



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00748

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

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

(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:

• 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. PLOIȘTI 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

(54) ANALIZOR MINIATURIZAT CU EVAPORATOR CU FILAMENT
DE RODIU PENTRU DETERMINAREA SIMULTANĂ A
ELEMENTELOR DIN MICROPROBE LICHIDE PRIN
SPECTROMETRIE DE EMISIE OPTICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un analizor miniaturizat cu evaporator, cu filament de rodium, pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide, prin spectrometrie de emisie optică, utilizat ca instrumentație analitică. Analizorul conform invenției cuprinde: o microtorță (1) de plasmă, cuplată capacitiv, cu rol de sursă de excitație, un evaporator (2) electrotermic cu filament de rodium, pentru evaporarea microprobei lichide, prevăzut cu un suport (3) din teflon, echipat cu un piston (4), pentru extragerea probei lichide din camera sa, și o sursă (5) de alimentare a filamentului, un generator (6) de radiofrecvență, un microspectrometru (7) cu detector, cu sarcină cuplată, pentru măsurarea semnalului de emisie a elementelor, 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.

Revendicări: 2

Figuri: 2

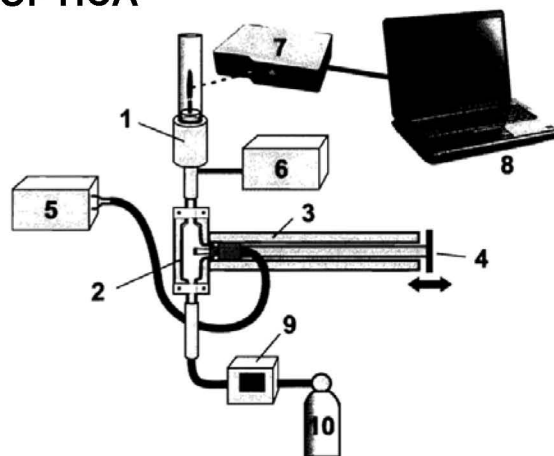


Fig. 1

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).

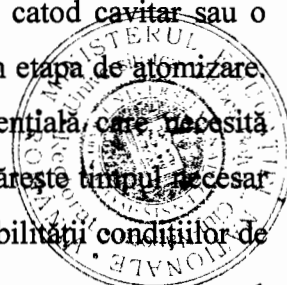


DESCRIEREA INVENȚIEI

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

Analizorul miniaturizat cu evaporator cu filament de rodium pentru determinarea 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 mineralizate la limite de detecție între $0,5-20 \text{ ng ml}^{-1}$ (5-200 pg).

La ora actuală se comercializează microspectrometre de emisie optică cu plasmă 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 spectrometru nu satisfac întotdeauna cerințele de sensibilitate necesară determinării elementelor prioritar periculoase din probe de mediu. Instrumentația actuală de laborator 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 elementelor din probe de mediu, alimentare, materiale, biologice, etc. și posibilitatea analizelor multielementale simultane, metoda se confruntă cu dezavantaje legate de prețul 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 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 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. 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 la determinarea elementelor din microprobe evaporate electrotermic este spectrometria de absorbție atomică cu cuptor de grafit (GF-AAS). În acest caz, microproba lichidă/solidă 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 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 necesită repetarea programului termic pentru fiecare element în parte, ceea ce mărește timpul necesar analizei. Repetabilitatea măsurătorilor este limitată datorită nereproductibilității 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 (furnace atomization plasma emission spectrometry-FAPES) în care se combină eficiența înaltă de atomizare a evaporatoarelor electrotermice cu eficiența înaltă de atomizare a plasmei. Funcțional, sursa FAPES conține dintr-un atomizor electrotermic (cuptorul) și o plasmă obținută printr-o descărcare capacitivă în radiofrecvență în interiorul tubului 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 în tubul de grafit.

Analizorul miniaturizat cu evaporator cu filament de rodium pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică rezolvă problema simultaneității determinării elementelor din probe cu volume de ordinul μL la limite de detecție și determinare de ordinul ng ml^{-1} sau pg , la viteză mare, cu risc minim de contaminare a probei și consum mic de utilități (energie și argon) pentru dezvoltarea microplasmei.

Analizorul miniaturizat cu evaporator cu filament de rodium pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică (figura 1) este alcătuit dintr-o microtorță (1) de plasmă cuplată capacitiv cu rol de sursă de excitație, un evaporator electrotermic (2) cu filament de rodium pentru evaporarea microprobei lichide, un suport (3) din Teflon pentru evaporator echipat cu un piston (4), 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, o unitate (8) de calcul, un debitmetru (9) electronic și o butelie (10) de argon gaz suport pentru plasmă.

Analizorul miniaturizat cu evaporator cu filament de rodium pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică 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^{-1}) și putere mică de operare (10 W); eliminarea lămpilor cu catod cavitărilor 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

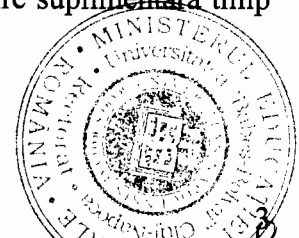


eliminarea necesității utilizării hidrogenului ca atmosferă reductoare care poate crește fondul spectral al plasmei de argon. Filamentul de Rh poate fi încălzit până la o temperatură de 1500-1600 °C, suficientă pentru evaporarea elementelor și determinarea simultană a acestora.

Se dă un exemplu de realizare în legătură cu figurile 1,2, care reprezintă:

- Fig. 1 Analizor miniaturizat cu evaporator cu filament de rodiu pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică
- Fig. 2 Evaporator cu filament de rodiu

Funcționarea analizorului miniaturizat cu evaporator cu filament de rodiu 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 și (c) măsurarea simultană a semnalelor de emisie ale elementelor. În prima etapă, un volum de 10 μL probă lichidă este depus cu ajutorul unei microseringi 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 plasmei la 150 mL min⁻¹ 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 excitație. 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 necunoscute la care se adaugă cantități cunoscute din elementele de determinat. Efectele de memorie sunt eliminate prin curățirea filamentului de rodiu prin încălzire suplimentară timp de 5-7 s la temperatura de 1600 °C după etapa de vaporizare.



Evaporatorul cu filament de rodiu (**Fig.2**) constă dintr-un filament (**11**) din rodiu de puritate 99,9% cu diametrul de 0,25 mm sub formă de buclă (4 spire cu diametrul de 2 mm) montat într-o cameră de sticlă în formă de T (**12**) cu volumul de 1 cm³. Capetele filamentului de Rh ies în afara camerei de sticlă prin suportul de Teflon (**13**) și sunt conectate la sursa (**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 ștuțurilor (**14**) și (**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 diametrul exterior de 7 mm.



REVENDICĂRI

1. Analizor miniaturizat cu evaporator cu filament de rodiu pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică, **caracterizat prin aceea că** asigură limite de detecție între $0.5\text{--}20\text{ ng ml}^{-1}$ ($5\text{--}200\text{ pg}$), alcătuit dintr-o microtorță (1) de plasmă cuplată capacitiv cu rol de sursă de excitație, un evaporator electrotermic (2) cu filament de rodiu pentru evaporarea microprobei lichide, un suport (3) din Teflon pentru evaporator echipat cu un piston (4), 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, o unitate (8) de calcul, un debitmetru (9) electronic și o butelie (10) de argon gaz suport pentru plasmă.

2. Evaporator cu filament de rodiu pentru analizorul miniaturizat cu evaporator cu filament de rodiu pentru determinarea simultană a elementelor din microprobe lichide prin spectrometrie de emisie optică subordonată revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** asigură evaporarea microprobelor lichide fără risc de contaminare a acestora prin încălzirea filamentului în două etape, uscare ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$ timp de 80 s) și vaporizare ($1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ timp de 5–7 s) alcătuit dintr-un filament (11) din rodiu de puritate 99,9% cu diametrul de 0,25 mm sub formă de buclă (4 spire cu diametrul de 2 mm) montat într-o cameră de sticlă în formă de T (12) cu volumul de 1 cm^3 . Capetele filamentului de Rh ies în afara camerei de sticlă prin suportul de Teflon (13) și sunt conectate la sursa (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 ștuțurilor (14) și (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 diametrul exterior de 7 mm.



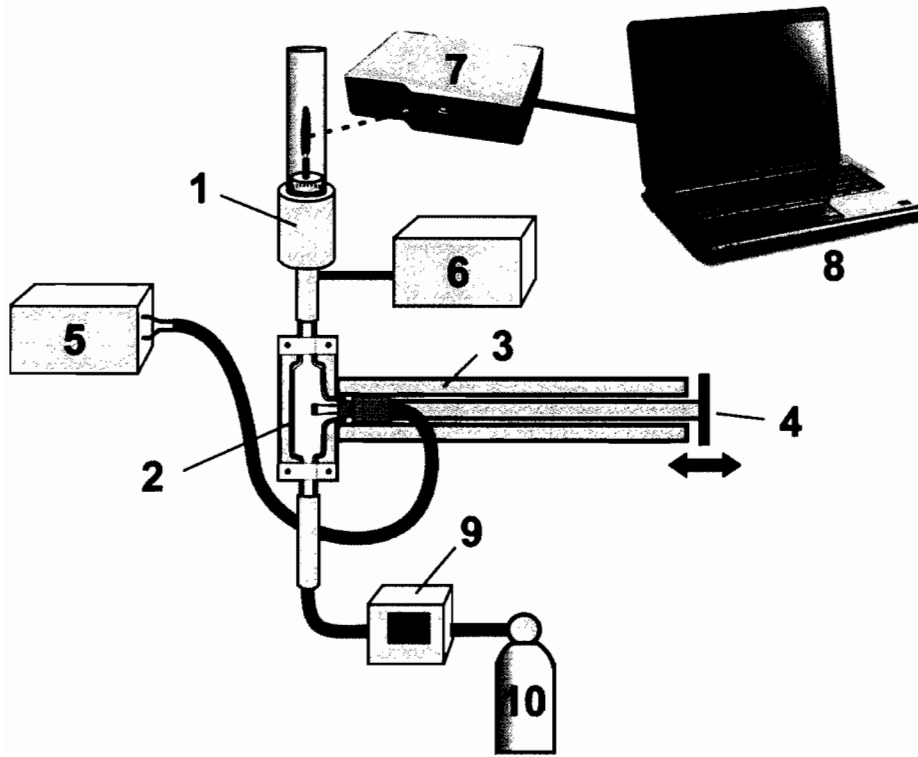


Figura 1.

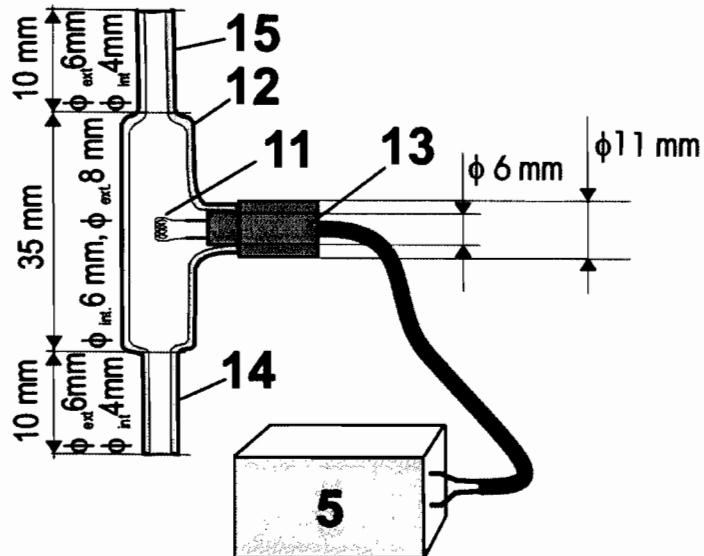


Figura 2.

