

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11) Número de publicación: **2 125 831**

21) Número de solicitud: 9700591

51) Int. Cl.⁶: G01J 3/42

12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22) Fecha de presentación: **19.03.97**

43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.99**

43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **01.03.99**

71) Solicitante/s: **Universidad de Murcia**
Avda. Teniente Flomesta s/n.
Edif. Convalecencia, 3ª planta
30003 Murcia, ES

72) Inventor/es: **Hernández Córdoba, Manuel;**
López García, Ignacio Francisco y
Sánchez Merlos, Mateo

74) Agente: **Ungría López, Javier**

54) Título: **Sistema de dilución inteligente para medidas en espectrometría de absorción atómica en llama.**

57) Resumen:

Sistema de dilución inteligente para medidas en espectrometría de absorción atómica en llama. Permite la dilución inteligente de la muestra de un recipiente (10) en un amplio intervalo de concentraciones.

Para ello se utiliza una pieza en "T" (4), que permite compensar la diferencia entre la succión del nebulizador del espectrómetro y los diferentes caudales de muestra aportados por una bomba peristáltica (1), mediante la entrada de diluyente proveniente de un depósito (7). De esta forma el nebulizador está siempre alimentado con un caudal constante. Eligiendo adecuadamente el diámetro de los tubos flexibles empleados (11 y 12) y la velocidad de giro de la bomba utilizada (1) la dilución puede ser muy elevada. Mediante programas informáticos adecuados se modifica la velocidad de bombeo y se selecciona el tubo flexible (11 ó 12) de modo que la señal medida durante un número entero de períodos de una señal pulsada quede dentro de un intervalo de calibración.

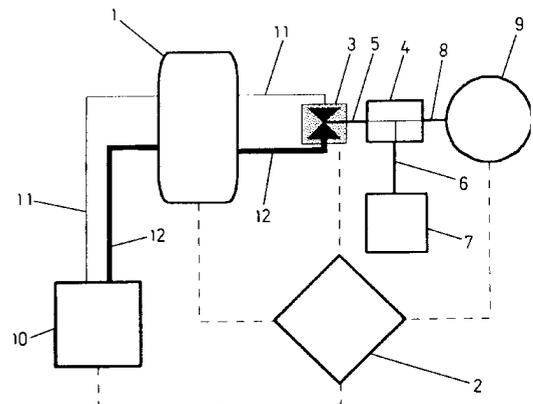


Figura 1

ES 2 125 831 A1

DESCRIPCION

Sistema de dilución inteligente para medidas en espectrometría de absorción atómica en llama.

Objeto de la invención

La presente invención, tal y como se expresa en el enunciado de esta memoria descriptiva, se refiere a un sistema de dilución inteligente para medidas en espectrometría de absorción en llama, cuya finalidad consiste en variar automáticamente y en un amplio margen la concentración de una muestra a analizar para lograr un valor utilizable que se encuentre dentro de una recta de calibrado; al objeto de que el correspondiente análisis sea sencillo, económico, rápido, cómodo y fiable, sin la necesidad de realizar manualmente varias diluciones de dicha muestra.

Antecedentes de la invención

Es conocida la espectrometría de absorción atómica en llama (flame atomic absorption spectrometry, FAAS), en la que la introducción de la muestra a analizar se lleva a cabo habitualmente mediante la succión provocada por el nebulizador del instrumento. Se trata de un método de análisis que no es absoluto, por lo que las medidas realizadas han de compararse con otras correspondientes a disoluciones de concentración conocida (recta de calibrado) determinadas en las mismas condiciones químicas e instrumentales.

Un inconveniente muy habitual en la práctica rutinaria de dicho método de análisis se encuentra en el estrecho intervalo de concentraciones de analito en donde se observa un comportamiento lineal entre la respuesta del detector y la concentración. Por ello resulta muy frecuente tener que realizar incluso varias diluciones de una misma muestra, de forma manual, hasta lograr un valor de señal que se encuentre dentro de la recta de calibrado.

La realización de dichas diluciones manualmente implica inconvenientes de incomodidad y lentitud en los trabajos en los que se emplea este tipo de espectrometría.

Descripción de la invención

Para lograr los objetivos y evitar los inconvenientes indicados en anteriores apartados, la invención consiste en un sistema de dilución inteligente para medidas en espectrometría de absorción atómica en llama, que posibilita que las muestras a analizar sean automática y convenientemente diluidas antes de su entrada en el espectrómetro; de manera que su concentración queda dentro del intervalo de concentración que corresponde a la respuesta lineal del instrumento, sin necesidad de intervención directa del operador que realiza la determinación. El sistema de la invención es automático e inteligente, ya que toma decisiones propias y actúa por sí mismo según el gobierno de un ordenador, con lo que resulta un sistema de gran utilidad práctica en los análisis rutinarios.

Dicho sistema requiere la siguiente instrumentación:

- Una bomba peristáltica de elevado número de rodillos (preferentemente diez como mínimo, aunque el sistema puede trabajar con un número menor de rodillos), con control

remoto de su velocidad de giro mediante la aplicación de un voltaje externo, y con la posibilidad de albergar al menos dos tubos flexibles.

- 5 - Una válvula de dos caminos de accionamiento electrónico que permita su control remoto para el intercambio de posiciones, por ejemplo mediante un pulso TTL.
- 10 - Una pieza en "T" de tres canales para la conexión de la salida de la referida válvula y de un recipiente con disolvente al capilar del nebulizador del espectrómetro o detector.
- 15 - Una tarjeta analógico-digital acoplada a un ordenador y que posibilita la toma de datos de señal del espectrómetro o detector, la aplicación del voltaje adecuado según las circunstancias a la aludida bomba peristáltica, el intercambio de las posiciones de la referida válvula y opcionalmente del gobierno de un auto-muestreador que permite la colocación automática de las muestras a analizar; y
- 20 - un software de control que gestiona el sistema y toma las decisiones.

Esta instrumentación se dispone en un montaje donde la muestra a analizar es llevada a la bomba peristáltica mediante dos tubos de distinto calibre, uno fino y otro grueso. La bomba lleva los dos caudales correspondientes a dichos tubos hacia la válvula con mayor o menor velocidad, según la tensión que se aplique en la bomba, y en la salida de la válvula se tiene el caudal correspondiente al tubo grueso o al tubo fino en función de la posición de la válvula (elegida por control remoto). Esta salida de la válvula conecta con uno de los tres canales de la pieza en "T". Otro canal de dicha pieza conecta con un recipiente que contiene un diluyente, y el tercer canal de la pieza en "T" se conecta al capilar del nebulizador del detector.

Además, un ordenador equipado con la tarjeta y el software mencionados anteriormente se conecta al detector, a la válvula y a la bomba cuando la colocación de muestras se vaya a realizar manualmente, añadiéndose la correspondiente conexión del ordenador al auto-muestreador cuando dicha colocación se vaya a realizar automáticamente.

El calibre del tubo grueso dependerá de la succión del detector empleado y deberá permitir la obtención de un caudal similar a la succión del nebulizador del detector cuando la bomba rota a (o cerca de) su velocidad máxima de giro.

Por otra parte, los canales correspondientes a los referidos tubos grueso y fino disponen de tubos de drenaje que opcionalmente pueden llevarse hacia el recipiente que contiene la muestra para determinar un mayor ahorro de dicha muestra en el análisis.

Con esta configuración, el funcionamiento del presente sistema consiste primeramente en la introducción de ciertos datos de partida que el software de control solicita. Dichos datos o parte de ellos pueden incluirse como fijos en el software

según las aplicaciones del sistema, ya que estos datos son constantes para un analito dado, un instrumento concreto y una determinada "geometría del sistema". En cualquier caso, los aludidos datos se refieren a:

- Voltaje a aplicar a la bomba. Normalmente se elige el punto central del intervalo de voltaje aplicable.
- Tiempo de espera entre cambios de potencial. Es el tiempo que debe esperar el sistema desde que se produce un cambio de caudal hasta que comienzan a tomarse lecturas. Es un tiempo necesario para conseguir una estabilización dinámica y normalmente 10 segundos es un valor adecuado.
- Señal máxima. Es el valor de señal hasta el que se observa un comportamiento lineal del detector con la concentración del analito. Este valor representa el punto superior de la recta de calibrado y se utiliza para determinar el final del análisis.
- Máxima velocidad de giro a la que se moverá la bomba al aplicar la tensión máxima prevista para dicha bomba. Este valor depende de la lectura de la pantalla de la bomba antes de establecer el correspondiente control remoto y generalmente se ajusta a la máxima velocidad de giro de la bomba.
- Frecuencia de muestreo. Es el número de lecturas de señal por segundo que se precisan para obtener los resultados. En la práctica, veinte muestras por segundo resulta un valor adecuado para cualquier velocidad de giro de la bomba.

Una vez que se han introducido estos cinco datos en el ordenador el sistema se dispone en la posición de preparado. En ella el sistema, empleando el tubo de bomba de menor diámetro, aplica el voltaje inicial, lo que se utiliza solamente para dos cosas:

- ajustar el cero del instrumento utilizando el mismo disolvente en la bomba peristáltica que el empleado para la compensación, y a continuación,
- comenzar a bombear la primera muestra hacia el espectrómetro.

Estando pues el sistema en este estado que se caracteriza por una señal de absorbancia (respuesta del detector) constante aportada por la primera muestra, se conmuta a una posición de trabajo. En esta posición se toman lecturas durante un tiempo de medida que coincida con un número entero (n) de períodos de la señal pulsada debida a los rodillos de la bomba peristáltica. Este es un punto esencial, necesario para que las lecturas de una disolución dada sean reproducibles. El valor de n es escogido por el propio sistema en función de la velocidad de giro (tanto mayor cuanto mayor es la velocidad de bombeo, esto es la velocidad de giro de la bomba).

El período τ de la señal pulsada viene dado por

$$\tau = \frac{60}{\omega \cdot z}$$

donde z es el número de rodillos, ω la velocidad de giro en revoluciones por minuto y 60 la conversión de minutos a segundos.

La velocidad de giro se calcula a partir del voltaje aplicado según:

$$\omega = \omega_{max} \cdot \frac{V}{V_{max}}$$

donde ω_{max} es la máxima velocidad de giro indicada en los parámetros iniciales, V_{max} es el voltaje correspondiente a dicha ω_{max} y V es el voltaje aplicado en ese momento. Ha de notarse que el valor de V debe siempre corresponder a un peldaño de los existentes en el margen de voltaje de trabajo, ya que la velocidad de giro de las bombas peristálticas habituales no puede variarse de forma continua sino en forma discreta empleando peldaños de voltaje dentro del intervalo de trabajo.

El valor del parámetro n se toma como la parte entera de la velocidad de giro de la bomba expresada en revoluciones por minuto más uno. Para aclarar este punto esencial: si consideramos que ($\omega = 3$ rpm, periodo para una bomba de diez rodillos es dos segundos. En consecuencia el ordenador deberá tomar lecturas durante $(3 + 1) \cdot 2 = 8$ segundos. Si ω fuese 3,2 rpm. el periodo sería $6/3,2$ segundos y el ordenador debe adquirir medidas durante $(3 + 1) \cdot (6/3,2) = 7,5$ segundos. Hay que resaltar que el tiempo de muestreo, esto es el tiempo durante el ordenador toma datos tiene que ser siempre un múltiplo entero del periodo. La adición de la unidad en la forma explicada previene que el sistema se detenga en el caso de que la velocidad de giro de la bomba sea inferior a una rpm.

Transcurrido el tiempo de medida la señal es promediada y se compara este valor (s) con el valor máximo de señal de forma que si

$$0,8 \cdot \frac{S_{max}}{2} \leq s \leq 1,2 \cdot \frac{S_{max}}{2}$$

esto es, el valor de absorbancia está comprendido entre el 40 y el 60 % del intervalo lineal de respuesta del espectrómetro para el elemento que está siendo analizado, el proceso ha terminado y se presenta el valor de señal y la velocidad de giro a la que se obtiene (si el sistema está previamente calibrado, el software puede presentar el resultado final expresado en partes por millón u otras unidades de concentración que se hayan utilizado en la calibración). Por el contrario, es posible que el valor de señal quede fuera de este intervalo tanto por arriba (disolución demasiado concentrada) como por abajo (disolución demasiado diluida). En el primer caso ha de diluirse la muestra, mientras que en el segundo ha de concentrarse. Para lograr estos efectos el sistema aumenta el caudal (concentra) o lo disminuye (diluye la disolución) empleando un nuevo voltaje, V' , que será

$$V' = V \cdot \frac{S_{max}}{2 \cdot s}$$

El nuevo voltaje calculado se ajusta al peldaño más próximo de voltaje de entre los disponibles

procede como se indicó en el apartado “Descripción de la Invención”. Se ha previsto reescribir el software en un entorno Windows para un posible lanzamiento comercial.

- Un recipiente 10 donde se coloca la muestra a analizar y que también puede ser un automuestreador para mayor automatismo del sistema, en cuyo caso es gobernado por el ordenador 2.
- Tubos flexibles, fino 11 y grueso 12, cuyos caudales son regulados por la bomba 1, desde el recipiente 10 de la muestra hasta la válvula 3. En este ejemplo se ha empleado un tubo fino 11 con un diámetro interno de 0,25 mm. y un tubo grueso 12 de 1,75 mm. de diámetro interno.

Con esta configuración, para realizar el correspondiente análisis se procede como se indicó en el apartado “Descripción de la Invención”, es decir, primeramente se introducen los datos solicitados por el software de control:

- a) 2,5 voltios para el dato de voltaje inicial, por ser el valor medio de los cinco voltios aplicables.
- b) 10 segundos para el dato de tiempo de espera o estabilización dinámica de caudales.
- c) valor de señal hasta el que se observa un comportamiento lineal del detector 9 con la concentración del analito, es decir, punto superior de la recta de calibrado para el dato de señal máxima.
- d) 47,9 revoluciones por minuto para el dato de máxima velocidad, ya que dicho valor es la velocidad de giro que se ha medido en la bomba 1 al aplicar la tensión máxima de 5 voltios.
- e) 20 muestras por segundo para el dato de frecuencia de muestreo.

Tras la introducción del último de estos cinco datos el sistema pasa a “preparado” y se ajusta el 0 del instrumento, con disolvente, para seguidamente comenzar a bombear la muestra del recipiente 10 hacia el detector 9; pasando a continuación a la posición de “trabajo” en la que se toman lectura durante un tiempo de medida igual

a n períodos de la señal pulsada debida a los rodillos de la bomba 1. El valor de n elegido es directamente proporcional a la velocidad de bombeo; mientras que el valor del período de la señal pulsada depende de la velocidad de giro de la bomba 1, que a su vez depende del voltaje aplicado, y del número de rodillos de dicha bomba 1.

Dichas lecturas son promediadas obteniéndose un valor de señal y la velocidad de giro correspondiente. Si dicho valor se encuentra entre el 40 y el 60% del dato de señal máxima referido en el anterior apartado c) la concentración de analito se considera correcta, el proceso se da por concluido y se presentan en la pantalla del ordenador 2 dichos valor de señal y velocidad correspondiente o bien la concentración expresada en las unidades utilizadas en la calibración.

Si la señal obtenida supera el 60% de la aludida señal máxima quiere decir que la concentración del analito es excesiva, mientras que una señal por debajo del 40% de la señal máxima se interpreta como una concentración escasa de analito. En ambos casos hay que variar el caudal, disminuyéndolo cuando la concentración de analito es excesiva y aumentándolo cuando es escasa, lo cual implica disminuir o aumentar respectivamente el voltaje aplicado a la bomba 1. El nuevo voltaje que se aplica equivale siempre al voltaje aplicado con anterioridad multiplicado por la referida señal máxima y dividido por el doble de la señal obtenida anteriormente, de manera que el nuevo voltaje será mayor o menor que el anterior en función de que la señal obtenida sea menor o mayor respectivamente que la mitad de la señal máxima.

Este proceso se repite hasta que se logra dejar la señal en el referido intervalo entre el 40 y el 60% de la señal máxima, siendo necesario como máximo tres iteraciones.

Puede ocurrir que el valor del nuevo voltaje a aplicar supere el valor del voltaje máximo aplicable, en cuyo caso el sistema pasa a utilizar el tubo grueso 12 en vez del tubo fino 11 mediante un pulso aplicado a la válvula 3 y empezando con el voltaje inicial medio en esta nueva situación, repitiéndose seguidamente el aludido proceso de iteración. Si aun así se requiriese mayor tensión de la aplicable, el proceso se da por acabado mostrando en pantalla el valor de señal correspondiente a la tensión máxima aplicable empleando el tubo grueso 12 o bien la concentración expresada en las unidades utilizadas en la calibración.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de dilución inteligente para medidas de espectrometría de absorción atómica en llama, que facilita la automatización de medidas en dicho tipo de espectrometría, evitando la habitual necesidad de realizar manualmente numerosas diluciones de la muestra a analizar; **caracterizado** porque cuenta con medios de propulsión regulable que llevan, en mayor o menor medida según un procedimiento, la muestra a analizar hacia una pieza en "T" (4) de tres canales en la que se diluye dicha muestra con un disolvente proveniente de un depósito (7) conectado a la pieza en "T" (4), aplicándose la mezcla de muestra y disolvente obtenida mediante la salida de dicha pieza en "T" (4) al capilar (8) del nebulizador del correspondiente espectrómetro o detector (9); encontrándose conectado este detector (9) a medios informáticos (2) que regulan los referidos medios de propulsión, aumentando o disminuyendo el caudal de la muestra hacia la pieza en "T", en función de las lecturas efectuadas en dicho detector y en función de programas y parámetros previos correspondientes con el referido procedimiento.

2. Sistema de dilución inteligente para medidas de espectrometría de absorción atómica en llama, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dichos medios de propulsión regulable consisten en una bomba peristáltica (1) de varios rodillos y control remoto de velocidad, determinando dicha velocidad el caudal desde un recipiente (10) que contiene la muestra a analizar hasta una válvula (3) a través de una o más conducciones (11 y 12); presentando dicha válvula (3) tantas posiciones, correspondientes a dichas conducciones y seleccionables remotamente, como conducciones le llegan; de manera que el caudal de salida (5) de la válvula (3), el cual conecta con la referida pieza en "T" (4), depende de la posición elegida para la válvula (3) y de la velocidad de la bomba (1).

3. Sistema de dilución inteligente para medidas de espectrometría de absorción atómica en llama, según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque los medios informáticos consisten en un ordenador PC (2) dotado de programas de control, de tarjeta analógico-digital, y conectado con la bomba (1) al objeto de controlar su velocidad mediante la aplicación de distintos voltajes de un margen aplicable; conectando por otra parte el ordenador (2) con la válvula (3) al objeto de establecer la posición de la misma que convenga mediante pulsos TTL; y estando conectado además dicho ordenador (2) con el detector (9) al objeto de conocer las lecturas del mismo.

4. Sistema de dilución inteligente para medidas de espectrometría de absorción atómica en llama, según las reivindicaciones 2 y 3, **caracterizado** porque el recipiente (10) que contiene la muestra a analizar, la cual se coloca manualmente, es susceptible de ser sustituido por un auto-muestreador automático, que evita dicha colocación manual, en cuyo caso este auto-muestreador se conecta al referido ordenador (2) al objeto de ser gobernado por el mismo y automatizar completamente el sistema.

5. Sistema de dilución inteligente para medidas de espectrometría de absorción atómica en llama, según la reivindicación 2, **caracterizado** porque dichas conducciones consisten en un tubo flexible fino (11) que determina habitualmente la salida (5) de la válvula (3), y en un tubo flexible grueso o de mayor calibre (12) al que se conmuta la salida (5) de la válvula (3) cuando el caudal proporcionado por el tubo fino (11) con la bomba (1) a máxima velocidad, es insuficiente para los requerimientos del correspondiente procedimiento del sistema.

6. Sistema de dilución inteligente para medidas de espectrometría de absorción atómica en llama, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el procedimiento mencionado en las reivindicaciones 1 y 5 consiste en:

a) una primera etapa en la que el ordenador (2) solicita los siguientes datos:

- tensión o voltaje inicial a aplicar a la bomba (1),
- tiempo de espera para la estabilización dinámica de los caudales,
- valor de señal leída en el detector (9) hasta el que se da un comportamiento lineal del detector (9) con la concentración de la sustancia a analizar,
- máxima velocidad de giro que tendrá la bomba (1) al aplicar en la misma el voltaje máximo,
- número de lecturas de señal por segundo que se desea que efectúe el sistema;

b) una segunda etapa en la que se ajusta el 0 del sistema y se empieza a bombear la muestra del correspondiente recipiente (10) hacia el detector (9) empleando el tubo fino (11);

c) una tercera etapa de toma de lecturas en el detector (9) durante un tiempo igual a n períodos de la señal pulsada debida a los rodillos de la bomba (1), siendo n un número natural, eligiéndose para el mismo valores proporcionales a la velocidad de bombeo, y efectuándose tras dicho tiempo un promedio de las lecturas que determina una señal promediada y el paso a una cuarta etapa;

d) una cuarta etapa de comparación de la referida señal promediada con el valor de señal referido en el anterior apartado a) estableciéndose dos situaciones:

- la señal promediada se encuentra en el intervalo del 40 al 60 % de la señal máxima, siendo dicha señal máxima el valor de señal referido en el apartado a), en cuyo caso el procedimiento se da por acabado y se presenta la señal promediada y la velocidad de bombeo a la que se obtiene; o
- la señal promediada se encuentra fuera de dicho intervalo y se procede a una quinta etapa;

e) una quinta etapa que se efectúa únicamente cuando la señal promediada está fuera del intervalo referido en el apartado d) y que consiste en repetir la tercera etapa del apartado c) con un nuevo valor de tensión aplicado a la bomba (1) que equivale al voltaje aplicado anteriormente multiplicado por la señal máxima referida en el apartado d) y dividido por el doble de la señal promediada; estableciéndose una iteración que concluye cuando la señal promediada se encuentra en el intervalo referido en el apartado d); con la particularidad de que si dicho nuevo valor de tensión requerido es superior al máximo aplicable, el sistema aplica el voltaje inicial referido en el apartado a) pero empleando para el bombeo el tubo grueso (12) en vez del fino (11) y prosiguiendo con la referida iteración hasta que la señal promediada se encuentra en el referido intervalo o hasta que el nuevo valor de tensión referido sea superior al máximo

aplicable y se esté empleando el tubo grueso (12) en cuyo caso el procedimiento se da por acabado y se presenta el resultado obtenido.

5 7. Sistema de dilución inteligente para medidas de espectrometría de absorción atómica en llama, según la reivindicación 6, **caracterizado** porque la primera etapa referida en el apartado a) de dicha reivindicación 6 es susceptible de ser eliminada total o parcialmente cuando respectivamente todos los datos referidos en dicho apartado a) o algunos de ellos se establecen como fijos en el correspondiente software del sistema.

10
15
20 8. Sistema de dilución inteligente para medidas de espectrometría de absorción atómica en llama, según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el intervalo del 40 al 60% aludido en el apartado d) de dicha reivindicación 6 es susceptible de ser ensanchado y estrechado, así como de ser seleccionable por el correspondiente operario en función de la aplicación que se desee.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

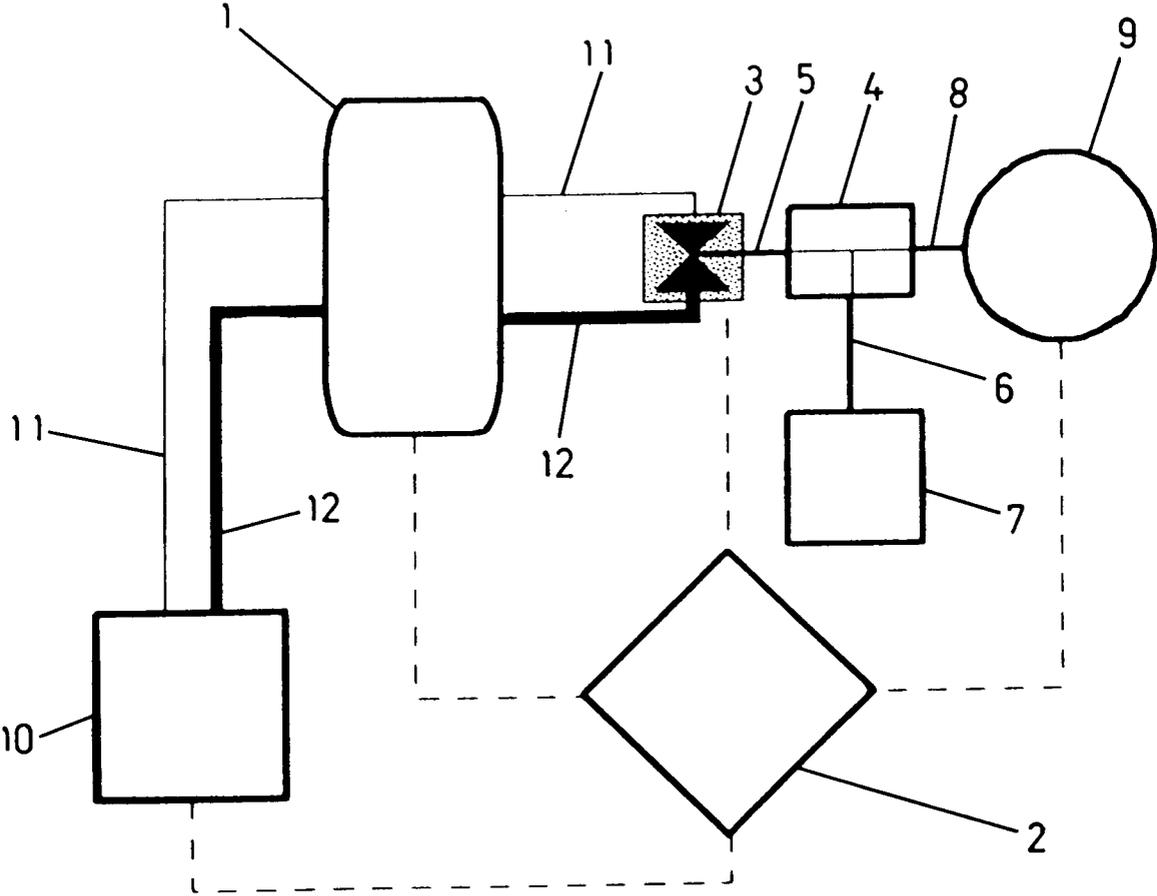


Figura 1



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁶: G01J 3/42

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GARRIDO, J.M.P.J. et al. Flow injection analysis (FIA) automatic dilution system. Journal of Automatic Chemistry, páginas 17-21, enero-febrero de 1996, especialmente "Results and discussion" y figura 5.	1-4
A	MOORE, G.L. et al. An on-line dilution system for ICP spectrometry. Spectrochimia Acta, Part B (Atomic Spectroscopy), Vol. 37B, n.º 9, 1982, páginas 835-837, especialmente los puntos 2-4.	1,2,5
A	US 4950397 A (OQUENDO, J.N. et al.) 21.08.1990, páginas 2-3.	1,3,4

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

19.01.99

Examinador

S. Fernández Díez-Picazo

Página

1/1