Faza 2

1. Obiectivele fazei de execuție

In conformitate cu planul de realizare a proiectului, a doua etapă denumită **Proiectare şi realizare componente pentru sistemul CCP – AFS** are două obiective specifice: 1. proiectarea de componente şi subansamble, respectiv 2. realizarea componentelor pentru modelul experimental de analiză CCP – AFS. In cadrul acestor obiective specifice se au în vedere următoarele:

- Proiectarea şi realizarea de subansamble şi componente pentru sistemul de detecție prin fluorescență cu detectoare multicanal cu sarcină cuplată (CCD) şi filtre
- Proiectarea şi realizarea sistemului optoelectronic de excitare cu diode laser
- Proiectarea şi realizarea sistemului de excitare cu lămpi cu descărcare fără electrozi (EDL)
- Proiectarea şi realizarea modelului experimental torță CCP şi sistem de introducere probe cu micronebulizator
- Proiectarea şi realizarea generatorului de putere de radiofrecvență
- Proiectarea şi realizarea sistemului de derivatizare probe

In conformitate cu planul de realizare propus, responsabilitățile din cadrul activităților sunt prezentate în Tabelul 1. In acelaşi tabel sunt prezentate şi rezultatele estimate pentru Faza 2 de excuție.

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

Etapa .II Cercetare industrială (A.2). Activități suport (B). **Proiectare şi realizare componente pentru sistemul CCP - AFS**	
Activitatea 2.1. Proiectare subansamble şi componenete	
CO- ICIA – Proiectare sistem detecție fluorescență cu CCD şi filtre	**Rezultat**: Proiect sistem detecție fluorescență cu CCD şi filtre
P1-INOE – Proiectare sistem optoelectronic de excitare cu diode laser	**Rezultat**: Proiect sistem de excitare cu diode laser
P2- UBB – Proiectare sistem de excitare cu EDL	**Rezultat**: Proiect sistem excitare cu EDL
P3- UTCN – Proiectare generator de putere	**Rezultat**: Proiect generator de putere
Activitate 2.2 . Proiectare si realizare subansamblu torta CCP	
P4-CAA – Proiectare şi realizare torță CCP şi sistem de introducere probe cu micronebulizator	**Rezultat:** Proiect şi model experimental torță şi sistem de introducere probe lichide
Activitate 2.3 Realizare componente şi subansamble	
CO-ICIA – Realizare sistem detecție	**Rezultat:** Model experimental sistem de detecție cu

fluorescenţă cu CCD şi filtre	CCD şi filtre
P1-INOE – Realizare sistem optoelectronic de excitare cu diode laser	**Rezultat:** Model experimental sistem de excitare cu diode laser
P2-UBB - Realizare model experimental sistem de excitare cu EDL şi sistem derivatizare probe	**Rezultat:** Model experimental sistem de excitare cu EDL şi sistem de derivatizare probe
P3-UTCN - Realizare generator de putere	**Rezultat:** Model experimental generator de radiofrecvenţă
Activitate 2.4. Diseminare	
ICIA, **INOE, UBB, UTCN –** Organizare masa rotundă, redactare lucrări ştiinţifice	**Rezultat:** Masă rotundă, participare manifestări tehnico-ştiinţifice, lucrări ştiinţifice

2. Rezumatul fazei

Oferta tehnică a proiectului este dezvoltarea de metode noi de înaltă precizie şi sensibilitate pentru testarea şi caracterizarea parametrilor de mediu, bazate pe echipamente inovative cu fluorescenţă atomică în plasma cuplată capacitiv operată la presiune atmosferică (CCP – AFS). In prima etapă a proiectului au fost stabilite cerinţele pentru componentele şi subansamblele modelului experimental/funcţional CCP – AFS. S-a stabilit ca modelul experimental CCP – AFS să fie unul modular format din următoarele componente: 1. generatorul de radiofrecvenţă ca sursă de putere pentru plasmă; 2. plasma dezvoltată într-o torţă cuplată capacitiv de radiofrecvenţă; 3. sistemul de introducere probe cu micronebulizator pneumatic, respectiv sistem de derivatizare la hidrură sau vapori reci; 4. sistemul de excitare format din lămpi EDL sau diode laser; 5. sistemul de detecţie a semnalului de fluorescenţă dispersiv cu un microspectrometru cu detector cu sarcină cuplată (CCD) sau nedispersiv cu filtru şi fotomultiplicator.

In etapa 2 de execuţie au fost proiectate şi executate subansamblele şi componentele modelului experimental/funcţional CCP – AFS. A fost proiectat şi realizat modelul experimental al generatorului de radiofrecvenţă, a cărui proiectare a avut la bază un model electric al torţei de plasmă definit în această etapă. Pentru obţinerea plasmei la presiune atmosferică, este necesară atingerea unei tensiuni pe vârf de până la 2000 V curent continuu. Pentru obţinerea acestor tensiuni, a fost efectuat un studiu care a arătat necesitatea unui transformator ridicător de tensiune în r.f. Tensiunile obţinute au fost în intervalul 800 – 1500 V, suficiente pentru amorsarea plasmei la presiune atmosferică. A fost efectuat un studiu la frecvenţa de 400 kHz şi 4 MHz cu un amplificator în clasa E şi o inductanţă variabilă de sarcină, utilizând principiul saturaţiei controlate a miezului. Pe baza rezultatelor obţinute, a fost proiectat şi realizat modelul experimental al generatorului de putere având încorporat un amplificator de clasa E şi un amplificator magnetic ridicător de tensiune. Amplificatorul magnetic ridicător de tensiune a fost proiectat şi realizat utilizând ferite toroidale RF. În cadrul proiectării generatorului a fost elaborat un model de calcul al capacităţilor parazite pentru transformatoarele toroidale bobinate pe un singur strat. Modelul experimental al generatorului a permis generarea unor puteri de 90 – 100 W cu o sarcină activă de 30 W în plasmă. Pentru acordarea

impedanţei capacitive între torţă şi generator a fost realizată o armătură din tablă de cupru în scopul reducerii impedanţei capacitive existentă între electrodul activ şi masă. Acordarea se obţine prin modificarea distanţei dintre armătură şi electrodul vârf.

Au fost proiectate şi realizate două torţe originale de plasmă CCP. Una dintre ele este operată la 275 W şi frecvenţa de 27.12 MHz, la un consum de Ar de 0.5 L min^{-1}. Cuplarea capacitivă a puterii se realizează în cazul acestei torţe prin intermediul unui electrod tubular de Mo legat la generatorul r.f. şi un electrod inelar din sârmă de Cu legat la masă. Distanţa optimă între electrozi este de 5 mm. Cealaltă torţă este de fapt o microtorţă cu o construcţie mai simplă, cu posibilitatea de operare la puteri de sub 50 W, care elimină necesitatea răcirii cu apă. Cuplarea capacitivă este obţinută printr-un electrod vârf de Mo cu diametrul de 1 mm. Proba este introdusă în plasmă în acest caz prin intermediul a patru orificii cu diametrul de 0. 75 mm, realizate în jurul electrodului vârf într-o piesă de Mo. Plasma se dezvoltă în cazul microtorţei într-un tub de cuarţ optic cu diametrul de 5 mm. Dezvoltarea plasmei în tubul de cuarţ elimină difuzia aerului în plasmă, condiţie necesară obţinerii unei sensibilităţi ridicate în fluorescenţă.

Sistemul de introducere a probei proiectat şi realizat este unul clasic cu micronebulizator şi unul neconvenţional cu derivatizare la hidrură sau vapori reci. Sistemul clasic a fost realizat cu un micronebulizator Perkin-Elmer, care funcţionează la debit scăzut de gaz (sub 0.5 L min^{-1}). Utilizarea unei camere de nebulizare ciclonică cu volumul de 20 cm^3 asigură o eficienţă de nebulizare de 8 %. Sistemul neconvenţional a fost proiectat şi realizat pe baza unui generator continuu de hidrură şi vapori reci HGX200, achiziţionat în acest scop de la firma CETAC, USA. Avantahul generatorului respectiv este utilizarea unei membrane din teflon în camera de separare gaz/lichid, care asigură eliminarea picăturilor de lichid cu un randament de 100 % şi reducerea zgomotului semnalului de fluorescenţă generat de plasmă. Generatorul utilizează două fluxuri de Ar controlate manual prin intermediul unor rotametre. Consumul total de Ar de sub 1 L min^{-1} asigură interfaţarea uşoară între generatorul de hidruri sau vapori reci şi torţa cu plasmă. Generatorul achiziţionat are părţile confecţionate din materiale rezistente la soluţii acide sau bazice, ceea ce elimină posibilitatea de contaminare a probei.

Subansamblul sistemului de excitare proiectat şi realizat conţine surse neconvenţionale bazate pe lămpi cu descărcare fără electrozi EDL pentru domeniul ultraviolet al spectrului şi diode laser pentru domeniul vizibil al spectrului. Sistemul optic este unul versatil, care permite obţinerea atât a unui fascicul focalizat cât şi a unuia colimat asupra plasmei. Această versatilitate este asigurată de distanţa variabilă între lentilă şi lampă. Sistemul optic cu EDL a fost realizat pe baza unor lămpi achiziţionate de la firma Perkin-Elmer pentru As, Cd, Hg, Pb şi Zn, precum şi a unei surse de radiofrecvenţă pentru alimentarea lămpilor. Lămpile EDL pot fi operate la curenţi ridicaţi în regim continuu, avantaj major faţă de lămpile cu catod cavitar HCL. Sistemul optic de excitare cu diode a fost realizat în urma achiziţionării a patru diode laser cu lungimi de undă în intervalul 670-840 nm. Reglarea lungimii de undă a radiaţiei primare de excitare se realizează prin controlul temperaturii şi curentului de operare a diodelor. Pentru aceasta, diodele sunt echipate cu sisteme electronice adecvate acestui control. Diodele laser sau lămpile EDL sunt montate pe un dispozitiv de deplasare X-Y-Z cu reglare fină prin intermediul unor şuruburi micrometrice. În acest fel poate fi obţinută zona optimă de excitare în plasmă atât pe direcţie verticală cât şi radială.

Sistemul de detecție proiectat şi realizat este unul dispersiv, respectiv nedispersiv. Sistemul dispersiv a fost realizat pe baza unor microspectrometre Ocean Optics model HR4000 echipate cu detectoare cu sarcină cuplată CCD. Un microspectrometru, care acoperă domeniul ultraviolet al spectrului 200-420 nm, asigură detecția semnalului de fluorescență în acest domeniu spectral, când se utilizează ca surse primare de excitare lămpile EDL. Celălalt microspectrometru cu domeniu spectral mai larg, între 200 – 1100 nm, este utilizat pentru detecția fluorescenței în domeniul vizibil a elementelor alcaline, când se utilizează ca surse primare diodele laser. Compactitatea şi dimensiunile mici ale acestor surse asigură realizarea unui sistem de excitare multicanal prin montarea mai multor diode în jurul plasmei. Colectarea semnalului de fluorescență pentru sistemele dispersive se realizează cu o fibră optică cu diametrul de 200 m transparentă în domeniul UV. Fibra optică este montată pe un dispozitiv de poziționare micrometric X-Y-Z. Sistemul de detecție nedispersiv standard utilizat în fluorescență a fost proiectat şi realizat pe baza unor filtre de interferență, care acoperă domeniul spectral în UV (190 – 260 nm), unde prezintă fluorescență atomică As, Cd, Hg şi Zn. Pentru aceasta, s-au folosit patru filtre de interferență, iar detecția a fost realizată cu un fotomultiplicator solar-blind.

Rezultatele au fost diseminate după cum urmează:

a. un articol accepat spre publicare în Talanta, revistă ISI cu coeficient de impact 3.37
b. două prezentări poster la The 35Th International Conference of Slovak Society of Chemical Eng. Tatranske Matliare, Slovakia, 26-30 mai, 2008 publicate în volumul conferinței indexate în baze de date
c. prezentare poster la ESTROM International Conference Environmental Research and Mitigation of Water Pollution in Romania and in the Lower Danube Region, 3-5 Sept. Bucuresti
d. două prezentări poster la a XXX a Conferință Națională de Chimie, 8-10 oct. 2008, Calimăneşti-Căciulata, România

Toate obiectivele etapei 2/2008 privind proiectarea şi realizarea subansamblelor sistemului experimental/funcțional CCP-AFS au fost realizate integral. Rezultatele prezentei etape sunt 2 modele experimentale originale de torțe CCP pentru care se vor depune cereri pentru Brevete de invenție, un subansamblu pentru sistemul de excitare cu lămpi EDL şi unul cu diode laser multicanal, un subansamblu de detecție a semnalului cu un microspectrometru OceanOptics echipat cu detectori CCD şi un subansamblu cu elemente nedispersive (filtre de interferență) şi fotomultiplicator solar-blind, un subansamblu pentru sistemul de introducere probe lichide cu micronebulizator şi unul cu derivatizare la hidrură, cu un generator continuu HGX 200. O altă realizare importantă a acestei etape este generatorul de radiofrecvență miniaturizat, care funcționează la puteri de sub 50 W şi frecvența de 13.56 MHz. Soluțiile de proiectare şi constructive utilizate la realizarea generatorului sunt originale.

Ca indici de realizare a obiectivelor specifice menționăm 5 prezentări poster şi o lucrare publicată în revistă cotată ISI.