

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236621**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425526**

(22) Data zgłoszenia: **14.05.2018**

(51) Int.Cl.

**H01J 49/00 (2006.01)**

**H01J 49/26 (2006.01)**

**H05H 1/00 (2006.01)**

**H05H 1/24 (2006.01)**

**H05H 1/26 (2006.01)**

**H05H 1/44 (2006.01)**

**G01N 21/73 (2006.01)**

(54) **Plazmowe źródło jonizacji pod ciśnieniem atmosferycznym przeznaczone do spektrometrów masowych oraz sposób generowania plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym, dla celów badania spektrometrem masowym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**18.11.2019 BUP 24/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**08.02.2021 WUP 03/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PRZEMYSŁAW MIELCZAREK, Wieliczka, PL  
MAREK SMOLUCH, Kraków, PL  
JERZY SILBERRING, Kraków, PL  
EDWARD RESZKE, Wrocław, PL  
GRZEGORZ SCHROEDER, Kostrzyn, PL**

**PL 236621 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest plazmowe źródło jonizacji pod ciśnieniem atmosferycznym przeznaczone do spektrometrów masowych. Przedmiotem wynalazku jest również sposób generowania plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym, dla celów badania spektrometrem masowym.

W ostatnim okresie plazmowe źródła jonów do spektrometrów masowych działające pod ciśnieniem atmosferycznym są coraz częściej stosowane, ze względu na prostotę obsługi, krótki czas analiz i brak wysokiej próżni, co umożliwia bezpośrednią i szybką analizę różnych substancji jak np. narkotyki, pestycydy, itp. Urządzenia te są wykorzystywane poprzez bezpośrednie oddziaływanie na próbkę analityczną zawieszoną w postaci rozpylonego aerozolu lub ekstrahowaną z powierzchni nośnika (płytką dielektryczną, tkanina, papier czy inne).

Znane jest z, artykułu naukowego „*Ultrasensitive ambient mass spectrometric analysis with a pin-to-capillary flowing atmospheric-pressure afterglow source*” autorstwa Shelley JT, Wiley JS, Hieftje GM opublikowanego w *Anal Chem.* 2011 Jul 15; 83(14): 5741–8, plazmowe źródło jonizacji polegające na zastosowaniu pojedynczego palnika w postaci krótkiego zamkniętego ceramicznego cylindra wyposażonego, w umieszczonej na zewnętrznej stronie rurkę kapilarną stanowiącą anodę i oraz posiadającego wewnątrz współosiowo usytuowaną elektrodę prętową stanowiącą katodę. Wyładowanie elektryczne, które zachodzi w helu, azocie, w jonach hydroniowych jako gazach roboczych jest wydmuchiwane przez otwór w rurce anody, zaś powstający jet poświaty kierowany jest na próbkę analityczną. Zasięg jetu wynosi ok. 10 mm, co jest okupione znacznymi stratami w bloku anodowym, który wymaga chłodzenia.

Znane jest z artykułu naukowego pt.: „*Direct analysis of methcathinone from crude reaction mixture by flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry*”. Opublikowanego w *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2012 Jul 15; 26(13): 1577–80, plazmowe źródło jonizacji w którym wyładowanie w helu zachodzi wewnątrz pojedynczej rurki kwarcowej, której jeden koniec stanowi pierścień metalowy konstrukcyjnie połączony z elektryczną masą obudowy i stanowiący katodę zaś anoda ma postać pręta ze stali nierdzewnej umieszczonego współosiowo wewnątrz rurki kwarcowej przy drugim jej końcu i jest połączona z dodatnim biegunem źródła wysokiego napięcia. Przepływ gazu od anody do katody powoduje pojawienie się jetu poświaty od strony katody, którego zasięg nie przekracza 2 mm.

Znane dotychczas rozwiązania jonizacji próbek metodami zimnej plazmy (w tym źródła FAPA – ang. Flowing Atmospheric Pressure Afterglow) wykorzystują tylko jeden palnik w celu uzyskania strumienia plazmy. Zwykle wyładowanie w gazie rozwinięte jest pomiędzy anodą a katodą zaś wykorzystywana, jest tylko znikoma część plazmy wydostającej się z przestrzeni wyładowczej w kierunku przepływu gazu nośnego, gdyż przy ciśnieniu atmosferycznym poświata powstająca wzdłuż kierunku przepływu ma bardzo mały zasięg 1–2 mm. Wytworzenia płomienia o większych rozmiarach wymaga, zarówno większych ilości energii jak i aparatury chłodzącej.

Znane jest z amerykańskiego opisu patentowego US 4009413 A „*Plasma jet device and method of operating same*”, plazmowe źródło jonizacji przeznaczone do spektrometrów emisyjnych wykorzystujące, dwa jednoelektrodowe palniki plazmowe (jeden wyposażony w anodę, drugi w katodę), położone skośnie względem siebie, tak że proste wyznaczone przez kierunki przepływu gazu roboczego przecinają się pod kątem ostrym. Palniki generują przecinające się pod kątem ostrym strumienie plazmy tworzące łuk elektryczny, w ten sposób że strumienie gazu roboczego przepływają przez dwa ceramiczne kołnierze, z których jeden zawiera anodę, drugi katodę. Przecinające się strumienie są jonizowane przez pole elektryczne wytworzone przez elektrody, oraz łączą się w miejscu przecięcia tworząc trzeci strumień skierowany na zewnątrz w stosunku do palników. Tego rodzaju konfiguracja oferuje możliwość wytworzenia plazmy o stosunkowo dużej objętości, co czyni łatwiejszym podawanie materiału, do tak określonego źródła jonizacji. Patent wskazuje, spód punktu przecięcia się strumieni plazmy jako najlepsze miejsce dla podawania materiału, oraz umiejscawia urządzenie do rozpylania materiału badawczego pomiędzy kołnierzami palników. Rozwiązanie powyższe dotyczy spektroskopii emisyjnej i wykorzystuje elementy (elektrody, kołnierze) o dużych gabarytach wytwarzające plazmę o temperaturze od 4500 do 7500 stopni Kelvina, wymagające chłodzenia. Plazma o tej temperaturze wykorzystywana jest do wzbudzenia atomów materiału, co skutkuje emitowaniem przez nie promieniowania elektromagnetycznego, którego pomiar służy ustaleniu składu chemicznego materiału.

Istotą plazmowego źródła jonizacji pod ciśnieniem atmosferycznym przeznaczonego do spektrometrów masowych, składającego się z pary palników plazmowych stanowiących tuleje, umocowanych na konstrukcji nośnej i połączonych przewodami z rezerwuarem gazu roboczego, gdzie każda z tulei posiada umieszczonej wewnątrz pojedynczą elektrodę podłączoną do źródła napięcia, przy czym wyloty

palników położone są w bliskiej względem siebie odległości, w taki sposób, że umożliwiają przepływ gazu roboczego zbieżny do punktu w pobliżu wylotów obydwu palników, oraz wytworzenie, w wyniku działania wysokiego napięcia przyłożonego pomiędzy tymi elektrodami, wyładowania plazmowego, jest to, że tuleje stanowią kapilarne rurki dielektryczne których wyloty położone są w względem siebie w odległości od 1 do 3 centymetrów. Kąt nachylenia tulei jest regulowany mechanicznie przy pomocy elementu regulującego.

Korzystnie każdy z dwóch palników posiada rurkę dielektryczną umieszczoną w korpusie dielektrycznym, w którym znajdują się: część rurki dielektrycznej. Rurka ta zawiera elektrodę, połączoną przy pomocy elektrycznego przyłącza elektrody, oraz złącza żyły przewodzącej środkowej z żyłą środkową przewodzącą kabla posiadającego izolację. W korpusie umieszczone są trzy śruby mocujące w ten sposób, że pierwsza śruba mocuje w korpusie kabel wraz z żyłą, druga śruba mocuje złącze żyły środkowej wraz z przyłączem elektrody, a trzecia śruba mocuje rurkę dielektryczną, wraz z elektrodą. Korpus posiada również przewód stanowiący przyłącze gazu roboczego, dochodzący do kanału w korpusie w miejscu gdzie przechodzi przez niego przyłącze. Część kabla i część rurki dielektrycznej wychodzą poza korpus. Korpus na spodzie posiada element regulujący umieszczony na podłożu umożliwiającą mechaniczną regulację kąta wzajemnego nachylenia palników, zasilanych za pomocą okablowania zasilającego oraz połączonych z przewodami doprowadzającymi gaz.

Istotą sposobu generowania plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym, dla celów badania spektrometrem masowym polegającego na tym, że używa się dwóch palników plazmowych z przepływem gazu plazmotwórczego, z których każdy posiada jedną elektrodę, których odległość pomiędzy wylotami jest dostatecznie mała, aby następowało inicjowanie się wyładowania elektrycznego, jest to, że przez palniki, mające postać kapilarnych rurek dielektrycznych z możliwością regulacji ich wzajemnego położenia, których wyloty położone są w względem siebie w odległości od 1 do 3 centymetrów, tłoczy się gaz roboczy, generując jednocześnie napięcie pomiędzy elektrodami. Natężenie prądu elektrodowego wynosi od 2.5 mA do 100 mA zaś moc zawiera się w zakresie od 1 do 10 watów. Za pomocą powyższej czynności wywołuje się jonizację gazu i wytwarza zimną plazmę o temperaturze 700–800 stopni Celsjusza pomiędzy palnikami.

Korzystnie prąd zasilający elektrody jest prądem stałym a pierwsza elektroda pierwszego palnika stanowi anodę, a druga elektroda drugiego palnika stanowi katodę. Opcjonalnie prąd zasilający elektrody jest prądem zmiennym. Opcjonalnie przez każdy z palników przepływa inny gaz roboczy.

Powyższe rozwiązanie umożliwia wytworzenie niskotemperaturowej (maximum 700–800 stopni Celsjusza) w postaci podłużnej, nici lub, korzystnie, w formie odwróconej litery V, w zależności od kąta ustawienia palników względem siebie. Kształt odwróconej litery V umożliwia próbcę dostęp do dużej objętości wydmuchiwanej przez palniki plazmy co ułatwia badanie.

Przedmiot wynalazku uwidocznił na rysunku na którym Fig. 1 przedstawia budowę pojedynczego palnika wraz z podłożem na którym on spoczywa, Fig. 2 budowę układu dwóch palników z regulowanym kątem wzajemnego nachylenia, natomiast Fig. 3 budowę układu dwóch palników z regulowanym kątem wzajemnego nachylenia wraz z przewodami dostarczającymi gaz i prąd.

Pojedynczy palnik (12), (13), w całości przedstawiony na Fig. 1, wraz z podłożem (10) oraz okablowaniem (14) i przewodami (15), posiada kwarcową rurkę dielektryczną 5 umieszczoną w korpusie dielektrycznym 8, w którym znajdują się kanały mieszczące część rurki dielektrycznej 5, zawierającej elektrodę 7, połączoną przy pomocy elektrycznego przyłącza elektrody 1C, oraz złącza żyły przewodzącej środkowej 1B z żyłą środkową przewodzącą 1A kabla 1 posiadającego izolację 1D. W korpusie 8 umieszczone są trzy śruby mocujące 2, 3, 4 w ten sposób, że śruba 2 mocuje w korpusie 8 kabel 1 wraz z żyłą 1A, śruba 3 mocuje złącze żyły środkowej 1B wraz z przyłączem elektrody 1C, a śruba 4 mocuje rurkę kwarcową 5, wraz z elektrodą 7. Korpus 8 posiada również kanał stanowiący przyłącze gazu roboczego 6, dochodzący do kanału w korpusie 8 w miejscu gdzie przechodzi przez niego przyłącze 1C. Część kabla 1 i część rurki 5 wychodzą poza korpus 8, który na spodzie posiada magnes mocujący 9 do stalowej blachy podłoża 10 umożliwiającą mechaniczną regulację kąta wzajemnego nachylenia palników. Dwa identyczne palniki 12, 13 przytwierdzone są do podłoża 10 w postaci płaskiej stalowej blachy za pomocą elementów regulujących w postaci magnesów 9 co umożliwia zmianę ich wzajemnej orientacji. Palniki łączą się z okablowaniem zasilającym 14 oraz z przewodami doprowadzającymi gaz 15. Wzajemne ustawienie palników 12, 13 pod kątem ostrym, wraz z przyłożeniem napięcia pomiędzy elektrodami 7 i przepuszczeniem przez palniki 12, 13 gazu roboczego, umożliwia wytworzenie plazmy 11 w kształcie odwróconej litery V. Urządzenie wykorzystuje prąd o natężeniu prądu anodowego 2.5 mA i mocy wyjściowej 5.5 W przy odległości między palnikami wynoszącej 2 cm.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Plazmowe źródło jonizacji pod ciśnieniem atmosferycznym przeznaczone do spektrometrów masowych, składające się z pary palników plazmowych stanowiących tuleje, umocowanych na konstrukcji nośnej i połączonych przewodami z rezerwuarem gazu roboczego, gdzie każda z tulei posiada umieszczoną wewnątrz pojedynczą elektrodę podłączoną do źródła napięcia, przy czym wyloty palników położone są w bliskiej względem siebie odległości, w taki sposób, że osie wzdlużne tulei są zbieżne do punktu w pobliżu wylotów obydwu palników, oraz wytworzenie, w wyniku działania wysokiego napięcia przyłożonego pomiędzy tymi elektrodami, wyładowania plazmowego, **znamiennie tym**, że tuleje stanowią kapilarne rurki dielektryczne (5) których wyloty położone są w względem siebie w odległości od 1 do 3 centymetrów, a ich kąt jest regulowany mechanicznie przy pomocy elementu regulującego (9).
2. Plazmowe źródło jonizacji według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że każdy z dwóch palników (12), (13) posiada rurkę dielektryczną (5) umieszczoną w korpusie dielektrycznym (8), w którym znajdują się kanały mieszczące część rurki dielektrycznej (5), zawierającej elektrodę (7), połączoną przy pomocy elektrycznego przyłącza elektrody (1C), oraz złącza żyły przewodzącej środkowej (1B) z żyłą środkową przewodzącą (1A) kabla (1) posiadającego izolację (1D), przy czym w korpusie (8) umieszczone są trzy śruby mocujące (2), (3), (4) w ten sposób, że śruba (2) mocuje w korpusie (8) kabel (1) wraz z żyłą (1A), śruba (3) mocuje złącze żyły środkowej (1B) wraz z przyłączem elektrody (1C), a śruba (4) mocuje rurkę dielektryczną (5), wraz z elektrodą (7), przy czym korpus (8) posiada również przewód stanowiący przyłącze gazu roboczego (6), dochodzący do kanału w korpusie (8) w miejscu gdzie przechodzi przez niego przyłącze (1C) natomiast część kabla (1) i część rurki dielektrycznej (5) wychodzą poza korpus (8), który na spodzie posiada element regulujący (9) umieszczony na podłożu (10) umożliwiającą mechaniczną regulację kąta wzajemnego nachylenia palników (12), (13), zasilanych z okablowania zasilającego (14) i posiadających przewody doprowadzające gaz (15).
3. Sposób generowania plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym, dla celów badania spektrometrem masowym polegający na tym, że używa się dwóch palników plazmowych z przepływem gazu plazmotwórczego, z których każdy posiada jedną elektrodę, których odległość pomiędzy wylotami jest dostatecznie mała, aby następowało inicjowanie się wyładowania elektrycznego, **znamiennie tym**, że przez palniki, mające postać kapilarnych rurek dielektrycznych z możliwością regulacji ich wzajemnego położenia, których wyloty położone są w względem siebie w odległości od 1 do 3 centymetrów, tłoczy się gaz roboczy, generując jednocześnie napięcie pomiędzy elektrodami, przy prądzie elektrodowym o wartości od 2.5 mA do 100 mA, o mocy w zakresie od 1 do 10 watów, przez co wywołuje się jonizację gazu i wytwarza zimną plazmę o temperaturze 700–800 stopni Celsjusza pomiędzy palnikami.
4. Sposób generowania plazmy według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że prąd zasilający elektrody jest prądem stałym a elektroda pierwszego palnika stanowi anodę, a elektroda drugiego palnika stanowi katodę.
5. Sposób generowania plazmy według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że prąd zasilający elektrody jest prądem zmiennym.
6. Sposób generowania plazmy według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że przez każdy z palników przepływa inny gaz roboczy.

Rysunki

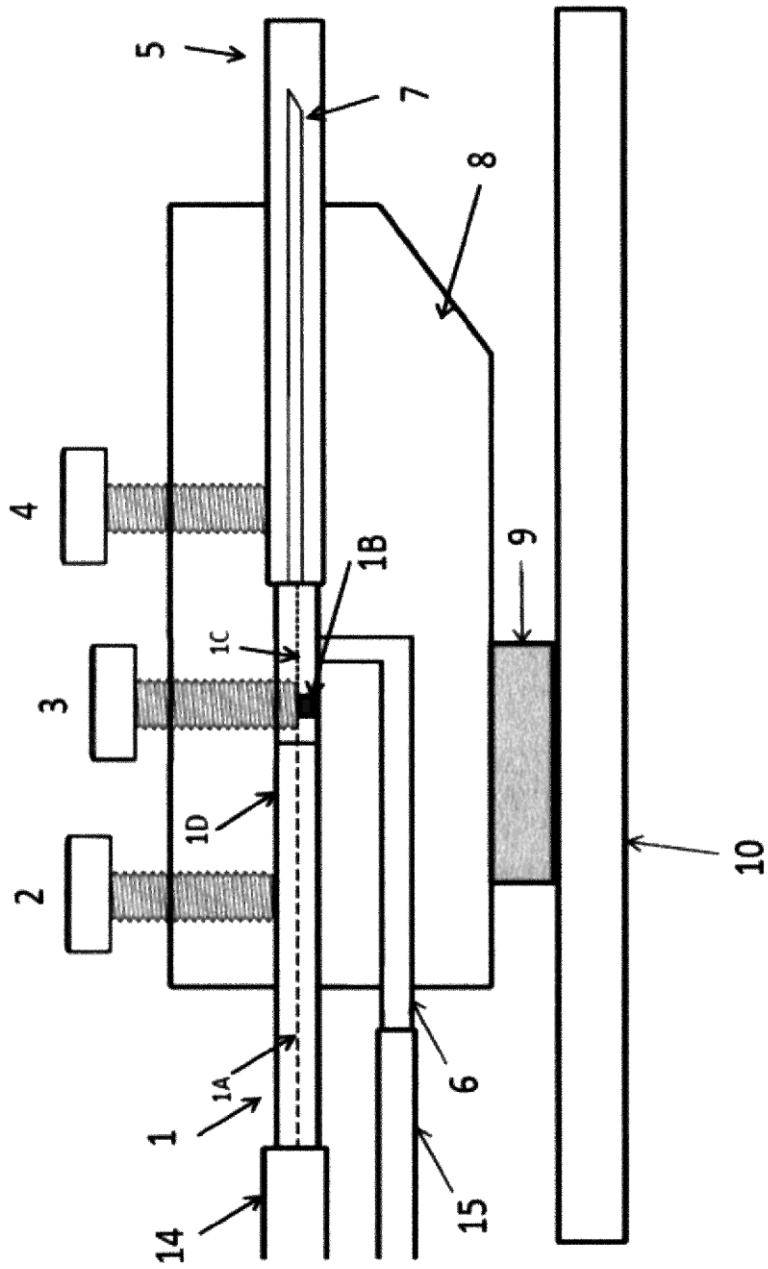


Fig.1

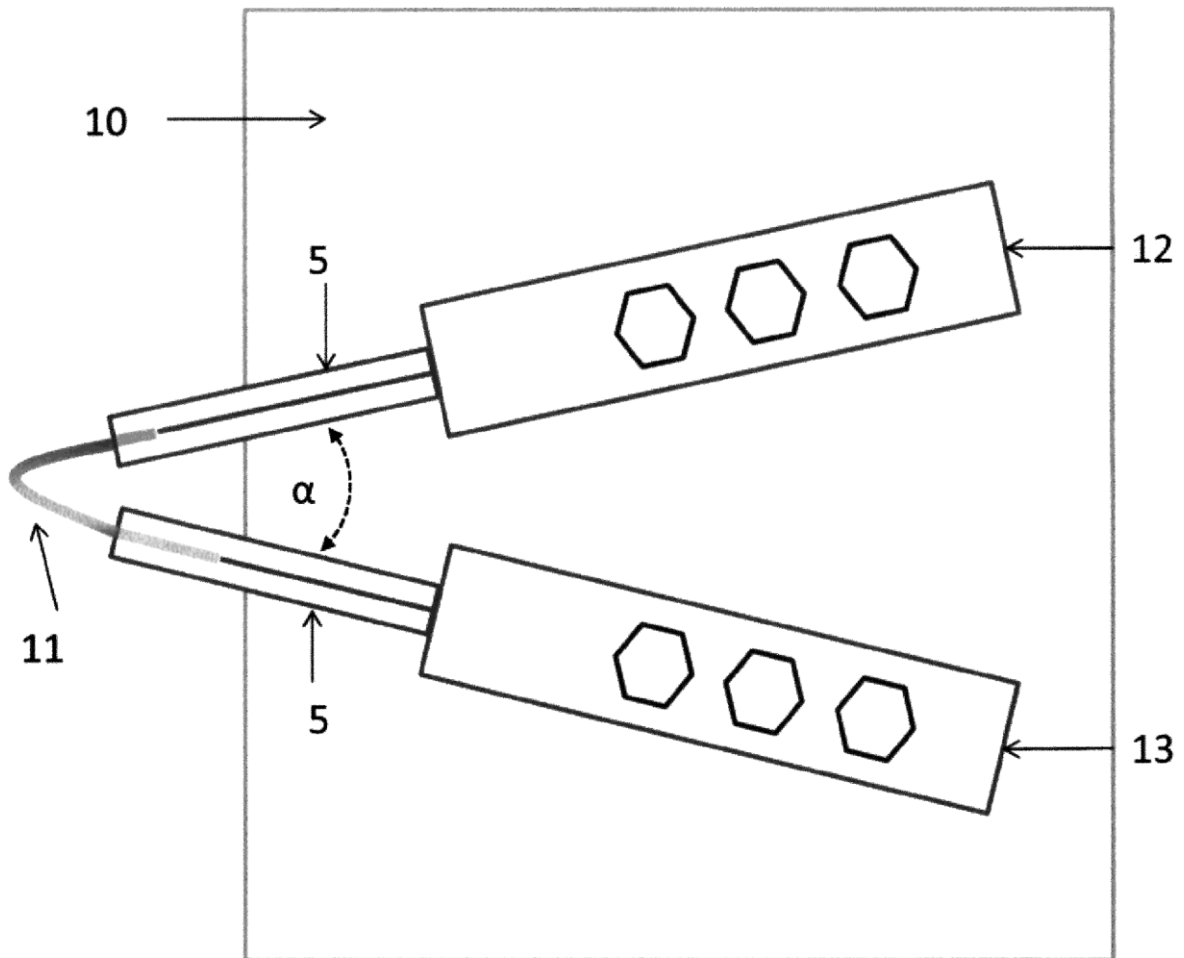


Fig.2

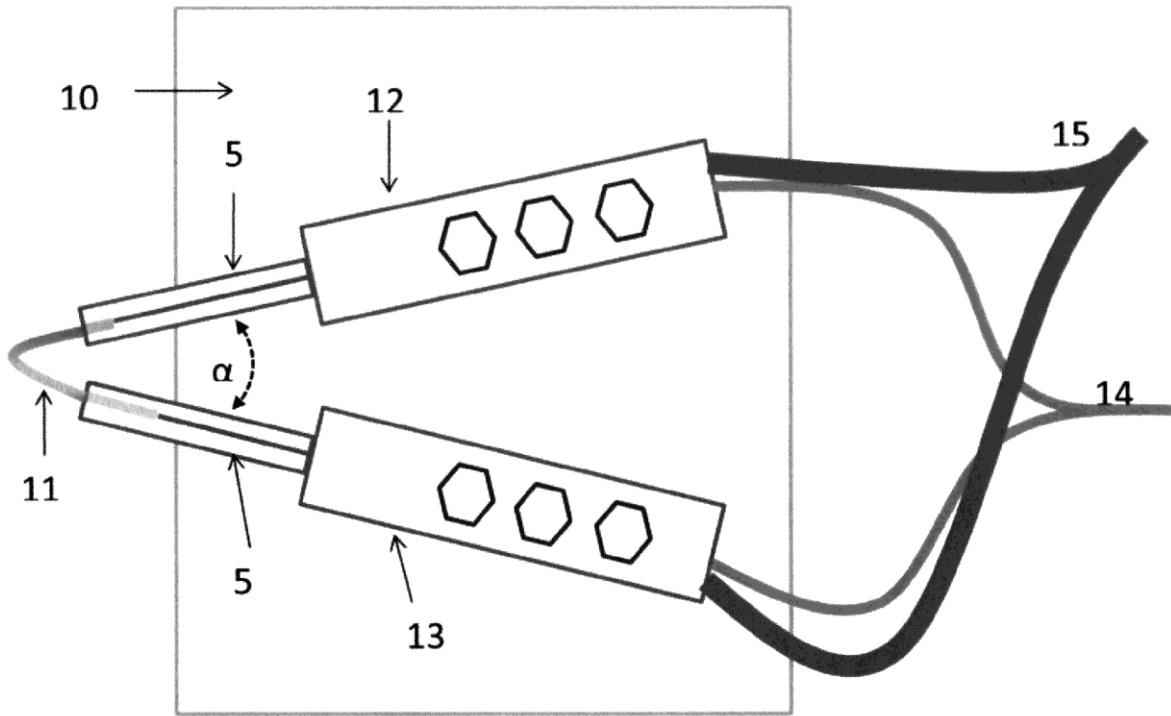


Fig. 3