conectarea evaporatorului la microtorța (1) de plasmă. 19

(51) Int.Cl.

G01N 21/73<sup>(2006.01)</sup>,

G01J 3/443<sup>(2006.01)</sup>

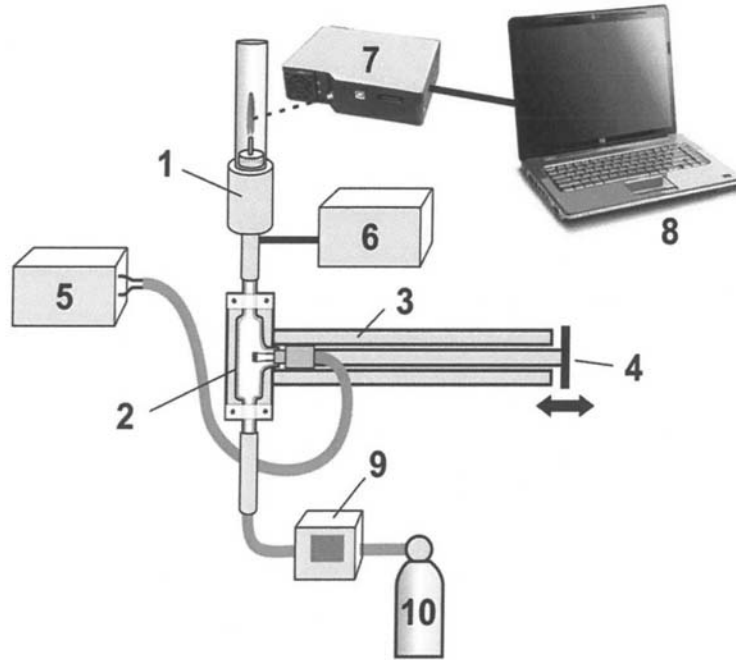


Fig. 1

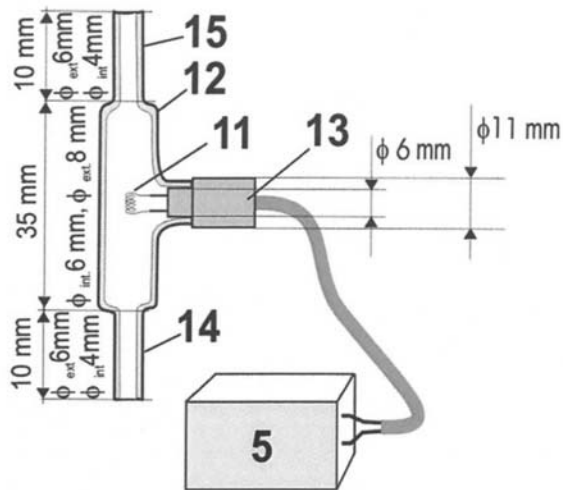


Fig. 2

