

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00705

(22) Data de depozit: 04/11/2019

(41) Data publicării cererii:  
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA  
MATERIALELOR (INCDFM),  
STR.ATOMIȘTILOR, NR.405A, CP.MG-7,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• TEODORESCU CRISTIAN MIHAIL,  
STR.PRIDVORULUI NR.13, BL.13, SC.1,  
AP.3, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **SISTEM DE ANALIZĂ DE TIMP DE ZBOR ÎN GAZ RAREFIAT,  
CU DETERMINAREA SEPARATĂ A DIMENSIUNILOR ȘI  
SARCINII NANOPARTICULELOR ȘI AEROSOLILOR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sistem de analiză a timpului de zbor în gaz rarefiat pentru determinarea dimensiunilor și sarcinii nanoparticulelor și aerosolilor. Sistemul conform invenției este alcătuit dintr-un corp confecționat dintr-un material izolant în interiorul căruia este montat un electrod (2) unde se aplică un puls de tensiune de accelerare, electrodul (2) fiind fabricat din cupru și având practică o gaură axială prin care se injectează nanoparticule/aerosoli din atmosfera înconjurătoare folosindu-se un robinet (3) micrometric, dintr-o grilă (4), conectată la masă, montată în zona de sosire a nanoparticulelor, astfel încât câmpul electric din zona de zbor este determinat de electrodul (2) menționat și această grilă (4), dintr-o incintă (5), separată printr-un orificiu central de incinta (1) principală, unde, în timpul funcționării în atmosferă rarefiată, se realizează un pompaj suplimentar, dintr-o altă incintă (6), separată de incinta (5) anterioară, unde se află un detector (7), această incintă (6) fiind la rândul ei pompată independent, dintr-un alt robinet (8) prin care se introduce un gaz de lucru, dintr-o vană (11) de tip sertar care poate separa incinta (1) principală de o baterie de pompaj formată dintr-o pompă (12) turbomoleculară și dintr-o pompă (13) de vid preliminar, dintr-un robinet (14) care asigură eventuala pompare a incintei (5) intermediare

și din două manometre (9 și 10) pentru măsurarea presiunii din incinta (1) principală și, respectiv, din incinta (6) în care este amplasat detectorul (7).

Revendicări: 5  
Figuri: 2

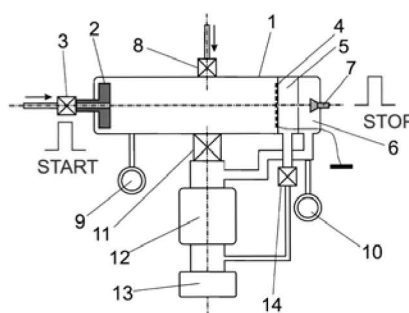


Fig. 1

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).



Brevet de invenție

# Sistem de analiză de timp de zbor în gaz rarefiat, cu determinarea separată a dimensiunilor și sarcinii nanoparticulelor și aerosolilor

## Descrierea invenției

### 1. Introducere

Știința nanoparticulelor a căpătat o amploare deosebită în ultimii ani, pe ISI Web of Science existând aproape 1 milion de răspunsuri la solicitarea TOPIC = (nanoparticle\*). De asemenea, și știința aerosolilor furnizează aproape 250 de mii de răspunsuri. În particular, efectele aerosolilor sunt recunoscute în momentul de față în medicină, dacă ar fi să ne referim fie și numai la aerosolii marini sau salini. Caracterizarea completă a dimensiunii și sarcinii aerosolilor este destul de critică, pentru că penetrarea sau nu a mucoaselor sau chiar a membranelor celulare depinde într-o foarte mare măsură de acești parametri [1].

Din punctul de vedere al aerosolilor salini, România este într-o situație dublu privilegiată. În primul rând, existența salinelor este în prezent recunoscută ca fiind extrem de benefică pentru afecțiunile descrise mai sus. În al doilea rând, litoralul Mării Negre este de asemenea cunoscut pentru prezența unei cantități importante de aerosoli în atmosferă, mult mai importantă decât, de exemplu, în cazul Mării Mediterane. Combinate, cele două condiții geografice amintite ar putea propulsa țara noastră ca cel mai important centru internațional pentru tratamentele folosind aerosoli salini, cu condiția ca acțiunea de promovare comercială să fie secundată de argumente științifice convingătoare. O parte importantă a acestor aerosoli este ionizată și se pare că încărcarea electrică este unul din mecanismele cele mai importante responsabile de depunerea aerosolilor, de exemplu, la nivel alveolar [1]. Investigații relativ grosiere ale distribuției în funcție de dimensiuni și de starea de ionizare sunt efectuate folosindu-se dispozitive dedicate, de exemplu Electrical Low Pressure Impactor (ELPI) [2] sau Bipolar Charge Analyzer (BOLAR) [2-4], primul oferind o rezoluție în masă mai bună, iar al doilea posibilitatea de a se analiza nano- și microparticule încărcate cu ambele polarități. Alte aparate sunt de asemenea descrise în [2]. De multe ori, măsurătorile trebuie cuplate cu o procedură de extragere și cuantificare a pulberii depuse în dispozitive (de exemplu, prin procedee cromatografice). Dispozitivele menționate mai sus au prețuri de câteva zeci de mii de Euro.

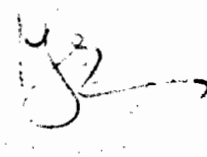
Brevetul de față propune un dispozitiv spectrometric simplu, de tip timp-de-zbor (time-of-flight, TOF) [5] care operează atât în vid înalt ( $10^{-5}$  –  $10^{-3}$  Pa), cât și în prezența unui gaz rarefiat (heliu, azot) la presiuni până la 10 Pa.

### 2. Descrierea dispozitivului și moduri de operare

Dispozitivul este schematizat în Figura 1.

Corpul dispozitivului (1) este confecționat dintr-un material izolant (plastic, teflon). Electroda unde se aplică pulsul de tensiune de accelerare (2) este confecționată din cupru și are practică o gaură axială, prin care se injectează nanoparticulele / aerosolii din atmosfera înconjurătoare, folosindu-se robinetul micrometric (vană de scurgeri) (3). La sosirea nanoparticulelor se află montată o grilă (4) conectată la masă, astfel încât câmpul electric din zona de zbor este determinat de electroda repulsivă

Director General al INCDFM  
Dr Ionut Enculescu



(2) și această grilă. Urmează o incintă (5) separată printr-un orificiu central cu diametru de 1 – 2 mm de incinta principală, unde în timpul operării în atmosferă rarefiată se realizează un pompaj suplimentar (a se vedea mai jos). În incinta următoare (6), separată de cea anterioară tot printr-un orificiu central cu diametru de 1–2 mm, se află montat detectorul de tip channeltron (7), această incintă fiind și ea pompată independent. Prin robinetul micrometric (vana de scurgeri) (8) se introduce gazul de lucru, iar presiunea din incinta principală se citește cu manometrul (joja) de presiune (9). În același timp, presiunea din incinta detectorului channeltron se citește cu manometrul (joja) (10). Vana de tip sertar (11) poate separa incinta principală de bateria de pompaj formată dintr-o pompă turbomoleculară (12) și o pompă de vid preliminar (13). Robinetul (14) asigură eventuala pompare independentă a incintei intermediare (5). Incinta detectorului (6) este pompată în mod permanent cu pompa turbomoleculară.

Analiza prin timp de zbor presupune existența unui generator de impulsuri care furnizează pulsul “START” pe electroda injectoare (lărgime de ordinul  $\mu\text{s}$ , amplitudine de sute de V), iar semnalul pentru “STOP” este furnizat de detector. Electronica de măsură (analizor multicanal) realizează distribuția semnalelor în funcție de timpii de zbor înregistrați. Se obține o funcție de distribuție a numărului de evenimente în funcție de timpul de zbor corespunzător fiecăruia. Maximele acestei distribuții sunt apoi asimilate diferitelor tipuri de particule încărcate accelerate, care au traversat zona de zbor în timpi bine definiți.

Pentru funcționarea în condiții de vid înaintat, robinetul (14) este închis și vana sertar (11) este deschisă, practic întreg dispozitivul situându-se în vidul generat de pompa turbomoleculară (12) care pompează incinta principală și incinta de măsură. Se presupune că vidul din incinta intermediară va fi de același ordin de mărime. Bineînțeles, în acest caz robinetul micrometric de introducere a gazelor (8) este închis. Singura sursă de eventuală degradare a vidului rămâne robinetul micrometric de scurgeri pe unde se realizează admisia amestecului de gaz care conține nanoparticulele / aerosolii.

Pentru funcționarea în atmosferă de gaz, se închide vana sertar (11), se deschide robinetul de pompare a incintei intermediare (14) și se deschide progresiv robinetul micrometric (14) de admisie de gaz până la atingerea presiunii dorite în incintă, măsurată cu manometrul (9), însă fără a depăși presiuni de ordinul 0,1 – 1 Pa la detector, așa cum sunt ele citite de manometrul (10).

Din comparația timpilor de zbor obținuți pentru aceleași pulsuri de nanoparticule / aerosoli la presiuni diferite, se pot deduce separat dimensiunile și sarcina acestor nanoparticule, conform cu teoria dezvoltată în continuare.

### 3. Teoria de operare și modul de extracție a informațiilor

Se consideră nanoparticule accelerate în câmp, în condiții de frânare în gazul rarefiat. Ecuația de mișcare este dată de:

$$m \frac{dv}{dt} = F_a - F_f = \frac{qV_a}{l_1} - \frac{1}{2} C \rho_0 S v^2 \quad (1)$$

unde:

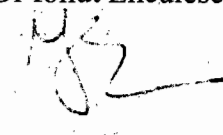
$m$  este masa aerosolului / nanoparticulei;

$S$  este aria în direcția mișcării a aerosolului / nanoparticulei;

$q$  este sarcina electrică a aerosolului / nanoparticulei;

$v$  este viteza aerosolului / nanoparticulei;

Director General al INCDFM  
Dr Ionut Enculescu



$t$  este variabila temporală;

$F_a$  este forța de accelerare în câmp aplicat;

$F_f$  este forța de frânare în gaz (în modul);

$V_a$  este tensiunea aplicată, cu sensul ales astfel încât aerosolii / nanoparticulele să fie accelerați;

$l_1$  este distanța pe care sunt accelerați aerosolii / nanoparticulele (lungimea regiunii de timp de zbor);

$C$  este coeficientul aerodinamic ( $C = 0,47$  pentru sferă);

$\rho_0$  este densitatea gazului rarefiat. Din ecuația Boltzmann pentru gaze ideale:

$$\rho_0 = \frac{P_0 \mu_0}{RT} \quad (2)$$

unde:

$P_0$  este presiunea gazului rarefiat;

$\mu_0$  este masa molară a gazului rarefiat;

$R$  este constanta universală a gazelor ( $8314 \text{ J kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ );

$T$  este temperatura gazului (sistemului);

Se introduce viteza limită, care se obține atunci când cele două forțe din ec. (1) se anulează reciproc, adică viteza de echilibru atinsă de aerosol / nanoparticulă accelerat(ă), după un timp infinit:

$$v_0 = \left( \frac{2V_a RT}{CP_0 \mu_0 l_1} \cdot \frac{q}{S} \right)^{1/2} \quad (3)$$

unde s-au izolat ca fracție separată caracteristicile nanoparticulei / aerosolului.

Ecuația de mișcare (1) se integrează ușor, rezultatul fiind:

$$v(t) = v_0 \tanh \frac{t}{\tau} \quad (4)$$

unde

$$\tau = \frac{m}{(qS)^{1/2}} \left( \frac{2l_1 RT}{CP_0 \mu_0 V_a} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Din integrarea dependenței vitezei (4), rezultă distanța parcursă în timpul  $t_1$ :

$$l_1 = v_0 \tau \log \left( \cosh \frac{t_1}{\tau} \right) = \frac{2RT}{CP_0 \mu_0} \cdot \frac{m}{S} \ln \left( \cosh \frac{t_1}{\tau} \right) \quad (6)$$

Director General al INCDFM  
Dr Ionut Enculescu



Aceasta va fi “lungimea de zbor” a nanoparticulelor / aerosolilor, iar  $t_1$  este timpul de zbor. Factorul din fața logaritmului natural se mai poate exprima dacă considerăm nanoparticulele / aerosolii sferice, de rază  $r$ . Atunci  $C = 0,47$  și, introducând densitatea nanoparticulelor / aerosolilor  $\rho$ :

$$\frac{2RT}{CP_0\mu_0} \cdot \frac{m}{S} = \frac{2r\rho}{3C\rho_0} \approx 1,42 \frac{\rho}{\rho_0} r \quad (7)$$

(a) Dacă se alege presiunea gazului astfel încât densitatea lui să nu fie mult inferioară densității materiei condensate din care sunt formate nanoparticulele / aerosolii (maxim cu 6 ordine de mărime, deci presiunea minimă de ordinul a 100 Pa  $\approx$  1 mbar), iar raza aerosolilor este de ordinul 10 – 100 nm =  $10^{-8} - 10^{-7}$  m, în continuare se alege  $l_1$  de ordinul 1 m, rezultă că logaritmul din ecuația (6) va avea o valoare de 10–100 și deci atunci  $t_1 \gg \tau$ . Condensat, această inegalitate se va scrie ca:

$$\frac{\rho}{\rho_0} \ll \frac{l_1}{r} \quad (8)$$

În aceste condiții, se poate aproxima:

$$\ln\left(\cosh \frac{t_1}{\tau}\right) \approx \frac{t_1}{\tau} - \log 2 \approx \frac{t_1}{\tau}$$

și rezultă:

$$l_1 = v_0 t_1 \quad (9)$$

Introducându-se viteza limită din (4) rezultă că din determinarea timpului de zbor  $t_1$  se poate determina raportul:

$$\frac{q}{S} = \frac{CP_0\mu_0 l_1^3}{2V_a RT t_1^2} \quad (10)$$

(b) Dacă se lucrează la presiuni scăzute, astfel încât factorul (7) este mult mai mare decât  $l_1$ , sau sensul inegalității (8) să fie inversat, rezultă că logaritmul natural are o valoare mică și deci  $t_1 \ll \tau$ . În acest caz, dezvoltându-se în serie se obține rezultatul așteptat de la accelerarea în vid cu accelerația  $a = qV_a/(ml)$ :

$$l_1 = \frac{v_0 t_1^2}{2\tau} = \frac{a t_1^2}{2} = \frac{q}{m} \cdot \frac{V_a t_1^2}{2l_1} \quad (11)$$

Director General al INCDFM  
Dr Ionut Enculescu



De unde

$$\frac{q}{m} = \frac{2l_1^2}{V_a t_1^2} \quad (12)$$

Așadar, lucrându-se în cele două condiții se pot determina separat  $q/m$  și  $q/S$ . Prin împărțirea celei de-a doua valori la prima, se determină

$$\frac{m}{S} \left( = \frac{\rho r}{3} \text{ pentru NP sferice} \right) \quad (13)$$

Deci se determină raza nanoparticulei  $r$ . De aici se calculează masa ( $m = \frac{4\pi r^3 \rho}{3}$ ) și apoi, din (12) se determină sarcina nanoparticulei  $q$ .

În realitate, detecția se realizează folosindu-se multiplicatori de electroni de tip channeltron. Nanoparticula încărcată, după ce trece de grila de intrare a detectorului situată la un potențial bine definit (masa sistemului), este accelerată pe o distanță scurtă și intră în coliziune cu catoda de intrare a multiplicatorului, producând un puls de electroni care este apoi accelerat și multiplicat prin coliziuni succesive. Aceste dispozitive operează până la presiuni maxime de ordinul a 0,1 – 1 Pa (sau  $10^{-3}$  –  $10^{-2}$  mbar) [6]. Pentru a se realiza condiția (8), am văzut că presiunea trebuie crescută până spre 100 Pa, în cazul detecției nanoparticulelor mari. Montajul cu vid diferențial care a fost prevăzut pentru a se asigura funcționarea channeltronului ar putea, la limită, asigura cele 2–3 ordine de mărime de vid între zona în care nanoparticulele efectuează “zborul” la presiunea  $P_0$  și zona în care operează channeltronul. Cu toate acestea, este foarte posibil ca uneori să nu se poată realiza condiția (8), deci trebuie dezvoltat formalismul general pornindu-se de la formula exactă (6).

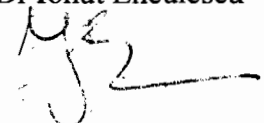
Rescriem ecuația (6) introducând parametrul  $\tau$  din (5), folosind  $\frac{m}{S} = \frac{\rho r}{3}$  și utilizând densitatea gazului din (2):

$$l_1 = \frac{2\rho r}{3C\rho_0} \log \left\{ \cosh \left[ t_{1p} \left( \frac{q}{m} \right)^{1/2} \left( \frac{3C\rho_0 V_a}{2l_1} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (14)$$

Timpul de zbor s-a notat cu  $t_{1p}$  pentru a se specifica faptul că este obținut la o anumită presiune de gaz în care evoluează nanoparticula / aerosolul. Se folosește și relația (12), pentru că experimentul în vid poate fi realizat oricând, el neimplicând vreo precauție specială. Acel timp de zbor se va nota cu  $t_{1v}$ , de la “vid”. Așadar relația (12) se rescrie ca:

$$\frac{q}{m} = \frac{2l_1^2}{V_a t_{1v}^2} \quad (12')$$

Director General al INCDFM  
Dr Ionut Enculescu



Regrupând totul,

$$\frac{3C}{2} \cdot \frac{\rho_0}{\rho} \cdot \frac{l_1}{r} = \log \left\{ \cosh \left[ \frac{t_{1p}}{t_{1v}} \left( 3C \cdot \frac{\rho_0}{\rho} \cdot \frac{l_1}{r} \right)^{1/2} \right] \right\}$$

Deci dacă se notează cu

$$x \equiv \left( 3C \cdot \frac{\rho_0}{\rho} \cdot \frac{l_1}{r} \right)^{1/2} \text{ și } \xi \equiv \frac{t_{1p}}{t_{1v}} \quad (15)$$

totul revine la a se găsi soluțiile ecuației transcendente:

$$\frac{x^2}{2} = \log \{ \cosh(\xi x) \} \quad (16)$$

Dacă  $\xi x \gg 1$ , atunci  $\cosh(\xi x) \approx e^x/2$  și soluții aproximative ale ecuației (16) vor fi:

$$x \approx \xi + \sqrt{\xi^2 - \log 2} \quad (17)$$

În Figura 2 am reprezentat soluția numerică a ecuației (16), pentru diferite valori ale lui  $\xi$ , împreună cu formula aproximativă (17). Se observă că pentru  $\xi > 5$  practic cele două soluții coincid.

În orice caz, după determinarea soluției  $x_{sol}$  (din graficul din Fig. 2 sau folosind formula aproximativă (17)), odată ce se cunoaște  $\xi = t_{1p}/t_{1v}$ , se poate calcula ușor dimensiunea nanoparticulei din ecuația (15):

$$r = \frac{1}{3C} \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{l_1}{x_{sol}^2} = \frac{1}{3C} \cdot \frac{\rho RT}{P_0 \mu_0} \cdot \frac{l_1}{x_{sol}^2} \approx 0,71 \frac{\rho RT}{P_0 \mu_0} \cdot \frac{l_1}{x_{sol}^2} \text{ (pentru NP sferice)} \quad (18)$$

După care se determină ușor masa  $m$  a nanoparticulelor / aerosolilor:

$$m = \frac{4\pi r^3 \rho}{3} \quad (19)$$

și sarcina lor  $q$ , folosind ecuația (12'). Trebuie cunoscută densitatea nanoparticulelor / aerosolilor, dar aceasta se poate determina dintr-o analiză chimică separată.

Dispozitivul propus este destul de simplu de realizat și de cost relativ redus. Cele mai costisitoare componente sunt pompele: o pompă de vid preliminar și o pompă turbomoleculară (8 000 Euro

Director General al INCDFM  
Dr Ionut Enculescu

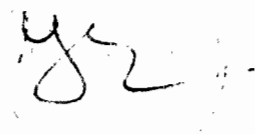


împreună), vanele de vid (cca. 1 000 Euro împreună), manometrele (jojele) de vid (4 000 Euro ambele), electronica de măsură a timpului de zbor (3 000 Euro) și detectorul multiplicator de electroni (sub 2 000 Euro). Prețul de producție, cu tot cu componentele menționate înainte, nu depășește 20 000 Euro.

**Bibliografie:**

- [1] M. Y. Yang, J. G. Y. Chan, H.-K. Chan, J. Contr. Release **193**, 228–240 (2014).
- [2] J. Wong, Y.-W. Lin, P. Chi Lip Kwok, V. Niemelä, J. Crapper, H.-K. Chan, Molec. Pharm. **12**, 3433–3440 (2015).
- [3] S. S. Lee Leung, A. Chong Ming Chiow, A. Ukkonen, H.-K. Chan, Pharm. Res. **33**, 293–291 (2016).
- [4] J. Wong, P. Chi Lip Kwok, V. Niemelä, D. Heng, J. Crapper, H.-K. Chan, J. Aerosol Sci. **95**, 104–117 (2016).
- [5] C. M. Teodorescu, D. Gravel, E. Rühl, J. Chem. Phys. **109**, 9280–9287 (1998).
- [6] <https://www.photonis.com/products/channeltron-electron-multipliers>, accesat pe 31.10.2019

Director General al INCDFM  
Dr Ionut Enculescu





Brevet de invenție

## Sistem de analiză de timp de zbor în gaz rarefiat, cu determinarea separată a dimensiunilor și sarcinii nanoparticulelor și aerosolilor

### Revendicări

1. Analiza comparată a timpului de zbor în vid și în atmosferă de gaz rarefiat conduce la determinarea separată a dimensiunilor și sarcinii aerosolilor și nanoparticulelor.
2. Injectarea aerosolilor / nanoparticulelor prin chiar corpul electrodei care dă pulsul de accelerare.
3. Detectorul de particule încărcate funcționează în vid înalt, într-o incintă separată cu 2 etaje de pompaj diferențial de incinta în care are loc zborul nanoparticulelor / aerosolilor.
4. Sistemul poate fi realizat astfel încât să fie portabil, pentru analize pe teren.
5. Dispozitivul analizează nanoparticule / aerosoli cu ambele tipuri de încărcare (pozitivă / negativă).

Director General al INCDFM  
Dr Ionut Enculescu



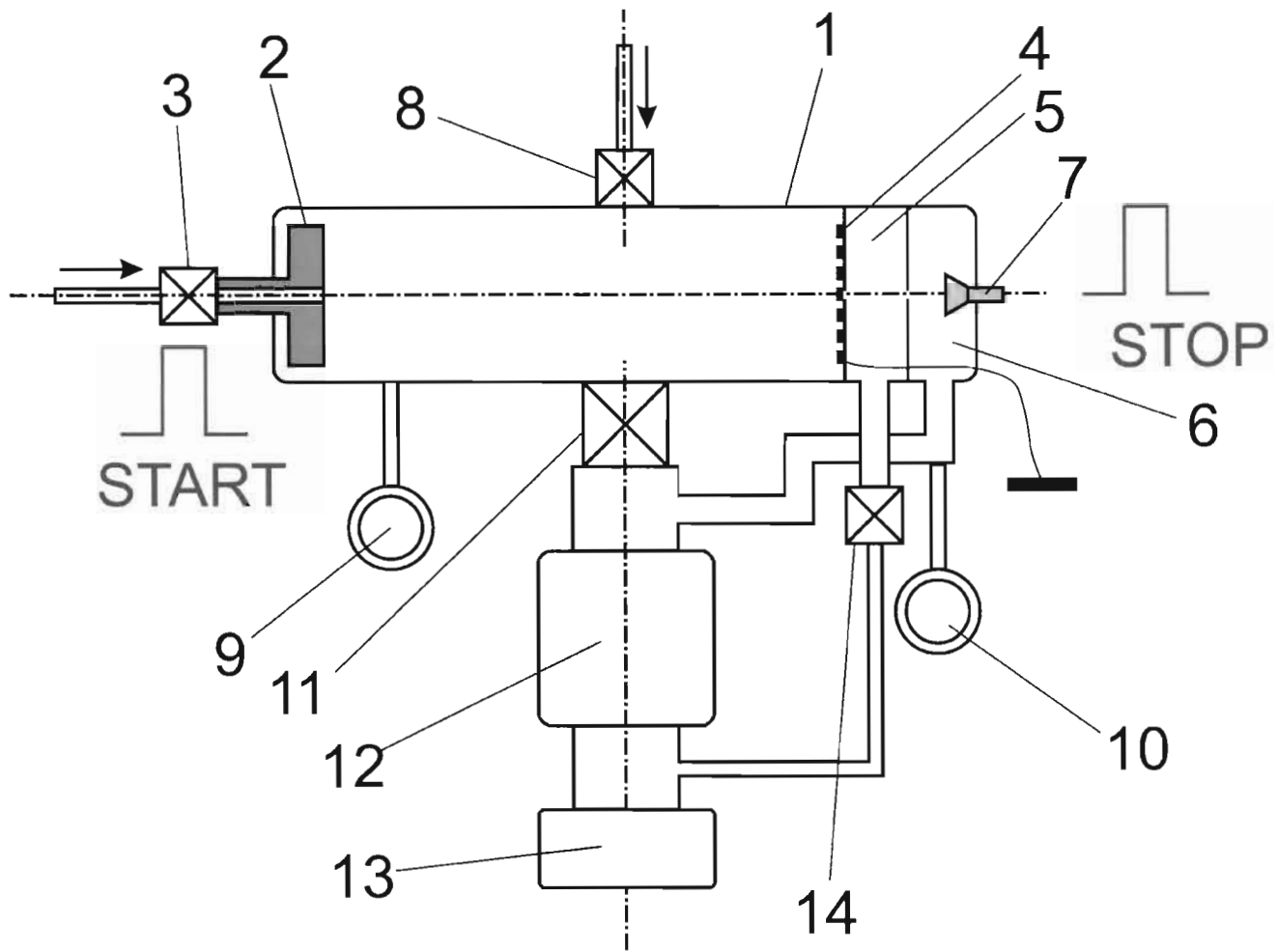


Figura 1. Dispozitiv de analiză a nanoparticulelor / aerosolilor prin timp de zbor, care poate opera în vid și în atmosferă de gaz rarefiat.

Director General al INCDFM  
Dr Ionut Enculescu

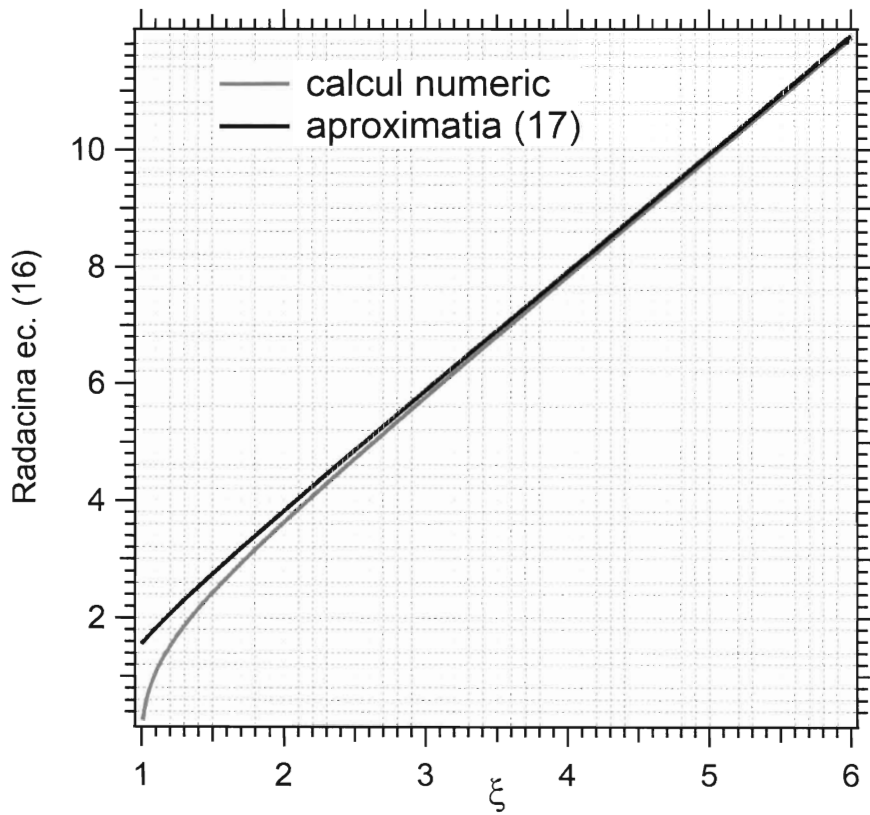


Figura 2. Soluția numerică a ecuației (16) (curba roșie) și soluția aproximativă (17) (curba neagră).