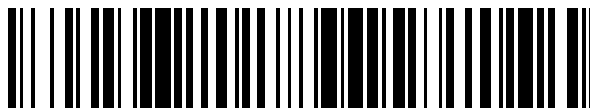


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 511 940**

21 Número de solicitud: 201300170

51 Int. Cl.:

G01N 21/63 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

18.02.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.10.2014

Fecha de la concesión:

12.05.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

20.05.2015

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070092

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100.0%)
Carretera San Vicente del Raspeig s/n
03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**SANCHEZ RODRIGUEZ, Carlos y
TODOLÍ TORRÓ, José Luis**

54 Título: **Sistema para la determinación simultánea de cationes y aniones en muestras acuosas mediante ICP-AES**

57 Resumen:

La presente invención consiste en un sistema y su aplicación a la técnica espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado por inducción (ICP-AES). De esta forma puede medirse la señal proporcionada por los elementos sodio, calcio, magnesio, potasio, azufre (sulfato), carbono (bicarbonato) y la caída de la señal de plata (cloruro) obteniéndose el balance jónico para una muestra de agua.

El sistema desarrollado consta de tres contenedores: uno para una disolución que contiene nitrato de plata, otro para la muestra y un tercero para una disolución de ácido nítrico. Además, dispone de un sistema de capilares y uniones de PTFE, una bomba peristáltica y un filtro.

Además, se incluye el procedimiento que sigue el sistema para la determinación simultánea de aniones y cationes mediante ICP-AES, usando el sistema descrito; así como diversos usos novedosos del sistema.

ES 2 511 940 B2

DESCRIPCIÓN

**SISTEMA PARA LA DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE
CATIONES Y ANIONES EN MUESTRAS ACUOSAS
MEDIANTE ICP-AES**

5

Sistema para la determinación simultánea de cationes y aniones en muestras acuosas mediante ICP-AES.

10

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se encuadra en el campo de las técnicas de espectrometría atómica y la aplicación de éstas al análisis de aguas. Concretamente, la invención proporciona un nuevo sistema para conseguir la medida simultánea mediante el uso de un solo equipo (ICP-AES) de todos los elementos metálicos y aniones mayoritarios (SO_4^{2-} , Cl^- y HCO_3^-) presentes en agua y otros tipos de muestras. Además, se presenta el procedimiento para la determinación simultánea de aniones y cationes mediante ICP-AES, usando el sistema descrito; así como diversos usos novedosos del sistema.

20

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

25

La determinación de aniones y cationes en muestras acuosas es importante debido a que algunos de estos son indispensables para los seres vivos mientras que otros son tóxicos para nuestro organismo incluso en muy baja concentración. En el ámbito del control de la calidad de las aguas y en otros, como análisis clínicos, análisis de suelos o análisis de alimentos, se suele efectuar lo que se conoce como balance iónico con objeto de controlar la calidad de las determinaciones de estas especies. El principio básico de un balance iónico es simple. Consiste en considerar que se cumple la condición de neutralidad eléctrica de cualquier medio líquido. De esta forma para la obtención del balance iónico en primer lugar hay que determinar las concentraciones de las especies cargadas positivamente (cationes) y las cargadas negativamente (aniones). Las sumas de las concentraciones de cargas positivas y negativas

30

35

deben ser equivalentes. Por lo tanto se debe cumplir que:

$$\sum z_- \cdot C_{aniones} \left(\frac{mol}{l} \right) = \sum z_+ \cdot C_{cationes} \left(\frac{mol}{l} \right)$$

En términos generales, los cationes mayoritariamente presentes en muestras acuosas son: sodio, potasio, calcio y magnesio. En cuanto a los aniones, nos encontramos fundamentalmente con bicarbonato, sulfato y cloruro. El bicarbonato tiene un papel importante como regulador del pH fisiológico aunque en altas concentraciones puede resultar perjudicial. El cloruro y sulfato en altas concentraciones pueden ser causantes de diversos problemas en el tracto gastrointestinal. Además, la presencia en grandes cantidades de sales en agua puede ocasionar alteraciones en las propiedades organolépticas de las aguas de consumo dando lugar a sabores amargos o coloraciones y olores no deseados.

Por otro lado, la determinación de iones presentes en un agua puede tener repercusiones medioambientales ya que aguas con grandes concentraciones de algunos de estos iones pueden causar problemas en el medio ambiente como eutrofización, lluvia ácida o daños en las superficies de cultivo.

Cabe destacar que en los últimos 20 años, el agua embotellada ha experimentado un importante incremento de ventas. Los países europeos (Bélgica, República Checa, Dinamarca, Francia, Alemania, Hungría, Italia, Holanda, Noruega, Polonia, Rusia, España, Suecia y Reino Unido) son líderes en consumo de este producto con un 53% del consumo mundial [M. Birke, C. Reimann, A. Demetriades, U. Rauch, H. Lorenz, B. Harazim and W. Glatte, *Journal of Geochemical Exploration* 107 (2010) 217-226].

Durante este periodo se han desarrollado diversas técnicas de análisis que posteriormente han sido aplicadas al análisis de muestras acuosas con el fin de controlar la calidad de estos productos. En cada país se han establecido una serie de normativas que establecen las cantidades máximas de algunos elementos y/o sustancias que pueden estar presentes en el agua mineral embotellada para poder ser comercializada. Además, cada país tiene establecidas las directrices para el control de calidad de aguas de red

suministradas a la población.

Cada una de las determinaciones exigidas por la legislación vigente tiene asociado un método oficial de análisis que se debe aplicar siguiendo un protocolo normalizado. De forma general, los métodos oficiales utilizados para el control de aguas recomiendan las siguientes técnicas analíticas:

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- a) Espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado por inducción (ICP-AES) para la determinación de elementos mayoritarios (Calcio, potasio, magnesio y sodio). La técnica ICP-AES es una técnica rápida con un uso muy extendido en la determinación de metales en todo tipo de muestras acuosas que presenta bajos límites de detección además de tratarse de una técnica precisa. En ICP-AES la muestra líquida se transforma en un aerosol por medio de un nebulizador. Este aerosol se introduce en el interior de un segundo componente (cámara de nebulización) que está encargado de seleccionar únicamente las gotas de menor tamaño. Finalmente, estas gotas penetran en un plasma a elevada temperatura (entre 6000 y 10000 K) y los elementos contenidos en la disolución sufren un proceso de atomización y/o ionización y posterior excitación. Cuando se desactivan esas especies lo hacen a costa de la emisión de radiación a longitudes de onda características del elemento en cuestión. Un sistema óptico se encarga de aislar las longitudes de onda de interés y un detector registra la intensidad de la radiación correspondiente a cada elemento. Hasta el momento no existen sistemas que posibiliten la aplicación de esta técnica a la determinación de aniones en aguas.
 - b) Espectrometría de masas con fuente de ionización de plasma acoplado por inducción (ICP-MS) para la obtención de la concentración de elementos traza [M. Birke, C. Reimann, A. Demetriades, U. Rauch, H. Lorenz, B. Harazim and W. Glatte, Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 217-226.]. Estos elementos traza pueden determinarse mediante ICP-AES utilizándose técnicas de preconcentración de dichos elementos en agua [S. Hari Babu, K. Suresh Kumar, K. Suvadhan, K.

Kiran, D. Rekha, L. Krishnaiah, K. Janardhanam and P. Chiranjeevi, *Environmental Monitoring and Assessment* 128 (2007) 241-2492].

- 5 c) Cromatografía iónica (IC). La cual permite la determinación de los aniones presentes en muestras acuosas excepto bicarbonato [N. Gros, M.F. Camões, C. Oliveira and M.C. R. Silva, *Journal of Chromatography A*, 1210 (2008) 92-98.; N. Nakatani, D. Kozaki, M. Mori, K. Hasebe, N. Nakagoshi and K. Tanaka, *Analytical Sciences*, 27 (2011) 499-504; S. Chandramouleeswaran, B. Vijayalkshmi, S. Kartihkeyan, T. P. Rao and C. S. P. Iyer, *Mikrochimica Acta*, 128 (1998) 75-77]. El bicarbonato no se puede determinar mediante IC debido a que se emplea como fase móvil una disolución tampón bicarbonato/carbonato [N. Gros, B. Gorenc, *Journal of Chromatoraphy A*, 770 (1997) 119].

15 Generalmente, para la medida de aniones en aguas mediante IC se utiliza un detector de conductividad. La fase móvil (bicarbonato/carbonato) origina en el detector un gran ruido de fondo. Este ruido se elimina previamente en un supresor colocado a la salida de la columna, donde el bicarbonato y el carbonato se transforman en dióxido de carbono y agua mediante reacción ácido base y posterior descomposición.

20

La técnica IC presenta problemas debido a los efectos de matriz en algunos tipos de muestras acuosas. En el caso de aguas de mar y aguas residuales, la presencia de cloruro en grandes cantidades provoca un aumento de los tiempos de retención del resto de analitos y una disminución en el área de pico para nitrito provocando un aumento de los límites de detección [M. Novič, B. Divjak, B. Pihlar, V. Hudnik, *Journal of Chromatography A*, 739 (1996) 35-42]. Otro aspecto problemático de la técnica es el elevado tiempo empleado en la determinación de todos los aniones ya que el último en abandonar la columna (sulfato) tiene un tiempo de retención que puede oscilar desde los 12 minutos en aguas minerales [R. García Fernández, J. I. García Alonso and A. Sanz-Medel, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16 (2001) 1035-1039], hasta

25

30

22 minutos en aguas salinas [M. Novič, B. Divjak, B. Pihlar, V. Hudnik, *Journal of Chromatography A*, 739 (1996) 35-42].

5 Esta técnica también permite llevar a cabo la determinación de cationes
[Natāsa Gros, M.F. Camões, Cristina Oliveira and M.C. R. Silva, *Journal*
of Chromatography A, 1210 (2008) 92-98; Nobutake Nakatani, Daisuke
Kozaki, Masanobu Mori, Kiyoshi Hasebe, Nobukazu Nakagoshi and
10 Kazuhiko Tanaka, *Analytical Sciences*, 27 (2011) 499-504.]. Para ello, es
necesario modificar la fase estacionaria (y la móvil), lo cual imposibilita la
determinación conjunta de aniones y cationes en un solo ensayo. En
cuanto a los detectores que se pueden emplear en cromatografía iónica,
nos encontramos con: detectores de conductividad y espectrofotometría
UV-VIS aunque existen estudios donde se ha acoplado a un equipo de
15 ICP-MS tras el detector de conductividad [Rubén García Fernández, J.
Ignacio García Alonso and Alfredo Sanz-Medel, *Journal of Analytical*
Atomic Spectrometry, 16 (2001) 1035-1039.].

d) Valoración volumétrica ácido-base, empleada para la determinación de
bicarbonato. Es una técnica de análisis clásica sencilla pero presenta
20 baja precisión y sensibilidad (respecto a las técnicas anteriormente
citadas) lo que provoca que los límites de detección sean altos y el
tiempo de análisis prolongado.

A la vista del estado actual de la técnica se puede deducir que la determinación
25 del balance iónico de muestras acuosas exige la utilización de numerosos
equipos de análisis químico, algunos de ellos de elevado coste. Además, el
tiempo necesario para la realización de este tipo de determinaciones es elevado.
Las dos necesidades expuestas con anterioridad (elevado tiempo de análisis y
necesidad de equipos instrumentales) desembocan en un elevado coste
30 económico del proceso de determinación del balance iónico de muestras
acuosas. Se hace necesario a la luz de lo anteriormente expuesto, buscar una
solución rápida y económica para la determinación de aniones y cationes en
muestras acuosas.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un sistema que se adapta a un equipo de
5 emisión atómica por plasma acoplado por inducción (ICP-AES). El sistema
consiste en tres contenedores, uno para muestra, otro para nitrato de plata y el
último para ácido nítrico; tres conducciones y dos uniones en forma de T de
politetrafluoroetileno (PTFE); una bomba peristáltica para aspirar las
disoluciones; un reactor que consiste en un capilar de reacción; un filtro de
10 separación; una válvula y un separador de fases conectado en paralelo al resto
del sistema, que sólo se utiliza para aquellas muestras con alto contenido en
materia orgánica.

El procedimiento consiste en las siguientes etapas:

15

- a) Mezclado. Aspirar mediante una bomba peristáltica un flujo constante del
contenedor de muestra y del de nitrato de plata. Ambos flujos se unen
mediante una unión en forma de T y posteriormente esa mezcla se une
también a la conducción que procede del contenedor de ácido nítrico
20 mediante otra unión en forma de T.
- b) Reacción. La mezcla de las tres disoluciones pasa por el reactor donde
tienen lugar las derivatizaciones químicas.
- 25 c) Separación. Según el contenido en materia orgánica de la muestra, se
usa un filtro de separación o un separador de fases. La mezcla pasa por
el filtro de separación antes de llegar al equipo ICP-AES. Para muestras
con elevado contenido en materia orgánica, la mezcla de reacción se
hace pasar además por un separador de fases. Esto se hace mediante la
30 apertura de una válvula que hace pasar la corriente por el filtro o por el
separador, según las necesidades de cada tipo de muestra.
- d) Medida. La mezcla llega al equipo ICP-AES donde tiene lugar la medida
de la intensidad de señal a cada longitud de onda correspondiente, según

el analito que se vaya a determinar.

Finalmente la mezcla de las tres disoluciones pasa por el reactor donde se llevan a cabo las derivatizaciones que permiten la determinación de cloruro, determinación de bicarbonato, determinación de sulfato y determinación de
5 metales, de manera simultánea mediante ICP-AES.

El sistema presentado es fácilmente automatizable mediante la utilización de un brazo robotizado y un carrusel en el que se incluirían las muestras. Para conseguir esto basta con adaptar el sistema a un automuestreador comúnmente
10 empleado para la realización de análisis de rutina mediante ICP-AES.

La presente invención consigue eliminar los inconvenientes mencionados puesto que se trata de un sistema que puede ser adaptado a un equipo de ICP-AES y que permite la determinación simultánea de la concentración de tanto aniones
15 como cationes presentes en muestras acuosas.

Como resultado se consigue:

i) Emplear un solo equipo (ICP-AES), en lugar de tres métodos distintos
20 (ICP-AES, valoración ácido-base y cromatografía iónica).

ii) Reducir de forma notable el tiempo de análisis respecto al método
empleado actualmente. Esto es debido a que se emplea un equipo de
ICP-AES simultáneo. Como consecuencia se puede analizar un mayor
25 número de muestras por unidad de tiempo.

Aquellos laboratorios que realizan de forma rutinaria la determinación de metales mediante ICP-AES pueden acoplar este accesorio para extender el uso del
equipo a la determinación de aniones para la obtención del balance iónico en
30 cualquier tipo de muestras acuosas, tales como agua, sangre, suelos, suplementos alimenticios y alimentos procesados o no procesados. En el caso de muestras sólidas, se realiza previamente una extracción para la obtención del extracto acuoso a analizar.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5 Figura 1. Esquema del sistema desarrollado para la determinación simultánea de aniones y cationes mediante ICP-AES.

Figura 2. Rectas de calibrado obtenidas para cloruros empleando el accesorio descrito en la presente invención (recta 1; $y=18718x-8460,1$; $R^2=0,9995$) y operando directamente (recta 2; $y=10,702x-0,0053$; $R^2=0,9997$).

10 Figura 3. Efecto de la concentración de bicarbonato sobre la intensidad de emisión obtenida en ICP-AES empleando el sistema descrito en la presente invención ($y=3061,9x+70236$; $R^2=0,9995$).

15 Figura 4. Picos de carbono obtenidos al introducir de forma discontinua una disolución de ácido nítrico en una corriente de bicarbonato sódico.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN

20 El sistema desarrollado está constituido por los siguientes elementos, presentados en la Figura 1:

25 a) Tres contenedores: contenedor de muestra 1, contenedor de nitrato de plata 2 y un último contenedor de ácido nítrico 3.

b) Conducción de muestra 4, conducción de nitrato de plata 5 y conducción de ácido nítrico 6, las tres de PTFE, para conducir las disoluciones de los contenedores antes descritos hasta el ICP-AES 13.

30 c) Unión en forma de T 8, que une las conducciones de muestra 4 y nitrato de plata 5; y unión en forma de T 9 que une la mezcla anterior con la conducción de ácido nítrico 6. Ambas de PTFE.

- 5
- d) Una bomba peristáltica 7 que aspira las disoluciones con un flujo controlado y constante.
- e) Un reactor 10 que consiste en un capilar de reacción donde tienen lugar los procesos de mezclado de las tres disoluciones aspiradas y se completan las reacciones químicas. En relación a las dimensiones, el diámetro debe ser de 0.76 mm y la longitud de 1 m.
- 10
- f) Un filtro de separación 12 que contiene un filtro de PTFE intercambiable con tamaño de poro de 0,45 μm en el que quedan retenidos los sólidos en suspensión que puede contener la muestra, así como aquellos que se han generado mediante reacción química en los capilares del sistema.
- 15
- g) Un separador de fases 14 de vidrio conectado en paralelo al resto del sistema que solo se utiliza para aquellas muestras que tienen un alto contenido en materia orgánica haciendo uso de una válvula 11 que permanece cerrada para aquellas muestras con bajo contenido en materia orgánica.
- 20

El mencionado sistema se adapta a un equipo de emisión atómica por plasma acoplado por inducción, ICP-AES 13 comercialmente disponible.

25

El procedimiento consiste en las siguientes etapas:

- a) Mezclado. Aspirar mediante una bomba peristáltica 7 un flujo constante del contenedor de muestra 1 y del contenedor de nitrato de plata 2. En una realización preferente de la invención el flujo de muestra y nitrato de plata es de 0.5 mL/min. Ambos flujos se unen mediante la unión en forma de T 8 y posteriormente esa mezcla se une también a la conducción de ácido nítrico 6 que procede del contenedor de ácido nítrico 3, mediante otra unión en forma de T 9.
- 30

- b) Reacción. La mezcla de las tres disoluciones pasa por el reactor 10 donde tienen lugar las derivatizaciones químicas.
- 5 c) Separación. Según el contenido en materia orgánica de la muestra, se usa un filtro de separación 12 o un separador de fases 14. La mezcla pasa por el filtro de separación 12 antes de llegar al equipo ICP-AES 13. Para muestras con elevado contenido en materia orgánica, la mezcla de reacción se hace pasar además por un separador de fases 14, conectado
- 10 en paralelo. Esto se hace mediante la apertura de la válvula 11 que hace pasar la corriente por el filtro de separación 12 o por el separador de fases 14, según las necesidades de cada tipo de muestra.
- d) Medida. La mezcla llega al equipo ICP-AES 13 donde tiene lugar la
- 15 medida de la intensidad de señal a cada longitud de onda correspondiente, según el analito que se vaya a determinar.

Cuando la mezcla de las tres disoluciones pasa por el reactor 10, es cuando se llevan a cabo una serie de derivatizaciones que permiten: determinación de

20 cloruro, determinación de bicarbonato, determinación de sulfato y determinación de metales, de manera simultánea mediante ICP-AES, en muestras acuosas, tales como agua, sangre, suelos, suplementos alimenticios y alimentos procesados o no procesados.

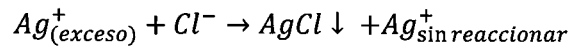
25 El fundamento de las determinaciones de cada componente se explica a continuación.

1. Determinación de cloruro.

30 La intensidad de luz emitida a la longitud de onda característica del cloro proporciona una señal muy baja lo que provoca que la determinación de cloruro de forma directa sea muy poco sensible y que los límites de detección de la técnica sean altos. Esto es debido a que el cloro es un elemento muy electronegativo. En otras palabras, requiere una gran cantidad de energía para

ser excitado, lo cual redundaría en la emisión de radiación a una longitud de onda corta. De hecho, la medida directa de este elemento se debe efectuar a una longitud de onda de, por ejemplo, 134.77 nm. En estas condiciones la absorción de radiación por parte del oxígeno atmosférico es elevada. Empleando equipos especialmente diseñados para tener acceso a estas longitudes de onda, se consiguen límites de detección de 0.3 ppm. Existen otras longitudes de onda a las que se puede registrar la intensidad de luz emitida por el cloro empleando equipos de ICP-AES convencionales, como es la localizada a 725.670 nm. No obstante la sensibilidad es extremadamente baja. Con objeto de superar este inconveniente, en la presente invención, la determinación de cloruro se lleva a cabo de una forma indirecta haciendo uso del nuevo sistema.

Se fundamenta en hacer reaccionar todo el cloruro con iones plata propiciando su precipitación como cloruro de plata. Se trata de un sólido poco soluble en agua ($k_s = 1.82 \cdot 10^{-10}$). Para favorecer la reacción se añade plata en exceso, con lo que el siguiente equilibrio



se desplaza hacia la derecha. La cantidad de cloruro existente en la muestra es equivalente a la cantidad de plata que ha precipitado.

Se hace pasar a lo largo de la conducción de muestra 4 la corriente de muestra mientras que a lo largo de la conducción de nitrato de plata 5 se hace pasar continuamente una disolución de nitrato de plata, en caudales idénticos de 0.5 ml/min. Para registrar la señal de emisión de plata a su longitud de onda característica (243.778 nm) en ausencia de cloruro, se hace circular por la conducción de muestra 4 agua ultrapura que hará las veces del blanco del calibrado. A esta magnitud se le denomina (I_b). Posteriormente, se registra la señal de plata cuando a través de la conducción de muestra 4 circula la muestra (I_m). Debido a que el sistema posee el filtro de separación 12, las partículas de cloruro de plata son retenidas y no alcanzan el plasma. Como consecuencia la señal de emisión obtenida (I_m) es menor que la que se registra cuando se aspira únicamente agua ultrapura (I_b). La concentración de cloruros está directamente

relacionada con la diferencia $(I_b) - (I_m)$. De hecho se verifica la existencia de una relación lineal entre esta diferencia y la concentración de cloruros.

5 La conducción de muestra 4 y la conducción de nitrato de plata 5 se conectan con la ayuda de una unión en forma de T 8. A continuación, otra unión en forma de T 9 propicia la adición de la conducción de ácido nítrico 6 a idéntico caudal. La mezcla entra en el reactor 10. En esta parte del sistema se produce la precipitación cuantitativa del cloruro en forma de cloruro de plata. El reactor 10
10 propuesto consiste en un tubo capilar cuya longitud es lo suficientemente elevada para que se produzca la precipitación cuantitativa del cloruro. En una realización preferente de la invención, la longitud del reactor 10 es de 1 m. El diámetro interno de los capilares empleados no debe ser excesivamente bajo, puesto que de lo contrario se podrían producir obturaciones del mismo por los depósitos sólidos formados. Por otra parte, el diámetro tampoco debe ser
15 demasiado elevado, puesto que esto favorece la formación de depósitos que pueden contaminar las muestras posteriores. En una realización preferente de la invención, un diámetro de 0.76 mm proporciona resultados adecuados. Posteriormente, los productos de reacción (AgCl sólido y Ag^+ en exceso que no ha reaccionado) junto al resto de la muestra avanzan hacia el filtro de separación
20 12 donde el sólido queda retenido. El filtro de separación 12 posee un tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$ para que se pueda quedar completamente retenido el AgCl formado en el reactor 10. Además, este filtro de separación 12 se emplea para eliminar cualquier otro sólido en suspensión evitando así daños en el nebulizador neumático empleado para introducir la muestra en el equipo de ICP-AES 13.
25 Dicho filtro de separación 12 debe reemplazarse de forma periódica en función del número de muestras analizadas para evitar su obstrucción, se ha comprobado que si se cambia dicho componente del sistema desarrollado por cada 100 muestras de agua mineral que circulan por el sistema no se produce obturación alguna del filtro. El resto de la muestra y la plata en exceso continúan
30 circulando por el sistema hasta introducirse en el ICP-AES 13 en forma de aerosol. El parámetro que se mide es la caída de la señal de plata a 243.778 nm cuando se introduce muestra respecto a la obtenida al introducir agua ultrapura.

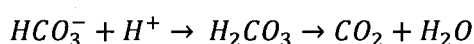
La concentración de la disolución de nitrato de plata debe ajustarse dependiendo del nivel de cloruro de la muestra para que se produzca la precipitación cuantitativa de cloruro, ya que cada tipo de muestra contiene cantidades diferentes del mismo. La concentración de plata añadida siempre debe ser superior (en mol L⁻¹) a la concentración de cloruro en la muestra, sin llegar a saturar el detector con la señal de plata.

A lo largo de todo el procedimiento descrito anteriormente, la válvula 11 se mantiene de tal forma que la disolución alcanza el filtro de separación 12 y no es desviada hacia el separador de fases 14.

2. Determinación de bicarbonato.

Actualmente, la determinación de bicarbonato no se efectúa mediante la técnica de cromatografía iónica puesto que la fase móvil suele ser una disolución de este anión. Esta determinación se lleva a cabo mediante valoración ácido-base. En ICP-AES es posible determinar la concentración de bicarbonato mediante la medida de la intensidad de emisión del carbono a 193.030 nm. Para ello se pueden emplear patrones de concentración creciente en carbono y así llevar a cabo el calibrado. Dichos patrones se pueden introducir directamente en el equipo de ICP-AES por medio del nebulizador neumático. Sin embargo, se comprueba que no existe una relación lineal entre la intensidad de luz emitida por el carbono a la longitud de onda anteriormente indicada y la concentración de bicarbonato en los patrones. Este problema hace necesario el desarrollo de algún método que permita obtener una relación lineal entre la señal obtenida y la concentración. La solución planteada en la presente invención consiste en la determinación indirecta de bicarbonato.

Esta determinación indirecta se fundamenta en transformar el bicarbonato en dióxido de carbono mediante la siguiente reacción:



El ácido carbónico es inestable a presión y temperatura ambiente y descompone generando dióxido de carbono y agua. La disolución se conduce hacia el sistema de introducción de muestras del equipo de ICP-AES. Al generarse el aerosol, el CO_2 se libera a la fase gaseosa en el interior de la cámara de nebulización y se transporta al plasma. Este hecho presenta dos ventajas fundamentales: (i) la sensibilidad aumenta en un factor próximo a 6, ya que la masa de carbono transportada al plasma a través de la cámara de nebulización es muy superior si el carbono se encuentra en fase vapor que si éste está contenido en las gotas del aerosol; (ii) se establece una relación lineal entre la concentración de bicarbonato y la sensibilidad. Siempre y cuando la transformación de bicarbonato en dióxido de carbono sea completa (lo cual se consigue adicionando ácido nítrico en concentración suficientemente elevada), la cantidad de carbono que alcanza el plasma es directamente proporcional a la concentración de bicarbonato presente en la muestra.

Para llevar a cabo de forma experimental la determinación de la concentración de bicarbonato se aspira de forma simultánea y con ayuda de la bomba peristáltica 7 un caudal idéntico de muestra por la conducción de muestra 4, de nitrato de plata por la conducción de nitrato de plata 5 y ácido nítrico por la conducción de ácido nítrico 6. En una realización preferente de la invención, el caudal de las tres disoluciones es de 0.5 mL/min. Para poner en contacto las disoluciones se emplean las uniones en forma de T 8 y 9. Una concentración de 2 mol/l en ácido nítrico permite determinar concentraciones elevadas de bicarbonato en aguas. La mezcla de las tres conducciones entra en el reactor 10 donde se produce la conversión del bicarbonato en dióxido de carbono mediante reacción ácido-base con ácido nítrico. Tras abandonar el reactor 10, el dióxido de carbono generado atraviesa el filtro de separación 12 que incorpora el sistema y se conduce al nebulizador neumático del ICP-AES 13. El filtro de separación 12 también retiene la fracción de carbono no disuelto que pueda estar presente en la muestra. De esta forma, la determinación de bicarbonato no se ve interferida por la presencia de parte de partículas sólidas de naturaleza orgánica. Una vez generado el aerosol, el dióxido de carbono se transporta en fase vapor alcanzando el plasma desde donde se produce la emisión de radiación. Se selecciona una longitud de onda de 193.030 nm y se mide la

intensidad de la radiación. De esta forma se consigue que la relación entre señal de emisión de carbono y la concentración de bicarbonato sea lineal.

La determinación de bicarbonato de esta forma puede presentar problemas para
5 muestras con alto contenido de materia orgánica. Si la muestra se introduce en el equipo empleando el sistema anteriormente descrito, tanto el carbono orgánico disuelto como el dióxido de carbono proveniente del bicarbonato alcanzan el plasma. Por lo tanto, el sistema no es capaz de discriminar la señal producida por cada una de las fracciones de carbono (orgánico e inorgánico).
10 Para superar este inconveniente, la invención incorpora un separador de fases 14 en paralelo al resto del sistema. Se emplea la válvula 11 que permite dirigir la corriente líquida hacia el separador de fases 14 o bien hacia el filtro de separación 12, en función de que el contenido en materia orgánica del agua sea elevado o bajo, respectivamente. De esta forma también se posibilita la
15 determinación del carbono orgánico e inorgánico en muestras de agua.

En el caso de que el contenido en carbono orgánico sea elevado, el sistema se utiliza haciendo pasar la disolución a través del filtro de separación 12. Tras la determinación de los metales y aniones se modifica la posición de la válvula 11
20 haciendo que la disolución se conduzca al separador de fases 14. De esta manera, obtenemos el contenido total de carbono y el contenido de carbono inorgánico.

3. Determinación de sulfato.

25 La determinación de sulfato en la muestra se lleva a cabo mediante la medida directa de la señal de azufre. La señal de azufre es directamente proporcional a la concentración de sulfato en la muestra.

30 La técnica de ICP-AES ha sido previamente empleada para la determinación de sulfato y sulfuro en aguas [Mireia Colon, José Luis Todolí, Manuela Hidalgo, Mónica Iglesias, *Anal. Chim. Acta*, 609 (2008) 160-168]. Sin embargo, el presente dispositivo permite la determinación conjunta de sulfatos junto con otros aniones tales como cloruros y bicarbonatos aparte de posibilitar la

cuantificación de cationes presentes en muestras de aguas minerales.

Para obtener la concentración de este anión se aspira simultáneamente de los contenedores 1, 2 y 3 del sistema. Posteriormente, la mezcla entra en el reactor
5 10 donde el anión sulfato no sufre ninguna transformación y avanza, atravesando el filtro de separación 12, hacia el equipo de ICP-AES 13 donde se produce la emisión de radiación a 181.975 nm que es directamente proporcional a la concentración de sulfato en la muestra.

10 **4. Determinación de metales.**

La determinación de aquellos metales mayoritarios en las muestras acuosas se lleva a cabo mediante la medida directa de la intensidad de emisión a longitudes de onda características de cada uno de los elementos. Con objeto de obtener el
15 balance iónico en muestras acuosas los metales que se suelen considerar son sodio, potasio, calcio y magnesio. La señal de emisión de cada uno de estos elementos es directamente proporcional a su concentración en la muestra.

La muestra es aspirada del contenedor de muestra 1 por medio de una conducción de muestra 4 de PTFE. Se mezcla con la conducción de nitrato de plata 5 y conducción ácido nítrico 6 mediante las uniones en forma de T 8 y 9. Posteriormente, la mezcla alcanza el reactor 10 y atraviesa el filtro de separación 12. Los metales no sufren ningún tipo de transformación y avanzan con ayuda de la bomba peristáltica 7 hacia el equipo de ICP-AES 13. Finalmente, el plasma
25 provoca la emisión de fotones a longitudes de onda características de cada uno de los elementos (Na: 589.592 nm, K: 766.490 nm; Mg: 285.213 nm; Ca: 317.933 nm). La intensidad de la radiación emitida por cada metal es directamente proporcional a su concentración en la muestra.

30 Como resultado de la adición de una corriente de nitrato de plata y de ácido nítrico se produce una dilución de la muestra en un factor 1:3. Este efecto conduce a la reducción de la sensibilidad potencialmente alcanzable. Sin embargo, atendiendo a los límites de detección obtenidos, mostrados en la Tabla 1, es posible determinar los metales de interés en cualquier muestra acuosa

independientemente de su procedencia a pesar de diluirse ésta durante el proceso de análisis. Un aspecto reseñable es que el sistema descrito en la presente invención propicia un gran acortamiento en los tiempos de análisis.

5 Tabla 1. Límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) para aniones y cationes.

Analito	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
Bicarbonato (193.030 nm)	0.4	1.3
Sulfato (181.975 nm)	0.09	0.3
Cloruro (243.778 nm)	0.005	0.02
Sodio (589.592 nm)	0.008	0.03
Potasio (766.490 nm)	0.002	0.005
Magnesio (285.213 nm)	0.0008	0.003
Calcio (317.933 nm)	0.01	0.03

EJEMPLO 1:

Se ha procedido a la realización de análisis de diversas muestras de agua mineral comercialmente disponible. El sistema ha sido previamente caracterizado.

En la Figura 2 se muestran las rectas de calibrado para la determinación de cloruro mediante el método directo (introducción directa de cloruro en el ICP-AES y registro de la intensidad de emisión del cloro a 725.670 nm) y el método indirecto que utiliza el sistema descrito en la presente invención (precipitación de cloruro con iones plata que queda retenido en un filtro y registro de la caída de la señal de plata a 243.778 nm debido a dicha precipitación). Se puede observar la gran diferencia de sensibilidad entre ambos métodos. De hecho la pendiente de la recta de calibrado empleando el sistema descrito en el presente estudio es tres órdenes de magnitud (1000 veces) superior a la que se obtiene empleando el método directo. Se puede indicar, por tanto, que con el sistema convencional no se podría llevar a cabo la determinación de cloruros en muestras de agua. Por otra parte, existe una buena relación lineal ($R^2 = 0.9995$) entre caída de señal para la plata y concentración de cloruro a lo largo de un amplio intervalo de concentraciones de cloruro. En lo que respecta a los límites de detección

obtenidos mediante el sistema descrito, éstos son inferiores a los que normalmente se alcanzan empleando otras técnicas. Así, utilizando cromatografía iónica, se ha indicado un valor de este parámetro de alrededor de 0.02 ppm (mg L^{-1}). Existen antecedentes en los que, empleando un equipo de ICP-AES con una óptica modificada, se alcanzan límites de detección de 0.04 ppm, mayores límites de detección que los proporcionados por la presente invención.

Por otra parte, si se introduce el bicarbonato directamente en el espectrómetro sin que se produzca ninguna transformación y se registra la variación de la señal con el tiempo, no existe una relación lineal entre señal y concentración. Este problema puede corregirse empleando el sistema descrito en la presente invención. La Figura 3 muestra los resultados obtenidos para el análisis de cloruros por ICP-AES utilizando el sistema descrito. Operando de esta manera por una parte se consigue obtener una mejora en la sensibilidad de alrededor de un orden de magnitud con respecto a los resultados obtenidos sin emplear el presente dispositivo. Además, la relación entre señal y concentración es de nuevo lineal ($R^2=0.9995$) tal y como se muestra en la Figura 3 para un intervalo de concentraciones de bicarbonato superior a un orden de magnitud.

El incremento en la sensibilidad debido a la transformación de bicarbonato en dióxido de carbono se pone de relieve atendiendo a los resultados mostrados en la Figura 4. En este caso, se ha introducido en el sistema una corriente de bicarbonato y agua. En un momento dado, se introduce un volumen determinado de ácido nítrico a través de la conducción de ácido nítrico 6. La señal de carbono se registra continuamente. Debido a la transformación de bicarbonato en dióxido de carbono, se aprecia una subida brusca en la sensibilidad. La Figura 4 recoge los resultados obtenidos para cinco disoluciones de bicarbonato de concentraciones crecientes comparando la señal de carbono obtenida introduciendo bicarbonato en el detector sin y con adición de ácido nítrico.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la medida de cinco muestras de aguas minerales con el sistema descrito siguiendo el procedimiento de la presente invención. Los resultados obtenidos tanto para aniones en la

Tabla 2, como cationes en la Tabla 3, han sido comparados con los valores proporcionados por las etiquetas de las botellas así como con los resultados obtenidos midiendo los mismos analitos haciendo uso del método convencional para su determinación.

5

Tabla 2. Concentraciones (en ppm) obtenidas en la determinación de aniones para cinco muestras diferentes usando el sistema desarrollado.

MUESTRA	ANIONES								
	BICARBONATO			CLORURO			SULFATO		
	ICP-AES	ETIQUETA	Vol. AB	ICP-AES	ETIQUETA	Cl*	ICP-AES	ETIQUETA	Cl*
1	82 ± 1	78,8	96 ± 4	13,6 ± 0.5	8,6	12,3	12,1 ± 0.1	13,7	16,3
2	323 ± 6	297,2	296 ± 8	39,38 ± 0.07	35,8	39,6	44,9 ± 0.2	43,9	44,9
3	109.2 ± 1.2	113,0	131 ± 3	4,6 ± 0.9	4.1	6,9	10,5 ± 0.1	9.7	15,0
4	310 ± 3	285,0	277 ± 7	8,3 ± 0.9	7.9	9,2	21,0 ± 0.2	21.3	23,1
5	145.4 ± 1.2	144,0	134 ± 6	18,8 ± 0.3	16.2	15,5	14,43 ± 0.01	16.4	17,9

* Todos los datos tienen una RSD menor al 5%.

10 Tabla 3. Concentraciones (en ppm) obtenidas en la determinación de cationes para cinco muestras diferentes usando el sistema desarrollado.

MUESTRA	CATIONES							
	CALCIO		MAGNESIO		SODIO		POTASIO	
	ICP-AES	ETIQUETA	ICP-AES	ETIQUETA	ICP-AES	ETIQUETA	ICP-AES	ETIQUETA
1	25 ± 2	26,4	3.3 ± 0.2	3,2	6.6 ± 0.4	9,2	1.59 ± 0.07	n.d.
2	84 ± 5	88,7	23 ± 1	23,4	18.8 ± 0.9	18,6	1.50 ± 0.08	n.d.
3	25 ± 1	27,7	3.7 ± 0.1	4,5	10.8 ± 0.2	11,9	1.30 ± 0.01	n.d.
4	56 ± 3	56,9	25 ± 1	25,5	4.4 ± 0.2	5,3	1.28 ± 0.05	1,1
5	32.7 ± 0.6	35,5	7.7 ± 0.1	8,6	9.6 ± 0.1	11,9	1.31 ± 0.02	n.d.

Con las concentraciones obtenidas se realiza el balance iónico a cada una de las muestras. Se consideran aceptables balances iónicos inferiores al 10%. Los datos recogidos en la Tabla 4 demuestran que los resultados obtenidos son satisfactorios.

15

Tabla 4. Balance iónico para las cinco muestras analizadas.

Muestra	Aniones (eq/L)	Cationes (eq/L)	Balance iónico (%)
1	2,0	1,8	5,4
2	7,5	6,9	4,3
3	2,2	2,1	2,0
4	5,8	5,0	7,4
5	3,3	2,7	9,3

Finalmente, con objeto de evaluar los aspectos positivos aportados por la presente invención se ha realizado una estimación del tiempo necesario para llevar a cabo el análisis de una muestra de agua así como el número de muestras que pueden analizarse a lo largo de una jornada de trabajo. La Tabla 5 recoge una comparación entre el método descrito y el convencional.

10 Tabla 5. Estimación de la rapidez de análisis empleando el método descrito en la presente invención y comparación con el método convencional.

	SISTEMA DESARROLLADO	MÉTODO CONVENCIONAL
Preparación de muestra	Ninguna	Filtrado (1 min)
Calibrado	Simultáneo (3 min por patrón, 5 patrones)	Metales (2 min por patrón, 5 patrones)
		Aniones (t_R Sulfato: 11 min por patrón, 5 patrones)
		Bicarbonato (Estandarización de HCl, 30 min)
Análisis de muestras	Simultáneo (3 min)	Metales (2 min)
		Aniones (t_R Sulfato: 11 min)
		Bicarbonato (20 min)
Tiempo total de calibrado	15 min	95 min
Tiempo total por muestra analizada	3 min	34 min
Muestras analizadas por jornada de 8 h haciendo un calibrado	155 muestras	11 muestras

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sistema para la determinación simultánea de cationes y aniones en muestras acuosas mediante ICP-AES que comprende tres contenedores, uno para una muestra, otro para nitrato de plata y otro para ácido nítrico; tres conducciones para conducir las disoluciones de los tres contenedores hasta el ICP-AES; dos uniones en forma de T; una bomba peristáltica para aspirar las disoluciones a un flujo controlado y constante; 10 un reactor que consiste en un capilar de reacción; un filtro de separación; una válvula y un separador de fases conectado en paralelo al resto del sistema, caracterizado por que el reactor está ubicado antes del ICP-AES y en él tienen lugar los procesos de derivatización química.
- 15 2. Sistema para la determinación simultánea de cationes y aniones en muestras acuosas mediante ICP-AES según la reivindicación 1 donde las conducciones y las uniones son de politetrafluoroetileno (PTFE).
- 20 3. Sistema para la determinación simultánea de cationes y aniones en muestras acuosas mediante ICP-AES según la reivindicación 1 donde el reactor tiene unas dimensiones de 1 m de largo y 0,76 mm de diámetro.
- 25 4. Sistema para la determinación simultánea de cationes y aniones en muestras acuosas mediante ICP-AES según la reivindicación 1 donde el filtro de separación tiene un tamaño de poro de 0,45 μm .
- 30 5. Sistema para la determinación simultánea de cationes y aniones en muestras acuosas mediante ICP-AES según la reivindicación 1 donde un brazo robotizado, un carrusel y un automuestreador permiten la automatización del sistema.
6. Procedimiento para la determinación simultánea de cationes y aniones en muestras acuosas mediante ICP-AES que comprende las etapas:

- 5 a) Mezclado. Aspirar mediante la bomba peristáltica un flujo constante de 0.5 mL/min de muestra y nitrato de plata. Ambos flujos se unen y posteriormente esa mezcla se une también a la conducción de ácido nítrico a idéntico flujo. La concentración de la disolución de nitrato de plata debe ser superior a la de cloruro en la muestra, sin saturar el detector, y la de ácido nítrico debe ser superior a 2 mol/L.
- 10 b) Reacción. La mezcla de las tres disoluciones pasa por el reactor donde tienen lugar las derivatizaciones químicas que permiten: determinación de cloruro, determinación de bicarbonato, determinación de sulfato y determinación de metales, de manera simultánea.
- 15 c) Separación. La mezcla pasa por el filtro de separación antes de llegar al equipo ICP-AES. Para muestras con elevado contenido en materia orgánica, la mezcla de reacción pasa además por el separador de fases conectado en paralelo, gracias a la apertura de la válvula que hace pasar la corriente por el filtro de separación o por el separador de fases, según las necesidades de cada tipo de muestra.
- 20 d) Medida. La mezcla llega al equipo ICP-AES donde tiene lugar la medida de la intensidad de señal a cada longitud de onda correspondiente, según el analito que se vaya a determinar.
7. Uso del sistema descrito en la reivindicación 1 para la determinación del balance iónico de muestras de agua.
- 25 8. Uso del sistema descrito en la reivindicación 1 para la determinación simultánea de cationes y aniones en muestras de sangre.
9. Uso del sistema descrito en la reivindicación 1 para la determinación simultánea de cationes y aniones en muestras de suelos.
- 30 10. Uso del sistema descrito en la reivindicación 1 para la determinación simultánea de cationes y aniones en muestras de suplementos alimenticios y alimentos procesados o no procesados.

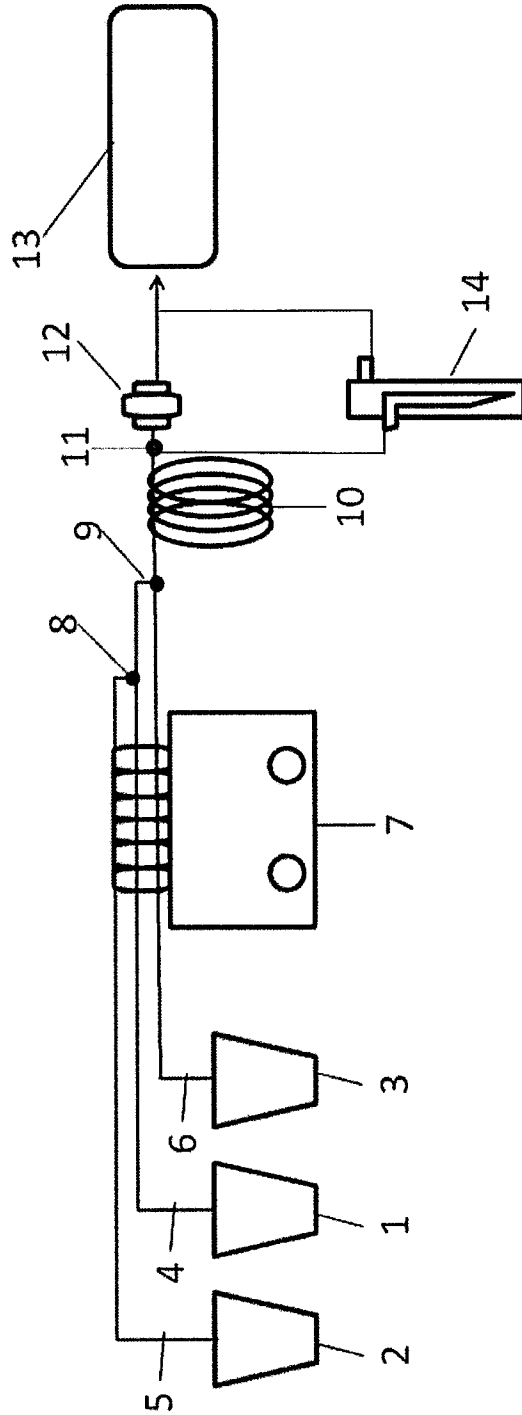


FIGURA 1

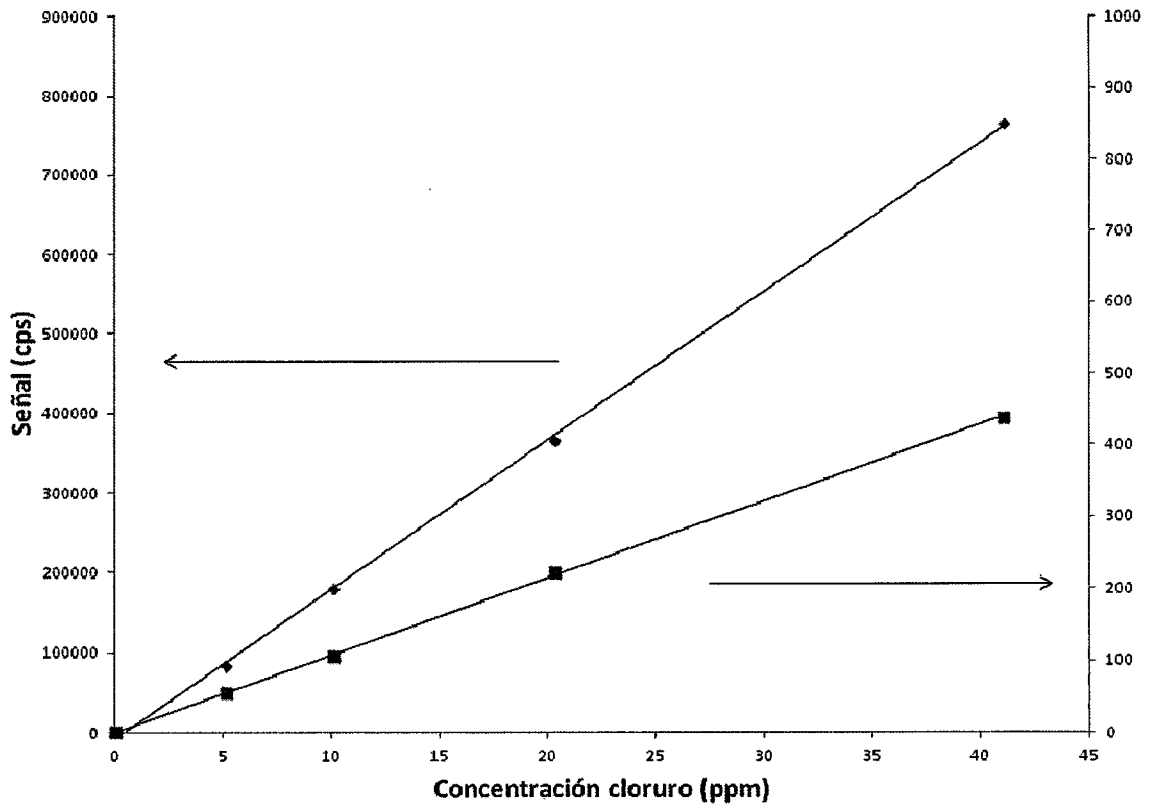


FIGURA 2

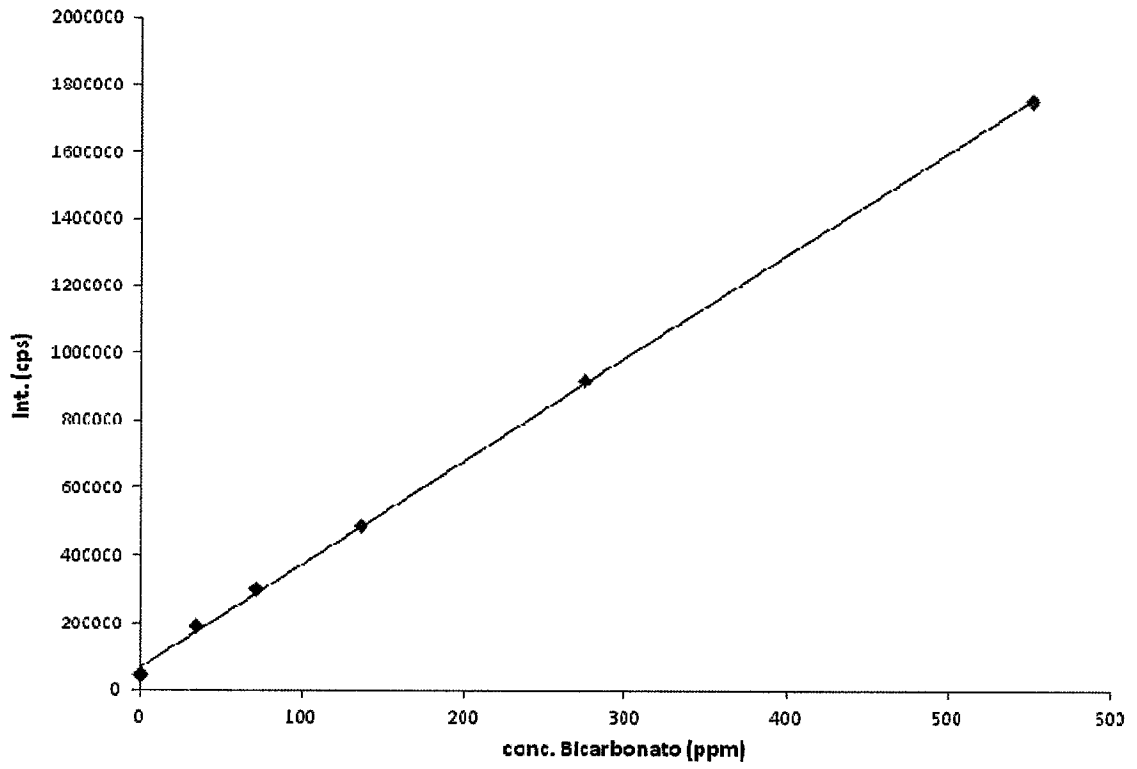


FIGURA 3

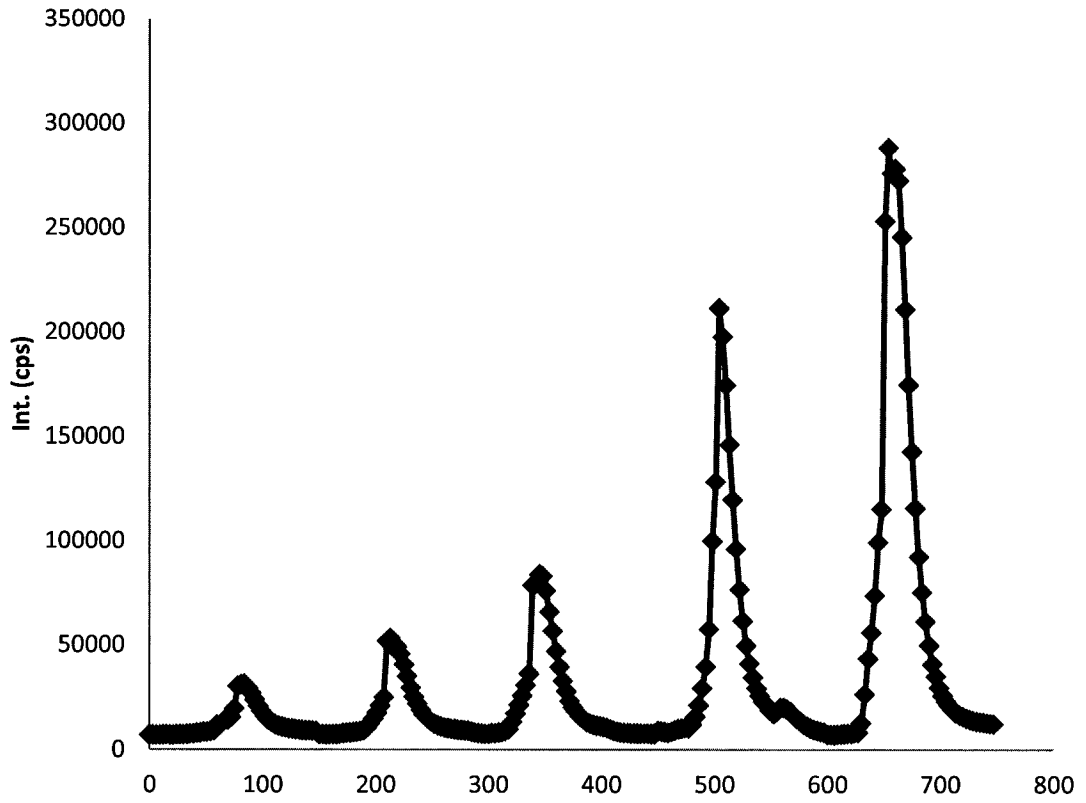


FIGURA 4