



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00337

(22) Data de depozit: 15/06/2021

(41) Data publicării cererii:  
30/12/2022 BOPI nr. 12/2022

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI  
RADIĂȚIEI, STR. ATOMIȘTILOR NR.409,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• NICOLAE IONUȚ,  
STR.ȘTEFAN NEGULESCU NR.21, AP.2,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• MARCU AURELIAN,  
STR.SOLDAT NICULAE SEBE, NR.16,  
BL.L40, SC.1, AP.27, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• VIESPE CRISTIAN, STR.DORNEASCA  
NR.4, BL.P 64, SC.3, AP.86, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• MIU DANA MARIA, STR.PROMETEU,  
NR.28-32, BL.14F, SC.2, ET.2, AP.18,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) METODĂ DE DETECȚIE DISCRIMINATIVĂ A ANALIZILOR  
UTILIZÂND SENZORI CU UNDĂ ACUSTICĂ DE SUPRAFAȚĂ  
ÎNTR-UN CIRCUIT OSCILANT ACORDABIL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de discriminare a analiților utilizând senzori cu undă acustică de suprafață într-un circuit oscilant acordabil. Metoda conform invenției constă în măsurarea deviației de frecvență indusă de analiți într-un senzor cu undă acustică de suprafață conectat în bucla de reacție a unui circuit oscilant, la mai multe frecvențe de lucru, definite ca frecvențe de oscilație libere ale oscilatorului în absența analitului, deviațiile corespunzătoare fiecărei frecvențe de lucru fiind diferite pentru fiecare analit, astfel încât seturile de valori obținute pentru un analit la frecvențe de lucru diferite reprezintă "amprenta" specifică analitului și permit diferențierea experimentală a analiților.

Revendicări: 2  
Figuri: 2

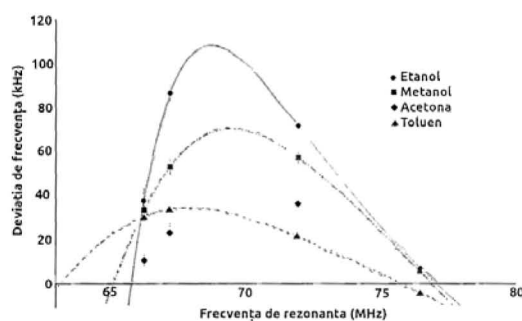


Fig. 2

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).



**TITLU: METODA DE DETECTIE DISCRIMINATIVA A ANALITILOR UTILIZAND  
SENZORI CU UNDA ACUSTICA DE SUPRAFATA INTR-UN CIRCUIT OSCILANT  
ACORDABIL**

**Inventia se refera la** o metoda de discriminare a analitilor, bazata pe masurarea deviatiiilor de frecventa de la diferite frecvente fundamentale de lucru a ale unui oscilator in a carui bucla de reactie este conectat un senzor cu unda acustica de suprafata (SUAS). Frecventele fundamentale de lucru ale oscilatorului sunt controlabile prin modificarea impedantei buclei de reactie a amplificatorului. In prezenta unui analit, oscilatorul in a carui bucla de reactie este conectat senzorul SUAS va devia de la frecventa 'fundamentala', deviatia depinzand atat de tipul analitului, cat si de frecventa fundamentala utilizata.

**Sunt cunoscute metode** de discriminare a analitilor bazate pe alte metode, cum ar fi utilizarea diferitilor reactivi chimici cu reactii specifice fiecarui analit [Brevet RO134850 (A0)/ 2021-03-30 si RO134499 (A2)/ 2020-10-30], detectoare bazate pe absorptie și citire rezistiva sau in unda de suprafata dedicate anumitor clase de analiti utilizate in matrice de senzori cu specificitate pentru fiecare analit (sau grupa de analiti) in parte cunoscut in literatura și sub denumirea de „nas electronic”. Privitor la discriminarea cu senzori SUAS, în prezent exista studii privind posibilitatea decelarii de anumiti analiti utilizand un senzor hexagonal având de facto 3 perechi de senzori 'suprapusi' [1] si utilizarea a 3 senzori serializati [2]. Posibilitatea discriminarii intre mai mulți analiti utilizand mai multe frecvente de oscilatie este în prezent legată de realizarea unui senzor cu oscilatie pe doua frecvente [3] cu functionalitate dovedita practic doar în detectia vaporilor de apa dar nu și a amestecurilor de analiti.

**Aceste metode prezinta o serie de dezavantaje** legate de lipsa de specificitate intre anumite grupuri de analiti (in unele cazuri, raspunsuri mai reduse dar ne-nule la analiti de același tip) dar și legate de temperaturi de functionare ridicate (in cazul senzorilor cu functionare ca senzor rezistiv). Principalul dezavantaj ramâne insa acela ca pentru fiecare analit (sau chiar clasa de analiti) in parte trebuie utilizat un senzor diferit, pentru a elimina influentele „incrucisate” ale diferitilor analiti și pentru a izola un raspuns doar la un anumit analit. Din acest motiv, acesti senzori sunt folositi in general sub forma de matrice de senzori pentru limitarea influentelor parazite generate de alti analiti prezenti in mediu sau de influenta altor factori fizici de mediu (cum sunt presiunea, temperatura sau umiditatea). Performantele detectiei in cazul influentelor multiple combinate cu prezenta amestecurilor de gaze sunt limitate din punct de vedere aplicativ, iar discriminarea intre diferiti analiti este in continuare o provocare din punct de vedere tehnologic.



**Scopul inventiei este de a discrimina** intre diferiti analiti utilizand un senzor SUAS la diferite frecvente fundamentale de lucru, fara a fi necesara utilizarea unor senzori dedicati fiecarui analit.

**Metoda conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate mai sus prin aceea ca** utilizeaza acelasi tip de senzor pentru detectia si discriminarea unor analiti diferiti cât și a potentialelor influente fizice de mediu, prin utilizarea diferitelor frecvente fundamentale de lucru ale senzorului. Deoarece fiecare analit genereaza un raspuns dependent de frecventa fundamentala utilizata dar si de conditiile ambientale, analitii diferiti pot fi discriminati fara a fi necesara utilizarea unui senzor diferit, specific, pentru fiecare analit in parte.

**Problema pe care o rezolva inventia** este discriminarea intre diferiti analiti, inclusiv in conditiile influentelor multiple sau in prezenta amestecurilor de gaze, utilizand acelasi senzor pentru toti analitii, fara a fi necesara dezvoltarea si utilizarea de senzori specifici, dedicati, pentru fiecare analit in parte.

**Metoda, conform inventiei, prezinta urmatoarele avantaje:**

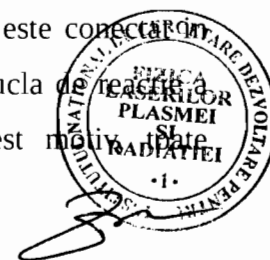
- Permite discriminarea intre diferiti analiti utilizand acelasi senzor (avand aceeasi geometrie si utilizand aceleasi materiale) pentru mai multi analiti, fara a fi necesara utilizarea unor senzori specifici, dedicati, diferiti pentru fiecare analit in parte.

**Conform metodei conform inventiei** discriminarea intre analiti se face prin masurarea deviatiei de frecventa indusa de acestia intr-un senzor cu unda de suprafata (SUAS) conectat in bucla de reactie a unui circuit oscilant, la mai multe frecvente de lucru (definite ca frecvente se oscilatie libere ale oscilatorului in absenta analitului). Deviatii corespunzatoare fiecărei frecvente de lucru sunt diferite pentru fiecare analit, astfel incat seturile de valori obtinute pentru un analit la frecvente de lucru diferite reprezinta „amprente” specifice fiecarui analit si permit diferentierea experimentală a acestora.

**Metoda conform inventiei consta in** utilizarea unui senzor SUAS cuplat in bucla unui oscilator si expus analitilor care sunt monitorizati. Prin modificarea rezistentei buclei de reactie a amplificatorului oscilatorului se vor masura deviatii de frecventa induse de analiti la diferitele frecvente de lucru ale oscilatorului.

**Se da, in continuare, un exemplu de realizare a** metodei de detectie discriminativa a analitilor utilizand senzori cu unda acustica de suprafata intr-un circuit oscilator acordabil.

Referitor la figura 1, un senzor cu unda acustica de suprafata (1) cu film sensibil de Polietilenimina (PEI), dupa ce s-a picurat a 2 microlitri de solutie PEI în alcool etilic 5% și formarea unei suprafete ‘active’ cu diametrul de circa 5 mm. A fost ales PEI deoarece este unul dintre cei mai utilizati polimeri cu aplicatii in domeniul senzorilor datorita prezentei gruparilor amino si a caracterului nucleofilic al acestora. Astfel, interactiunea dintre polimer si compusii volatili este favorizata, conducand la cresterea sensibilitatii senzorilor. Senzorul este conectat in bucla unui oscilator format din amplificatorul (2) cu rezistenta reglabila (3) in bucla de reactie a oscilatorului care opereaza in banda zecilor-sutelor de megaherti. Din acest motiv, este



conexiunile utilizate trebuie sa fie de radiofrecventa (RF), iar impedanta sensorului trebuie adaptata circuitului utilizat, in cazul de fata fiind de circa 50 ohmi. Sensorul SUAS este plasat intr-o incinta monitorizata (4), avand un volum relativ redus de circa  $25 \times 30 \times 60 \text{ mm}^3$  pentru un control mai eficient al compozitiei gazului si al parametrilor ambientali. Controlul compozitiei gazului in incinta este realizat prin introducerea unei cantitati cunoscute de analit prin intrarea (5) in incinta controlata (4), aerisirea incintei realizandu-se prin iesirea (6). In cazul exemplului de fata se utilizeaza etanol, metanol, acetona sau toluen introduse cu ajutorul unei seringi (7) in amestec cu aer sintetic (8) intr-un procent controlat prin valva (9) de un controler de gaze (10). Controlul frecventei fundamentale de oscilatie a circuitului este realizat prin ajustarea valorii unei rezistente reglabile (3); frecventele fundamentale de lucru rezultate in exemplul de fata au fost de 66.2, 67.2, 71.9 si respectiv 76.4 Mhz. Rezultatele sunt obtinute utilizand un analizor de frecventa (11), in conditiile unei temperaturi constante obtinute prin termostatarea sensorului SUAS si in absenta umiditatii.

La realizarea masuratorilor, se porneste in fiecare caz prin setarea unei frecvente de lucru a oscilatorului prin ajustarea valorii unei rezistente reglabile (3), in conditii ambientale identice din incinta monitorizata (4) (temperatura =  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  si umiditate  $\sim 0 \%$  si atmosfera de aer sintetic la presiunea de 1 atm dupa o purjare la  $0.5 \text{ m}^3/\text{s}$  de circa 15 minute). In continuare se introduce in incinta o concentratie molară de  $0.5 \text{ }_{\text{‰}}$  de analit utilizand o seringă gradată (7). Frecventa de lucru este monitorizata cu un analizor de frecventa (11), iar deviatia de frecventa a oscilatorului in prezenta analitului este determinata prin compararea frecventei obtinute cu senzorul SUAS in aer sintetic (in absenta analitului) cu cea in prezenta analitului introdus. Deviatii de frecventa induse de fiecare gaz utilizat, corespunzatoare fiecărei frecvente fundamentale a oscilatorului, impreuna cu erorile de masura estimate, sunt prezentate in Tabelul 1.

F [MHz]	$\Delta F \pm \delta(\Delta F)$ [kHz]			
	Etanol	Metanol	Acetona	Toluen
76.4	$-7.2 \pm 0.5$	$-5.6 \pm 0.4$	$-4.4 \pm 0.7$	$4.0 \pm 0.9$
71.9	$-71.7 \pm 1.3$	$-57.2 \pm 2.3$	$-36.2 \pm 0.8$	$-21.7 \pm 1.0$
67.2	$-86.8 \pm 3.7$	$-53.0 \pm 3.2$	$-22.9 \pm 4.5$	$-33.8 \pm 0.4$
66.2	$-37.4 \pm 5.6$	$-33.1 \pm 2.2$	$-10.5 \pm 2.4$	$-30.5 \pm 1.1$

Tabelul 1. Deviatii de frecventa (F) induse de gazele utilizate

Referitor la figura 2, reprezentarea grafica a variatiilor deviatiei de frecventa in prezenta unui analit cu frecventa fundamentala a oscilatorului evidentiaza curbe experimentale (carora le corespund functii de fitare) avand variatii diferite, specifice fiecarui analit. Functiile de variatie obtinute prin fitarea datelor experimentale, pe baza modelului [1], includ variatii gravimetrice si non-gravimetrice cu frecventa oscilatorului si sunt neliniare. Fiind neliniare, sunt unice si specifice fiecarui analit utilizat.

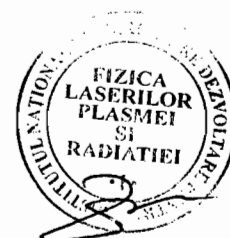


Prin identificarea curbelor de variatie cu frecventa fundamentala a oscilatorului se poate identifica in mod unic prezenta fiecarui analit. Utilizarea acestei metode de masura permite decelarea prezentei unui numar mare de gaze in volumul incintei de lucru, in conditiile in care acestea interactioneaza cu mediul activ utilizat (in exemplul de fata, PEI).

18

#### Bibliografie

- [1] Stephen J. Martin, Gregory C. Frye, Stephen D. Senturia, „Dynamics and response of polymer-coated surface acoustic wave devices: effect of viscoelastic properties and film resonance” Anal. Chem. **66** 1994,, 2201-2219
- [2] R.D.S. Yadava, Roshan Kshetrimayum, Mamta Khaneja; Multifrequency characterization of viscoelastic polymers and vapor sensing based on SAW oscillators; Ultrasonics **49** (2009) 638–645.
- [3] Werner Seidel and Thorsten Hesjedal, „Multimode and multifrequency gigahertz surface acoustic wave sensors”, Apl. Phys. Lett. **84**, (2004), pp. 1407-1409



## REVENDICARI

17

1. Metoda de discriminare a analitilor bazata pe un senzor cu unde acustice de suprafata (SUAS), **caracterizata prin aceea ca**, este masurata deviatia de frecventa indusa unui oscilator continand un senzor SUAS, in prezenta analitilor, la mai multe frecvente de lucru ale oscilatorului controlate prin modificarea rezistentei buclei de reactie a amplificatorului .
2. Metoda de discriminare a analitilor, conform cu revendicarea 1, **caracterizata prin aceea ca** realizeaza discriminarea intre analiti utilizand acelasi senzor, fara a fi necesara utilizarea de senzori specifici (diferiti) pentru fiecare analit in parte.

DESENE EXPLICATIVE



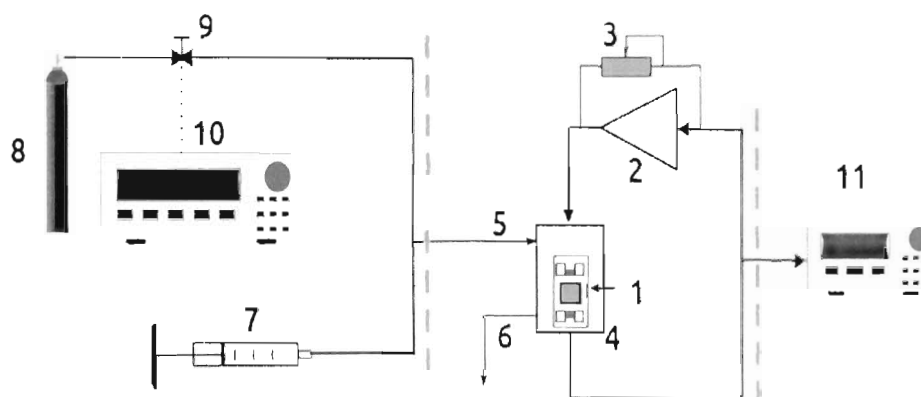


Fig. 1 Schita montajului experimental de detectie cu senzor SUAS.

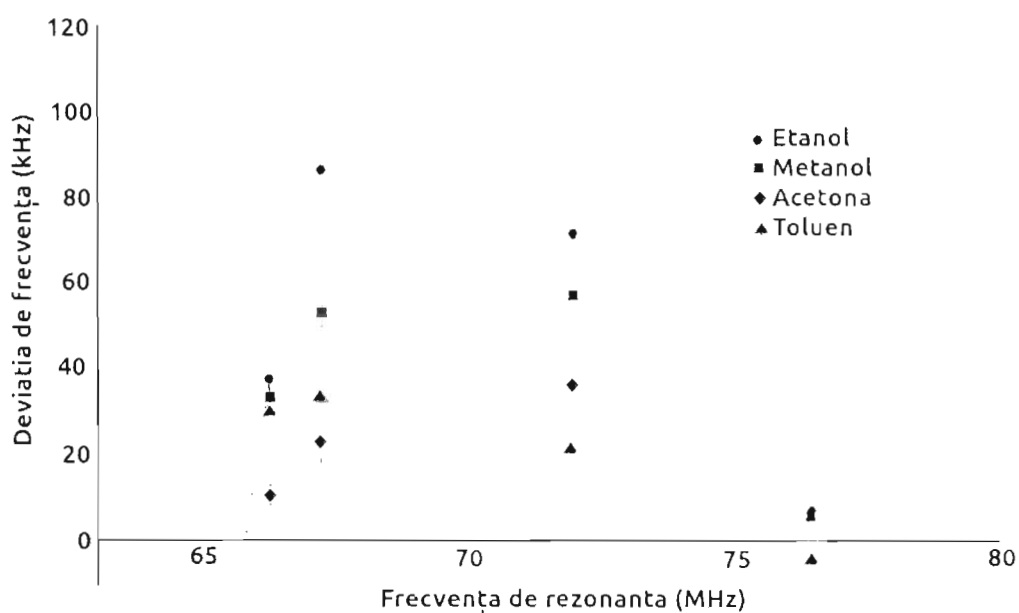


Fig. 2 Reprezentarea grafica a deviatiilor de frecventa a senzorului SUAS cu suprafata activa de PEI pentru 4 analiti: Etanol, Metanol, Acetona și Toluen, corespunzatoare celor 4 frecvente fundamentale de lucru ale oscilatorului utilizat, și fitarile aferente