Faza 1

1. Obiectivele fazei de execuție

In conformitate cu planul de realizare a proiectului în prima etapă denumită **Stabilirea configurației optime pentru realizarea sistemului de fluorescență atomică cu atomizare în CCP** sunt următoarele 2 obiective:

- Stabilirea cerințelor pentru realizarea componentelor şi subansamblelor modelului experimental CCP – AFS
- Stabilire temă de proiectare sistem experimental CCP – AFS

In cadrul primului obiectiv stabilire cerințe componente şi subansamble se are în vedere următoarele:

- Stabilire cerințe pentru torța CCP pentru atomizare în fluorescență
- Stabilire cerințe pentru sistemul de introducere probe cu micronebulizator
- Stabilire cerințe pentru sistemul de introducere probe în plasmă cu sistem de derivatizare
- Stabilire cerințe pentru sistemul de excitare cu lămpi fără electrozi (EDL)
- Stabilire cerințe sistem de detecție semnal de fluorescență
- Stabilire cerințe generator de putere ca sursă de alimentare CCP

In cadrul celui de al doilea obiectiv **Stabilire temă de proiectare** se are în vedere stabilirea temei de proiectare pentru torța CCP şi sistem introducere probă cu micronebulizator.

Conform planului de realizare propus, activitățile, responsabilitățile coordonatorului şi partenerilor şi rezultatele estimate pentru Faza I de execuție sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Activitățile, responsabilitățile coordonatorului şi partenerilor şi rezultatele estimate în prima etapă de execuție

Etapa I. Cercetare industrială (A.2). **Stabilirea configurației optime pentru realizarea sistemului de fluorescență atomică cu atomizare în CCP**	
Activitatea 1.1. Stabilirea cerințelor pentru realizarea componentelor şi subansamblelor	
<u>CO – ICIA</u> Stabilire cerințe pentru torța CCP pentru atomizare în fluorescență, introducere probe cu micronebulizator şi detecție fluorescență	**Rezultat**: Soluție constructivă nouă pentru torță
<u>P2 – UBB</u> Stabilire cerințe pentru sistemul de excitare cu EDL şi sistem introducere probă în plasmă cu derivatizare	**Rezultat**: Soluție constructivă nouă sistem excitare cu EDL şi derivatizare probe
<u>P3 – UTCN</u> Stabilire cerințe generator putere ca sursă de alimentare CCP	**Rezultat**: Soluție constructivă nouă generator de putere
Activitatea 1.2. Stabilire temă de proiectare	

<u>P4 – CAA</u> Stabilire temă de proiectare torță CCP şi introducere probă cu micronebulizator	**Rezultat**: Soluții noi torță plasmă/Temă de proiectare

2. Rezumatul fazei

Oferta tehică a proiectului este dezvoltarea de metode noi de înaltă precizie şi sensibilitate pentru testarea şi caracterizarea parametrilor de mediu bazate pe echipamente inovative cu fluorescență atomică în plasma cuplată capacitiv operată la presiune atmosferică (CCP – AFS). Obiectivele fazei I de execuție sunt stabilirea cerințelor pentru componentele şi subansamblele modelului experimental/funcțional CCP – AFS. Modelul experimental CCP – AFS va fi unul modular formant din următoarele componente: 1. generatorul de radiofrecvență ca sursă de putere pentru plasmă; 2. plasma dezvoltată într-o torță cuplată capacitiv de radiofrecvență; 3. sistemul de introducere probe cu micronebulizator pneumatic, respectiv sistem de derivatizare la hidrură sau vapori reci; 4. sistemul de excitare formt din lămpi EDL sau diode laser; 5. sistemul de detecție a semnalului de fluorescență dispersiv cu un microspectrometru cu detector cu sarcină cuplată (CCD) sau nedispersiv cu filtru şi fotomultiplicator. Principiul de funcționare a modelului experimental va fi următorul: proba este introdusă în plasma CCP unde suferă procesul de atomizare. Atomii absorb radiația de excitare care vine de la sursa externă, când suferă procesul de excitare. Radiația de fluorescență emisă de atomii excitați este măsurată la unghi drept cu un sistem de detecție nedisperiv cu filtre şi fotomultiplicator, sau dispersiv cu un microspectrometru CCD.

Au fost stabilite cerințele pentru generatatorul de radiofrecvență, torța cu plasmă, sistemul de introducere a probelor prin nebulizare pneumatică şi derivatizare la hidrură sau vapori reci, sistemul de excitare cu lămpi EDL şi diode laser, sistemul de detecție nedispersiv cu filtre şi dispersiv cu microspectrometru echipat cu CCD.

Condițiile stabilite pentru generarea plasmei CCP ca celulă de atomizare în fluorescență sunt următoarele: putere 50 – 300 W, frecvența 13.56 şi 27.12 MHz, gaz susținere plasmă Ar sau He de până la 2 l min^{-1} la presiune atmosferică. Pentru a a stabili zona optimă de introducere a probei în plasma CCP, se va realiza o torță cu electrod tubular de Mo cu diametrul de 1 – 4 mm prin care se introduce proba în centrul plasmei. Cea de a doua torță va utiliza un electrod vârf de kantal şi introducerea laterală a probei prin orificii practicate într-o piesă de teflon în jurul electrodului central. Torța trebuie să fie confecționată din tuburi de cuarț cu limita de tăiere la 160 nm pentru a acoperi domeniul UV, unde prezintă fluorescență majoritatea elementelor. Pentru creşterea randamentului de cuplare a puterii la plasmă, materialele utilizate la construcția torței trebuie să fie pe bază de teflon şi ceramică cu pierdere mică de putere în domeniul radiofrecvenței.

Sistemul de introducere a probelor lichide va consta dintr-un debitmetru de Ar sau He cu valvă pentru reglarea fină a debitului de gaz, un micronebulizator de cuarț care funcționează la un debit de sub 1 l min^{-1} gaz şi un consum de probă de 0.1 – 0.4 ml min^{-1} şi o cameră ciclonică din cuarț cu volum mic, fără manta de răcire. S-a ales un micronebulizator deoarece acesta funcționează cu randament ridicat la consum mic de gaz şi probă, caracteristici importante pentru plasmelele CCP operate la puteri mici şi

medii. De asemenea, camera ciclonică fără manta de răcire asigură un randament mare de transport a probei la plasmă de până la 10 % comparativ cu camerele Scott cu volum mai mare. Pe aceste considerente sensibilitatea metodei CCP – AFS va fi mare, iar interfațarea plasmei cu sistemul pneumatic de introducere a probelor lichide este uşor de realizat. Pentru introducerea hidrurilor şi a vaporilor de Hg, obținuți prin derivatizare din probe lichide se va utiliza un generator de hidrură şi vapori reci cu funcționare continuă. Acest dispozitiv asigură o amestecare şi introducere continuă a probei cu reactivii de derivatizare.

Sistemul de excitare va fi format din lămpi EDL operate în regim continuu sau în pulsuri. Lămpile EDL sunt caracterizate printr-o mare intensitate a semnalului de excitare, ceea ce asigură cerința de saturare a semnalului de fluorescență. Lămpile EDL pot fi operate la curenți mari în regim continuu (240 – 600 mA) spre deosebire de lămpile HCL, care în fluorescență trebuie operate la curenți mari, dar în regim pulsat pentru a evita distrugerea lor. Indiferent de modul de operare, lămpile EDL asigură o sensibilitate fluorescenței mult mai mare decât lămpile HCL. Pentru a obține corecția automată a fondului emis de plasma CCP, operarea în pulsuri se va realiza pe baza unui soft specializat pentru fluorescență în Labview. Cerința cea mai importantă pentru sistemul de excitare este versatilitatea acestuia. Astfel, sistemul optic trebuie să permită obținerea atât a unui fascicul de excitare focalizat, cât şi colimat asupra plasmei, pentru a determina condițiile optime de excitare. Pentru aceasta, distanța dintre lampa EDL-lentilă-plasmă trebuie să fie variabilă şi să poată fi modificată reproductibil. Sistemul optic trebuie să permită efectuarea excitării atât în direcție axială cât şi radială, cu eliminarea interferenței de dispersie a radiației de excitare prin plasmă.

Pentru detecția semnalului de fluorescență se vor utiliza două sisteme: unul dispersiv şi unul nedispersiv. Sistemul dispersiv va consta dintr-un microspectrometru Ocean Optics cu CCD, HR 4000 CG – UV- NIR cu următoarele caracteristici: domeniu spectral 200 – 1100 nm; fantă de intrare 5 μm; detector CCD cu 3648 pixeli Toshiba TCD 1304AP; rezoluție 0.75 μm FWHM. Pentru colectarea semnalului se va utiliza o fibră optică cu lentilă pentru UV cu diametrul de 200 μm. Sistemul nedispersiv va conține filtre de interferență în UV care conțin în banda de trecere lungimile de undă ale elementelor de analizat (Cd 228.8 nm, Zn 213.8 nm, Hg 253.8 nm, As 193.7 nm). Detectorul va fi în acest sistem un fotomultiplicator solar blind. Există două montaje a sistemelor optice utilizate în fluorescența atomică: sistemul optic la unghi drept şi sistemul optic frontal. Montajul optic trebuie să asigure eliminarea a două fenomene secundare, care micşorează sensibilitatea în fluorescență: efectul pre-filtru şi efectul post-filtru. Modelul experimental/funcțional CCP – AFS va fi realizat în montaj la unghi drept mult mai potrivit pentru lămpile EDL, unde lățimea spotului este mai mare de 4 mm.

În privința generatorului de putere de radiofrecvență pentru producerea plasmei au fost studiate şi prezentate unele realizări în domeniu. Pentru identificarea de noi solutii tehnice pentru generarea plasmei au fost studiate şi analizate comparativ mai multe tipuri de circuite electronice de putere de radiofrecvență. În urma studiului, avand în vedere avantajele pe care le asigură, a fost selectată şi prezentată în detaliu structura amplificatorului în clasa E precum şi exemple de proiectare. Au fost argumentate motivele pentru care o structura tipică de amplificator în clasa E nu asigură producerea plasmei în condițiile cerute. Au fost stabilite cerințele pentru generatorul de putere de radiofrecvență ca sursă de alimentare CCP. Valorile parametrilor necesari în funcționare

sunt: frecvența 13,56KHz, tensiunea de ieşire 2000 V, puterea în sarcină 50...300 W. Noutatea solutiei electronice de principiu pentru generatorul de plasmă constă în utilizarea unui amplificator în clasă E cu o structură modificată propusă de noi. De asemenea, tot ca element de noutate, se urmăreşte stabilizarea tensiunii în plasmă prin compensarea automată fără a utiliza elemente în miscare (în mod static) a perturbațiilor produse de tensiunea de alimentare, natura gazului, temperatura şi presiunea atmosferica a mediului ambiant precum şi umiditatea relativă.

Toate obiectivele fazei de excuție au fost realizate integral în conformitate cu planul de realizare. Rezultatele obținute sunt soluțiile constructive noi pentru torța cu plasmă CCP, sistemul de introducere probe cu micronebulizator şi cameră ciclonică, sistemul de excitare cu lămpi EDL şi sistemul de detecție pentru fluorescență cu microspectrometru CCD sau filtre de interferență şi generatorul de putere. A fost stabilită tema de proiectare pentru torța CCP şi sistemul de introducere probe.