



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 109 159**

② Número de solicitud: 9500810

⑤ Int. Cl.⁶: B01D 5/00

B05B 7/22

G01J 3/00

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **26.04.95**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.98**

Fecha de concesión: **09.06.98**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.08.98**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.08.98

⑰ Titular/es: **Universidad de Alicante
Ctra. San Vicente del Raspeig, s/n
03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, ES**

⑱ Inventor/es: **Hernandis Martínez, Vicente;
Canals Hernández, Antonio;
Mora Pastor, Juan y
Gras García, Luis**

⑳ Agente: **Ungría López, Javier**

⑳ Título: **Sistema de desolvatación por microondas para uso en espectrometría atómica.**

㉑ Resumen:

Sistema de desolvatación por microondas para uso en Espectrometría Atómica.

El sistema comprende: un nebulizador (1); una cavidad de microondas (2); una cámara de nebulización (3) situada en el interior de dicha cavidad de microondas; una conducción para el aerosol (4); y un sistema de eliminación del vapor del disolvente (5). El sistema tiene aplicación en las técnicas analíticas de Espectrometría Atómica.

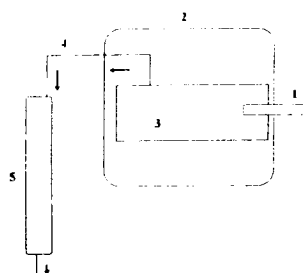


Figura 1.

ES 2 109 159 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Sistema de desolvatación por microondas para uso en espectrometría atómica.

Campo técnico de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo de las técnicas de análisis por Espectrometría Atómica, refiriéndose concretamente a un nuevo sistema para la eliminación del disolvente, que acompaña a las muestras, por radiación de microondas.

Estado de la técnica anterior a la invención

En Espectrometría Atómica, las muestras suelen presentarse en forma de disolución. Esta resulta la forma más conveniente de presentación de la muestra, ya que la especie a determinar (analito) se encuentra repartido homogéneamente. Una vez en disolución, las muestras son introducidas en una célula de atomización (llama o plasma) en forma de aerosol, el cual se genera mediante un nebulizador en el interior de una cámara de nebulización. La señal analítica obtenida en estas técnicas resulta fuertemente afectada por las características del aerosol generado en la etapa de nebulización. Cuanto más fino sea este aerosol, mayor será la velocidad de aporte de analito a la célula de atomización (W_{tot}) y, por tanto, mayor será la señal analítica y menores los límites de detección finalmente obtenidos.

En los últimos años, se está realizando un gran esfuerzo en el diseño y optimización de nuevos nebulizadores capaces de generar aerosoles más finos y asegurar, por tanto, mayores valores de W_{tot} . Sin embargo, un aumento en W_{tot} lleva siempre asociado un aumento en la velocidad de aporte de disolvente a la célula de atomización (S_{tot}). Dicho aumento en S_{tot} provoca, sobre todo en Espectrometría de plasma acoplado por inducción (ICP), un deterioro en las condiciones de excitación de la célula de atomización, lo cual conduce a respuestas analíticas muy inferiores a las esperadas en función únicamente de los valores de W_{tot} .

Para reducir la carga de disolvente en el plasma se utilizan los denominados sistemas de desolvatación. Estos sistemas suelen constar de dos etapas: (i) una primera de calefacción del aerosol. En esta etapa se produce la evaporación del disolvente que forma las gotas del aerosol, reduciendo el tamaño de las mismas y favoreciendo, por tanto, el transporte de analito a la célula de atomización; y (ii) una segunda de eliminación del vapor del disolvente generado en la etapa de calefacción. Dicha eliminación de disolvente se puede realizar mediante diversos sistemas: condensadores, membranas, etc.

Los sistemas de calefacción del aerosol utilizados hasta el momento, se pueden clasificar en dos grupos: (i) los que se basan en un mecanismo de conducción-convección; y (ii) los basados en un mecanismo de calefacción por radiación.

Los sistemas de calefacción más ampliamente utilizados son los que calientan el aerosol de forma indirecta mediante un mecanismo de conducción-convección. Estos sistemas utilizan una manta calefactora enrollada bien sobre la cámara de nebulización o bien sobre una conducción posterior. Estos sistemas presentan serios inconvenientes entre los que caben destacar: (i) pérdidas de analito

por retención sobre las paredes de la zona calefactada; y (ii) aumento de la inestabilidad de la señal a causa de la evaporación brusca de las gotas al colisionar con las paredes calientes de la conducción (Tarr, M.A., Zhu, G. and Browner, R.F. J. Anal. At. Spectrom, 7, 813 (1992)).

Los sistemas de calefacción del aerosol basados en el mecanismo de absorción de radiación utilizan bien IR (Patente n° WO 92/02282; Walder, A.J. Koller, D., Reed, N.M., Hutton, R.C. and Freeman, P.A. J. Anal At. Spectrom. 8, 1037, (1993)) o bien UV-VIS (Huang, B., Yang, i., Pei, A., Zeng, X. and Boumans, P.W.J.M. Spectrochim. Acta 46B, 407, (1991)). Estos sistemas son más efectivos que los anteriores, ya que el aerosol se calienta de forma directa. No obstante, también presentan una serie de problemas: (i) dado que las paredes de la conducción irradiada también se encuentran a una temperatura superior a la del aerosol, siguen existiendo, aunque en menor medida, los mismos problemas que se observan en los sistemas de calefacción basados únicamente en el mecanismo de conducción-convección; (ii) al igual que ocurre en los sistemas de calefacción convencionales, la eficacia de calefacción del aerosol disminuye al aumentar el caudal de líquido nebulizado; (iii) el tiempo necesario para la estabilización del sistema es alto; y (iv) el coste de estos equipos es elevado.

Descripción detallada de la invención

La presente invención, tal y como se indica en su enunciado, se refiere a un nuevo sistema de desolvatación para uso en Espectrometría Atómica.

El nuevo sistema de la invención se basa en la calefacción del aerosol por absorción de radiación de microondas. Debido a dicha fuente de calefacción es por lo que se ha dado en llamar al objeto de la presente invención "Sistema de desolvatación por Microondas (SDMW)".

El sistema de desolvatación de la presente invención, que se ilustra en la Figura 1, se caracteriza esencialmente porque comprende:

- (a) un nebulizador (1) que genera el aerosol;
- (b) una cavidad de microondas (2);
- (c) una cámara de nebulización (3) situada en el interior de dicha cavidad de microondas (2);
- (d) una conducción para el aerosol (4) para conducir la mezcla de aerosol caliente y vapor del disolvente;
- (e) un sistema de eliminación del vapor del disolvente (5) donde llega la mencionada mezcla de aerosol caliente y vapor.

El aerosol es generado por el nebulizador en el interior de la cámara de nebulización situada dentro de la cavidad de microondas. Al absorber la radiación, el aerosol se calienta y gran parte del disolvente que constituye las gotas se evapora. La mezcla de aerosol caliente y vapor es conducida hasta un sistema que permite la eliminación del vapor. A continuación, el aerosol resultante es introducido en la célula de atomización.

La invención que aquí se describe presenta las siguientes ventajas frente a los sistemas ya descritos:

1.- La calefacción se realiza mediante radiación de microondas, de manera que el calor utilizado para calentar el aerosol se genera en el seno de éste, y no proviene de una fuente externa, como es el caso del resto de los sistemas de desolvatación existentes. El aerosol se calienta de una forma más homogénea, generando, por tanto, menos inestabilidades en la evaporación, con respecto a los sistemas descritos hasta el momento.

2.- Las paredes de la conducción no se encuentran, necesariamente, a temperatura superior a la del aerosol, con lo cual se eliminan los inconvenientes de los sistemas de calefacción que utilizan, de uno u otro modo, el mecanismo de conducción-convección.

3.- Debido a la naturaleza de la radiación microondas, la calefacción es tanto más eficaz cuanto mayor es la masa líquida de aerosol presente en la zona irradiada. Este hecho permite aumentar las posibilidades analíticas del sistema de introducción de muestras líquidas, ya que reduce las limitaciones de flujo de disolución existentes en la actualidad.

4.- El tiempo de estabilización del sistema es bajo, comparado con los sistemas anteriormente citados.

5.- Es más económico que los sistemas de calefacción comerciales existentes en la actualidad.

Breve descripción de las figuras

Figura 1.- Representa un esquema del sistema de desolvatación por microondas de la presente invención. En esta figura, las referencias numéricas tienen los siguientes significados:

- 1.- Nebulizador
- 2.- Cavidad de microondas
- 3.- Cámara de nebulización
- 4.- Conducción para el aerosol
- 5.- Sistema de eliminación del vapor del disolvente.

Figura 2.- Representa un esquema de un modo ilustrativo de realización de la invención, en el que se aprecia el prototipo de un equipo que incorpora el sistema de desolvatación de la invención. En esta figura, las referencias numéricas tienen los siguientes significados:

- 1.- Disolución conteniendo el analito
- 2.- Gas de nebulización
- 3.- Nebulizador
- 4.- Bomba peristáltica
- 5.- Cavidad de microondas
- 6.- Cámara de nebulización de paso simple
- 7.- Sistema de eliminación del vapor del disolvente.

Figura 3.- Es una gráfica en la que se representa la variación de la intensidad relativa de emisión del Mn obtenida en IPC en función del caudal de gas de nebulización, para tres sistemas de calefacción diferentes. La gráfica está efectuada en las siguientes condiciones: [Mn]=1 mg/L. Nebulizador, Meinhard. Q1=2,4 mL/min. Temperatura de calefacción=130° C. Temperatura de condensación=1° C.

Modos de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante el siguiente ejemplo, el cual no pretende ser limitativo de su alcance.

Ejemplo

En el prototipo que se presenta (Figura 2), la cavidad de microondas (5) utilizada ha sido un horno doméstico (Balay Mod. Speed) funcionando en la posición de máxima potencia. La disolución que contiene el analito (1) y el gas de nebulización (2) han sido aportadas al nebulizador (3) (en este caso un nebulizador neumático concéntrico tipo Meinhard Mod. P/N AR35-0.7-C2 Glass Expansion Pty. Ltd) mediante una bomba peristáltica (4) (Gilson Minipuls 2) y un controlador de flujo másico (Tylan FC360), respectivamente. En este caso el nebulizador se ha situado en el interior de la cavidad de microondas, aunque podría situarse en el exterior de la misma en los casos en que éste pudiera verse afectado en su funcionamiento por la radiación (metales y materiales absorbentes de microondas). El aerosol se ha generado en el interior de una cámara de nebulización de paso simple (6), construida en Pyrex (3 cm de diámetro interno y 14 cm de longitud) y situada dentro de la cavidad de microondas en la posición de máxima irradiación (la situación ideal sería aquella en que toda la radiación de microondas se encontrara focalizada a lo largo de la cámara de nebulización). De este modo, el aerosol es irradiado desde el primer instante de su generación. Al absorber la radiación de microondas se produce la rotación de los dipolos y la migración de iones de las especies presentes en las gotas del aerosol, provocando la calefacción de las gotas y la consecuente evaporación del disolvente que las constituye. El aerosol caliente, abandona la cámara de nebulización y la cavidad de microondas a través de una conducción (tubo de silicona de 0,8 cm de diámetro interno) y es introducido a continuación en un sistema que elimina el vapor del disolvente generado en la etapa de calefacción (7). En este caso concreto, el sistema de eliminación de vapor del disolvente está compuesto por dos condensadores convencionales tipo Liebig de 33 cm de longitud colocados en serie. El primero de estos condensadores se encuentra termostatzado a una temperatura de 20°C y el segundo a una temperatura inferior a 1°C. No obstante, también es posible la utilización bien de membranas para la extracción del vapor del disolvente, o bien de un sistema de condensación termoeléctrico (tipo Peltier). El aerosol, una vez abandona la etapa de eliminación del disolvente, se introduce en la célula de atomización, en nuestro caso un plasma (Baird ICP2070), para su análisis espectral.

Comparando el prototipo de calefacción por microondas de la presente invención con un sis-

tema de calefacción convencional basado en el mecanismo de conducción-convección, se obtienen los resultados que aparecen en la Tabla 1, donde se muestran los valores de S_{tot} y W_{tot} obtenidos con cada uno de estos sistemas.

TABLA 1

Q_g (L/min)	Microondas		Convencional *	
	S_{tot} (mg/s)	W_{tot} (ng/s)	S_{tot} (mg/s)	W_{tot} (ng/s)
0.70	0.096	12.5	0.145	7.97
0.85	0.162	25.7	0.252	11.8
1.00	0.235	35.0	0.315	15.5
1.20	0.301	42.8	0.419	20.9

* Temperatura de calefacción = 130°C.

Q_g caudal de gas de nebulización

S_{tot} = velocidad de aporte de disolvente a la célula de atomización

W_{tot} = velocidad de aporte de analito a la célula de atomización.

Medidas realizadas a un caudal líquido de muestra (Q_1) de 2.4 mL/min.

Temperatura de condensación = 1° C.

Con el nuevo sistema de calefacción se obtie-

nen valores más bajos de S_{tot} y mayores valores de W_{tot} que con el sistema convencional. Estos datos demuestran la mayor eficacia del sistema de calefacción por absorción de radiación microondas frente al sistema convencional. Mediante absorción de radiación microondas, las gotas del aerosol se calientan y evaporan más eficazmente dando lugar a: (i) una mayor cantidad de disolvente en fase vapor, eliminable en la etapa de condensación; y (ii) una disminución en el tamaño medio de las gotas del aerosol, lo cual favorece el transporte de analito. El efecto combinado de ambos factores conduce a la obtención de señales analíticas más altas. En la Figura 3 se representa la variación de la intensidad relativa de emisión del Mn obtenida en ICP en función del caudal de gas de nebulización, para tres sistemas de calefacción diferentes; el convencional, un sistema de desolvatación comercial basado en la calefacción por radiación IR (MISTRAL, Fisons Ins.), y el nuevo sistema basado en la absorción de radiación microondas. En dicha figura se observa que con el nuevo sistema de calefacción por microondas se obtienen señales analíticas más altas que las obtenidas con el sistema convencional e incluso que con el sistema de calefacción por IR.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de desolvatación por microondas para uso en Espectrometría Atómica, **caracterizado** esencialmente porque comprende:

- (a) un nebulizador (1) que genera el aerosol;
- (b) una cavidad de microondas (2);
- (c) una cámara de nebulización (3) situada en

el interior de dicha cavidad de microondas (2);

- (d) una conducción para el aerosol (4) que conduce la mezcla de aerosol caliente y vapor del disolvente;
- (e) un sistema de eliminación del vapor del disolvente (5) donde llega la mencionada mezcla de aerosol caliente y vapor.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

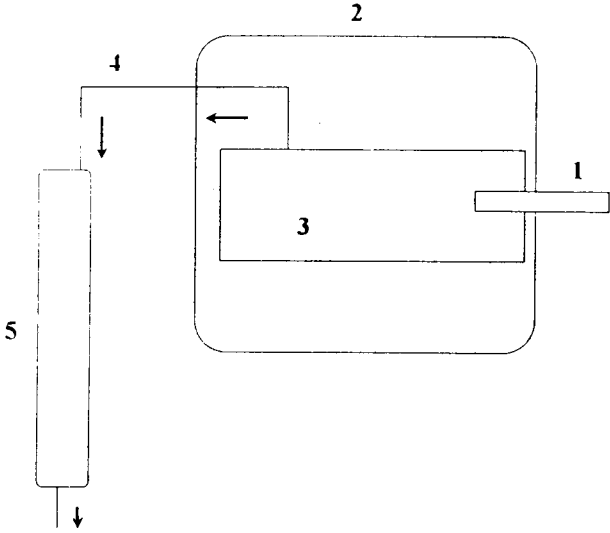


Figura 1.

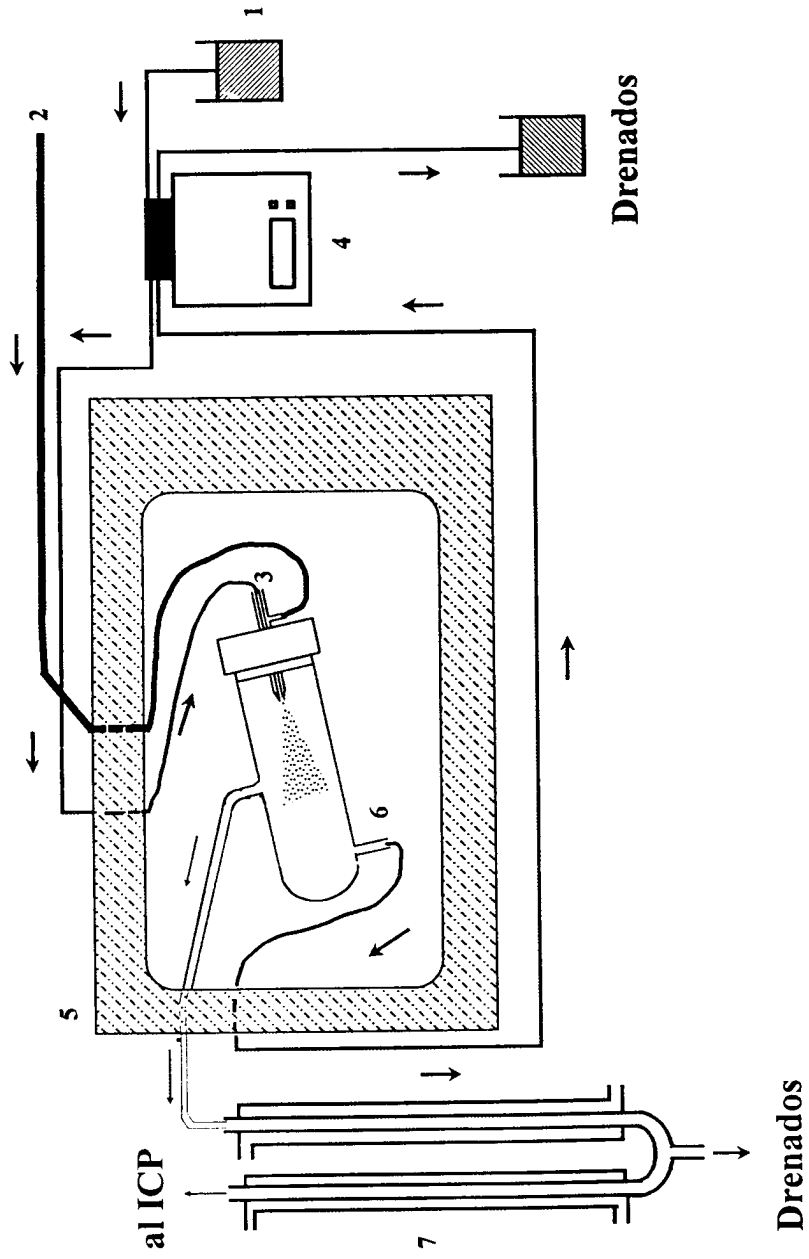


Figura 2.

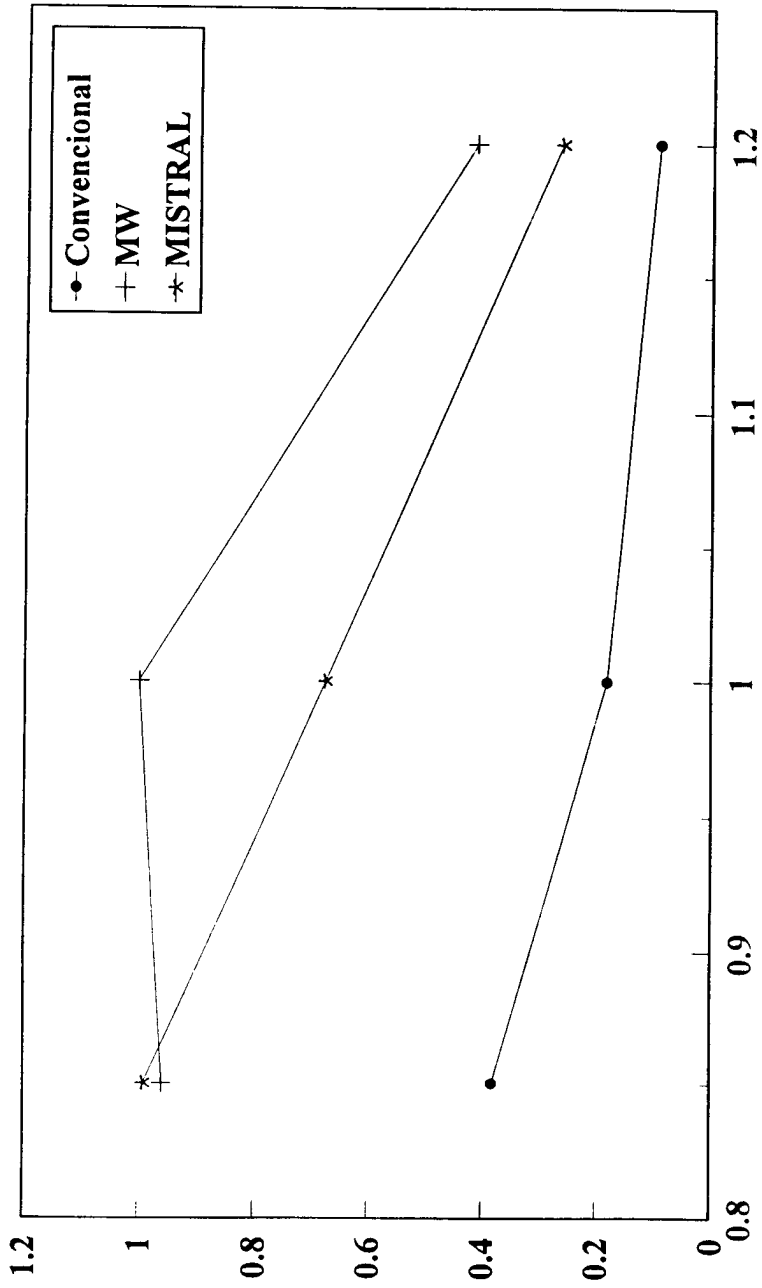


Figura 3.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① ES 2 109 159
② N.º solicitud: 9500810
③ Fecha de presentación de la solicitud: 26.04.95
④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁶: B01D 5/00, B05B 7/22, G01J 3/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO-9317320-A (FISONS PLC) 02.09.93 * Resumen; página 9, línea 5 - página 10, línea 20; página 12, líneas 21-26; figuras 1,7 *	1
X	WO-9202282-A (FISONS PLC) 20.02.92 * Todo el documento *	1
X	FR-2356927-A (HITACHI, LTD) 27.01.78 * Página 3, línea 18 - página 5, línea 13; figura 1 *	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
28.11.97

Examinador
O. González Peñalba

Página
1/1