

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 609**

21 Número de solicitud: 201031621

51 Int. Cl.:

H05H 1/30 (2006.01)

G01N 21/73 (2006.01)

H01J 37/32 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

04.11.2010

43 Fecha de publicación de la solicitud:

07.05.2013

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE CORDOBA
(100.0%)
Avenida Medina Azahara, 5
14071 CORDOBA (Córdoba) ES**

72 Inventor/es:

**JIMÉNEZ BOLÍVAR, Margarita;
MUÑOZ ESPADERO, José y
CALZADA CANALEJO, María Dolores**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **DISPOSITIVO, SISTEMA Y MÉTODO DE INTRODUCCIÓN DE MUESTRAS GASEOSAS EN PLASMAS CONTENIDOS EN TUBOS DIELECTRICOS**

57 Resumen:

Dispositivo, sistema y método de introducción de muestras gaseosas en plasmas contenidos en tubos dieléctricos que comprende un tubo dieléctrico (2) y unos medios de acoplamiento de energía electromagnética (1) a la descarga, y donde la descarga, generada en el interior de un tubo dieléctrico (2) atraviesa los medios de acoplamiento de energía electromagnética (1) en donde dicha energía ha sido generada mediante un gas plasmógeno y que se caracteriza porque comprende al menos una entrada lateral (3) angulada respecto del tubo dieléctrico (2) para la entrada de la muestra en estado gaseoso, forzada mediante un flujo adicional de gas portador, en donde dicho gas portador no forma parte del gas plasmógeno.

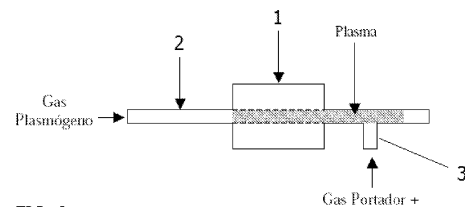


FIG. 2

DESCRIPCIÓN

Dispositivo, sistema y método de introducción de muestras gaseosas en plasmas contenidos en tubos dieléctricos

5 La presente invención se refiere a un dispositivo, sistema y procedimiento de introducción de analitos en fase gaseosa en plasmas contenidos en tubos dieléctricos. Su objetivo fundamental consiste en evitar la extinción del plasma y reducir el deterioro del tubo contenedor del mismo por los subproductos volátiles masivos que pudieran derivarse de la reacción de generación de la especie gaseosa, permitiendo así la interacción de los analitos con dicho plasma, con objeto de realizar análisis químicos de detección y cuantificación mediante técnicas de espectroscopia de emisión o de masas.

10 Además, la invención es susceptible de ser aplicada en procesos de síntesis como dispositivo de introducción de reactivos químicos con la finalidad de modificar su estructura molecular y aprovechar los productos y subproductos resultantes de la interacción entre aquellos y el plasma.

15 La invención está encuadrada en el sector técnico de los dispositivos y métodos de introducción de analitos y en el campo técnico de la investigación aplicada.

Estado de la técnica anterior

20 Los plasmas de microondas mantenidos en tubos dieléctricos a presión atmosférica presentan varias ventajas respecto a otras descargas como los plasmas de acoplo inductivo (ICP). En primer lugar pueden operar de forma estable con flujos muy bajos de gas plasmógeno, desde los 0.25 hasta los 3 slm, mientras que un plasma de acoplo inductivo precisa de flujos de 15 slm, lo que representa una disminución del coste de entre cinco y setenta veces.

25 Por otra parte, los plasmas de microondas mantenidos en tubos dieléctricos pueden mantenerse con potencias relativamente bajas que oscilan entre los 80 y los 300 W, mientras que otros dispositivos como los citados plasmas de acoplo inductivo requieren del uso de potencias superiores, entre 750 y 2000 W, lo que representa una disminución del consumo de energía eléctrica de entre 2 y 25 veces.

30 Sin embargo, los plasmas de microondas mantenidos en tubos dieléctricos son menos robustos que los ICPs, plasmas universalmente establecidos en análisis espectro-químico. Debido a esto, soportan peor la entrada de muestras líquidas a través de nebulización. Las pequeñas potencias a las que habitualmente operan los plasmas de microondas mantenidos en tubos dieléctricos, así como el menor volumen de estas descargas, hacen que no puedan desolvatar, atomizar y excitar eficazmente el analito presente en el plasma bajo la forma de aerosol. Esta característica ha hecho que la mayoría de las aplicaciones de los plasmas de microondas en análisis químico se refieran a analitos en fase gaseosa: por acoplamiento con cromatografía de gases para la detección de analitos volátiles, o bien, con técnicas de generación de especies gaseosas para analitos, originariamente en forma iónica pero capaces de formar tras la adecuada reacción un derivado volátil.

35 40 Dentro de estas últimas, un ejemplo es la técnica de generación de hidruros que ha sido ampliamente desarrollada en la determinación de analitos susceptibles de formar hidruros covalentes (As, Se, Pb, Cd...), ya que supone un método eficaz en el transporte del analito al plasma, en comparación con los sistemas de nebulización convencionales, conduciendo, además, a la eliminación de interferencias y al aislamiento del analito de una matriz compleja.

45 50 La desventaja de esta técnica en su acoplamiento con plasmas no suficientemente robustos, como los de microondas mantenidos en tubos dieléctricos, estriba en que la gran cantidad de H₂ y H₂O liberada, junto con el hidruro tras la reacción de derivatización, provoca que el volumen de la descarga disminuya drásticamente llegando a extinguirse fácilmente.

55 Este problema técnico es debido a que al penetrar las moléculas de los subproductos en el acoplador de energía absorben buena parte de la radiación de microondas que es empleada en excitar sus estados rotovibracionales, o bien desactivan gran parte de las especies excitadas a través de colisiones inelásticas de baja energía ($\propto 0.1 - 1$ eV) muy eficientes, alterando la cinética de excitación/ionización de las mismas.

60 En la literatura se recogen numerosos intentos para solucionar este problema, sin embargo, ninguna propuesta ha sido satisfactoria. La tónica común en todas ellas es que el gas portador de las especies volátiles con todos o parte de los subproductos volátiles de la reacción de formación (en muchos casos se utilizan trampas para su retención, al menos en parte) es añadido, mediante una conexión, al flujo principal, formando parte del gas con el que se genera la descarga, tal y como muestra la figura 1.

Explicación de la invención

En el actual estado de la técnica no se describen dispositivos, sistemas o métodos en los que el flujo portador de los analitos en fase gaseosa sea introducido en el plasma una vez generado éste y sin formar parte del gas utilizado para generar la descarga. Para lograr este objetivo y evitar los inconvenientes señalados en apartados anteriores, se propone una invención que consiste en un dispositivo, sistema y método de introducción de muestras volátiles en plasmas contenidos en tubos dieléctricos.

Más concretamente, el dispositivo de introducción de muestras gaseosas en plasmas contenidos en tubos dieléctricos, objeto de la presente invención, comprende un tubo dieléctrico y unos medios de acoplamiento de energía electromagnética a la descarga; y en donde dicha descarga, que es generada en el interior de un tubo dieléctrico, atraviesa los medios de acoplamiento de energía electromagnética; dicha energía ha sido generada mediante un gas plasmógeno y se caracteriza porque comprende al menos una entrada lateral angulada respecto del tubo dieléctrico para la entrada de la muestra en estado gaseoso, forzada mediante un flujo adicional de gas portador, en donde dicho gas portador no forma parte del gas plasmógeno.

En un segundo aspecto de la invención se reivindica el sistema de introducción de muestras gaseosas en plasmas contenidos en tubos dieléctricos que comprende al menos un dispositivo como el descrito.

Finalmente, en un tercer aspecto de la invención, el método de introducción de muestras gaseosas en plasmas contenidos en tubos dieléctricos, implementado en el dispositivo o en el sistema anteriormente descrito se caracteriza porque comprende una etapa de introducción de la muestra en estado gaseoso forzada mediante un flujo adicional de gas portador en, al menos una entrada lateral angulada del tubo dieléctrico, y donde dicho gas portador no forma parte del gas plasmógeno.

La presente invención, por tanto, emplea un tubo con una o más entradas adicionales por las que introducir el analito derivatizado y los subproductos volátiles. Dicha introducción del analito se realiza en forma gaseosa, forzada mediante un flujo adicional de gas, preferentemente similar en composición al gas plasmógeno, pero sin formar parte de dicho gas.

Las dimensiones y forma del tubo pueden ser modificadas para adaptarse a distintas geometrías y acopladores de energía electromagnética, así como para favorecer al máximo el contacto plasma-analito.

Su aplicabilidad se extiende al uso de fuentes de excitación en espectroscopia de emisión y espectrometría de masas, utilizándose con flujos del gas plasmógeno superiores a 0.25 slm y para potencias de microondas aplicadas superiores a 80 W.

Con la presente invención se mantienen las ventajas de operar con descargas contenidas en tubos dieléctricos (pequeñas potencias aplicadas y flujos de gas), sin que la introducción del analito comprometa la estabilidad de la descarga, ya que permite la introducción de los mismos, previa derivatización, para su ionización y/o excitación mediante plasmas mantenidos en tubos dieléctricos, que presentan, típicamente, un consumo menor de gas y potencia eléctrica que otras descargas convencionalmente utilizadas, como los plasmas de acoplo inductivo. Al mismo tiempo, la invención permite obtener atmósferas de composición controlada en las que no penetren sustancias químicas del aire circundante sin necesidad de aislamiento adicional del plasma.

La presente invención puede aplicarse igualmente en procesos de síntesis, como dispositivo de introducción de los reactivos químicos en los que fuese necesario que la interacción entre el analito y el plasma se lleve a cabo en zonas fuera del dispositivo acoplador, para evitar la acumulación de productos sólidos en el interior del tubo dieléctrico que pudieran conducir a problemas de estabilidad de la descarga.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

Breve descripción de los dibujos

FIG 1. Muestra esquemáticamente el dispositivo utilizado convencionalmente para la introducción de muestras en descargas contenidas en tubos dieléctricos.

FIG 2. Muestra esquemáticamente el dispositivo objeto de la presente invención.

FIG 3. Muestra esquemáticamente el tubo empleado en el ejemplo de realización de la invención

FIG 4. Representa esquemáticamente el diseño del dispositivo utilizado en el ejemplo de realización de la

invención.

FIG 5. Representa la longitud de las columnas de plasma en función de los valores de potencia de microondas y flujo de gas plasmógeno empleados en el ejemplo de realización de la invención.

FIG 6. Representa el perfil espectral característico de la línea de emisión de As I a 277.022 nm obtenida para 250 W de potencia y 0.625 slm en el ejemplo de realización de la invención.

Exposición detallada de modos de realización y ejemplos

Tal y como muestra la figura 1, el estado de la técnica recoge un dispositivo que comprende un tubo dieléctrico por donde se introduce un gas plasmógeno; y donde dicho tubo comprende un dispositivo de acoplo de energía, por donde discurre el plasma, introduciéndose mezclado con él, el gas portador y el analito.

Esta figura 1 muestra un dispositivo similar al utilizado como ejemplo de realización de la presente patente, pero en el que la entrada del gas portador con el analito se realiza conjuntamente usando la misma vía que la del gas plasmógeno, como es habitual en las aplicaciones analíticas de los plasmas. Este dispositivo fue utilizado para realizar diversas pruebas preliminares al objeto de comparar los resultados de ambos métodos de introducción de muestras.

En las pruebas realizadas con el dispositivo indicado en la figura 1, usando la configuración convencional, se pudo comprobar que al utilizar el gas portador de la muestra junto con el gas principal para generar la descarga se producía la extinción casi instantánea de la misma o se producían daños irreparables en el tubo de cuarzo (por ejemplo, la fusión del tubo) que obligaban a detener la experiencia, que son los problemas que se pretenden solucionar a través de la presente invención. Por lo tanto, fue imposible realizar medidas a través de las cuales contrastar las capacidades analíticas de la descarga con este tipo de dispositivo.

Para solucionar los problemas indicados para esta solución técnica, la figura 2 muestra esquemáticamente una realización práctica del dispositivo objeto de la presente invención. En dicho dispositivo se utilizó un acoplador de energía electromagnética (1) a la descarga, que en el ejemplo fue un *surfatrón* (un acelerador de partículas experimentales que utilizan la aceleración del plasma para medidas muy altas de eV en distancias más reducidas que los aceleradores tradicionales) operando en modo continuo a una frecuencia de 2.45 GHz, suministrando potencias entre los 100 y los 250 W. La descarga, generada en el interior de un tubo dieléctrico (2) preferentemente de cuarzo, que atraviesa el dispositivo de acoplamiento de energía electromagnética (1), fue generada utilizando argón de gran pureza (99.999%) como gas plasmógeno.

El tubo dieléctrico (2) está realizado en cuarzo para garantizar la visibilidad del interior, si bien es posible su fabricación mediante otros materiales dieléctricos, como el rubí, el zafiro, las cerámicas u otros equivalentes que ofrezcan mejores propiedades electromagnéticas, térmicas y mecánicas. Así pues, tomando como base un tubo de cuarzo de 45 cm de longitud con radios interno (r_i) y externo (r_e) de 2 y 3 mm, respectivamente, se añadió un saliente lateral (3) de 4 cm de longitud al objeto de introducir la muestra una vez generado el plasma en una zona posterior a los medios de acoplamiento de energía electromagnética (1), como se puede observa en la figura 3.

Las dimensiones del tubo dieléctrico (2) en este caso se eligieron de tal forma que fueran suficientemente pequeñas para permitir su introducción en la cavidad destinada a tal efecto en el acoplador de microondas (8.5 mm de diámetro) garantizando que no se produjera la filamentación de la descarga, lo cual puede suceder para radios internos superiores a 2 mm en las condiciones de trabajo del ensayo (2.45 GHz, presión atmosférica y argón como gas plasmógeno); donde dicha filamentación tiene como consecuencia una disminución del contacto entre el plasma y la muestra. Al mismo tiempo, se eligió un radio interno suficientemente grande para asegurar que la expansión de la descarga y la presencia de especies activas al introducir el analito no comprometiesen la integridad física del tubo (2). Para otros dispositivos de trabajo las dimensiones del tubo (2) pueden variar de acuerdo con las necesidades propias del sistema. En la tabla 1 se resumen las condiciones de trabajo indicadas anteriormente.

Dispositivo Acoplador	Surfatron
Frecuencia de Trabajo	2.45 GHz
Potencia de Microondas	100 – 250 W
Gas Plasmógeno	Argón
Gas de Arrastre del analito	Argón
Flujo de gas	0.25 - 1 slm

Tabla 1

Como se ha dicho anteriormente, los plasmas de microondas mantenidos en tubos dieléctricos son menos robustos que los ICPs, plasmas universalmente establecidos en análisis espectroquímico. Esta característica ha hecho que la

mayoría de las aplicaciones de los plasmas de microondas en análisis químico se refieren a analitos acoplados con técnicas de generación de especies gaseosas. De entre estas técnicas, destaca la de generación de hidruros.

La desventaja de esta técnica en su acoplamiento a plasmas de microondas mantenidos en tubos dieléctricos, estriba en que la gran cantidad de H_2 y H_2O liberada junto con el hidruro, tras la reacción de derivatización, provoca que el volumen de la descarga disminuya drásticamente llegando a extinguirse fácilmente. Por ello, otros plasmas de microondas más robustos como las antorchas de inyección axial también han sido estudiados, pero con límites de detección 5 veces inferiores a los encontrados con ICP.

No obstante, la mayor innovación en el campo de las descargas de microondas para espectrometría atómica tiene lugar en el área de los plasmas generados en tubos de cuarzo. En los sistemas de generación de hidruros en flujo continuo acoplados a este tipo de plasmas, debido a la baja tolerancia de estas descargas a los líquidos, se hace necesario el uso de condensadores de agua o de células de ácido sulfúrico concentrado para eliminar los residuos de agua antes de la introducción en el plasma. Además, para solucionar la inestabilidad por el exceso de H_2 suele trabajarse con concentraciones limitadas de borohidruro, en contra de aquellas utilizadas en el acoplamiento con otras técnicas de detección como la absorción atómica o la fluorescencia. A pesar de los muchos intentos recogidos en la literatura para solucionar los problemas de inestabilidad de los plasmas de microondas con este propósito, ninguna propuesta ha sido totalmente satisfactoria, y a día de hoy el acoplamiento de la generación de hidruros con plasmas sigue basándose primordialmente en el uso del ICP.

En nuestra investigación hemos aplicado el dispositivo propuesto (figura 2) a la determinación analítica de arsénico (figura 4), empleando la técnica de generación de hidruros para transformar el analito en una especie gaseosa (AsH_3). Con este montaje pudo conseguirse la introducción de los productos y subproductos volátiles (AsH_3 , H_2 y H_2O) de la reacción de generación del hidruro sin que fuera necesario ningún paso previo de eliminación de los subproductos.

En su puesta a punto, se empleó una disolución de As^V de 1 mg/l con el objetivo de obtener una señal suficientemente intensa para los valores de potencia de microondas y flujo de gas plasmógeno utilizados, a fin de realizar la optimización del plasma desde el punto de vista de estos parámetros. En cuanto al borohidruro, numerosos autores proponen como concentración óptima valores comprendidos entre 0.5 y 1%. Nosotros hemos elegido el valor más alto con objeto de llevar al límite la capacidad de tolerancia de nuestro dispositivo frente al hidrógeno. Ambas disoluciones fueron introducidas en el sistema mediante una bomba peristáltica y mezcladas en un bucle de reacción. La mezcla resultante fue conducida a un separador gas-líquido convencional donde las especies volátiles emergentes fueron separadas y arrastradas por un flujo de argón de 150 ml/min.

Todos los reactivos usados fueron de grado analítico. Para la preparación de las disoluciones y lavado del material de laboratorio se empleó agua desionizada de alta pureza Milli-Q (Millipore Co., Bedford, MA, Usa). Todo el material utilizado fue lavado y sumergido en una solución de HNO_3 al 20% v/v durante por lo menos 24 horas con el objeto de eliminar cualquier tipo de contaminación del material y sobre todo trazas del metal en estudio. En el momento de su uso, el material se enjuagó con agua desionizada y se curó con la solución a utilizar.

Las disoluciones de borohidruro sódico fueron diariamente preparadas disolviendo el reactivo puro (Sigma-Aldrich) en hidróxido sódico al 0.4% (peso/peso). La disolución de trabajo de As^V 1 mg/l en HCl 6M fue obtenida por dilución de una disolución estándar de concentración 1 g/l, preparada a partir del reactivo puro Na_2HAsO_4 (Merck).

Las condiciones de la generación on-line del hidruro volátil de arsénico se resumen en la tabla 2.

Condiciones de Generación del Hidruro

NaBH ₄		1% (peso/peso)
NaOH		0.4% (peso/peso)
Arsénico	1 ppm	
HCL		6 M
Flujo de las disoluciones	1.13 ml/min	
Temperatura		25° C
Gas de Arrastre		Argon 99.999%
Flujo de gas de arrastre		150 ml/min

Tabla 2

El dispositivo óptico utilizado para la detección de la radiación luminosa emitida por el plasma en esta realización consta de un monocromador de 0.64 m de distancia focal, un detector CCD, una fibra óptica de 1000 μm y 3 m de longitud para la recogida de la radiación, y un software diseñado para la adquisición de datos y el control global del dispositivo óptico. En la tabla 3 aparecen recogidas las características más relevantes de los componentes citados anteriormente.

Monocromador	FHR-640 (Jobin–Yvon Horiba) Red de Difracción de 2400 líneas/mm Resolución espectral de 16 pm para Rendija 10 μm
Cámara CCD	1024x256–OPEN-SYN
Software de Control	Labspec® (Jobin–Yvon)
Fibra Óptica	1000 M SMA/SMA (3 metros)

5

10 Tabla 3

15

20

El uso del dispositivo de la figura 2 permitió introducir la muestra sin comprometer la estabilidad de la descarga o la integridad del tubo (2), quedando un tramo de longitud L por encima del punto de introducción de la muestra (3) en la dirección del flujo; tramo en el que el plasma interactuaba con la muestra introducida lateralmente, permitiendo así la excitación de la misma. Esta longitud fue medida para diferentes flujos de gas plasmógeno y potencias de microondas empleando un catetómetro, al objeto de conocer el segmento de plasma que interaccionaba con la muestra ya que este es un factor muy importante a la hora de determinar el tiempo de residencia de la muestra en el plasma. Los resultados obtenidos para dichas medidas se muestran en la figura 5, y en ellos puede verse cómo el aumento del flujo de gas plasmógeno o la potencia cedida a la descarga a través del acoplador incrementan la longitud L en la que la muestra está en contacto con la descarga.

25

Para verificar que el sistema de introducción de muestras, además de asegurar la estabilidad del plasma y evitar la extinción del mismo, permite mantener las capacidades analíticas de la descarga, se realizaron medidas espectroscópicas de la intensidad de la línea espectral del arsénico atómico (As) situada en 277.022 nm, llevándose a cabo varias pruebas variando las condiciones operativas del sistema en los rangos indicados en la tabla 1 y manteniendo las condiciones correspondientes a la generación del hidruro de la tabla 2. La figura 6 muestra un perfil espectral característico de dicha línea. Los valores para la señal de analito expresada como señal de analito/fondo (SBR), para las condiciones operativas consideradas, se muestran en la tabla 4.

30

		Potencia de microondas			
		100 W	175 W	250 W	
Flujo de Ar		SBR			
		0.250 slm	-	-	12.4
		0.625 slm	-	3.0	20.5
		1.000 slm	0.2	3.2	3.8

Tabla 4

REIVINDICACIONES

5 1.- Dispositivo de introducción de muestras gaseosas en plasmas contenidos en tubos dieléctricos que comprende un tubo dieléctrico (2) y unos medios de acoplamiento de energía electromagnética (1) a la descarga, y donde la descarga, generada en el interior de un tubo dieléctrico (2) atraviesa los medios de acoplamiento de energía electromagnética (1) en donde dicha energía ha sido generada mediante un gas plasmógeno y que **se caracteriza porque** comprende al menos una entrada lateral (3) angulada respecto del tubo dieléctrico (2) para la entrada de la muestra en estado gaseoso, forzada mediante un flujo adicional de gas portador, en donde dicho gas portador no forma parte del gas plasmógeno.

10 2.- Sistema de introducción de muestras gaseosas en plasmas contenidos en tubos dieléctricos que se caracteriza porque comprende al menos un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1.

15 3.- Método de introducción de muestras gaseosas en plasmas contenidos en tubos dieléctricos, implementado en el dispositivo de la reivindicación 1 o en el sistema de la reivindicación 2 **que se caracteriza porque** comprende una etapa de introducción de la muestra en estado gaseoso forzada mediante un flujo adicional de gas portador en, al menos una entrada lateral angulada del tubo dieléctrico (2), y donde dicho gas portador no forma parte del gas plasmógeno.

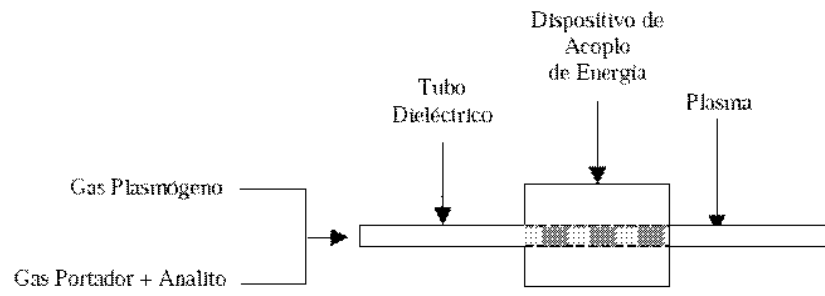


FIG. 1

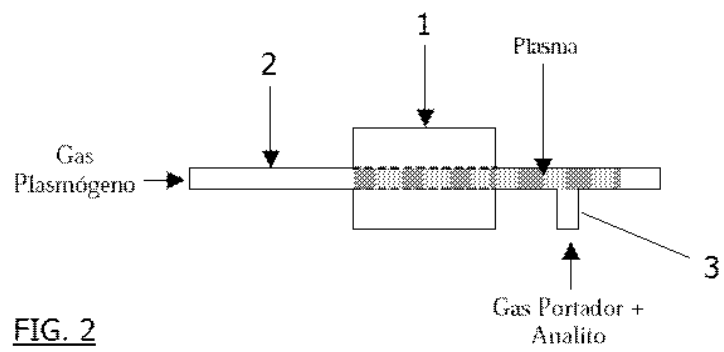


FIG. 2

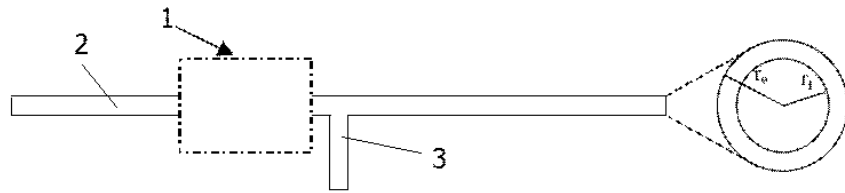


FIG. 3

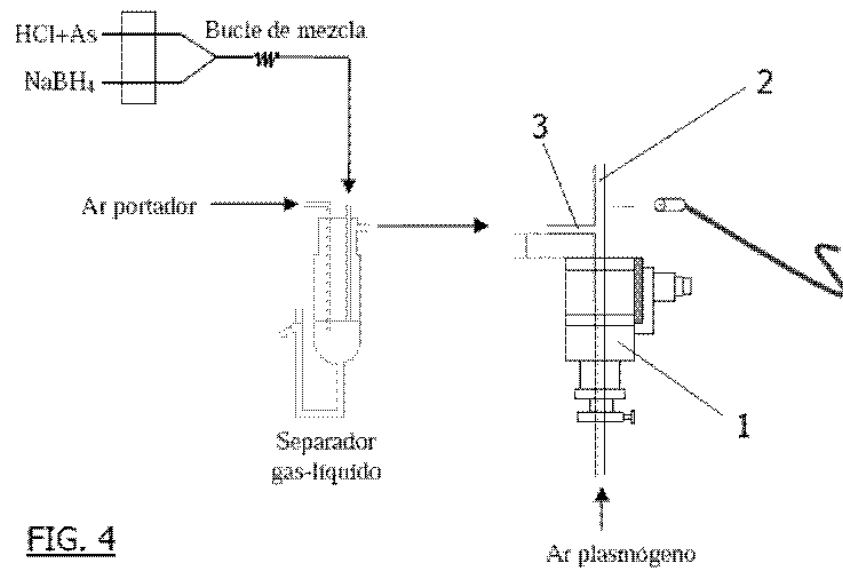


FIG. 4

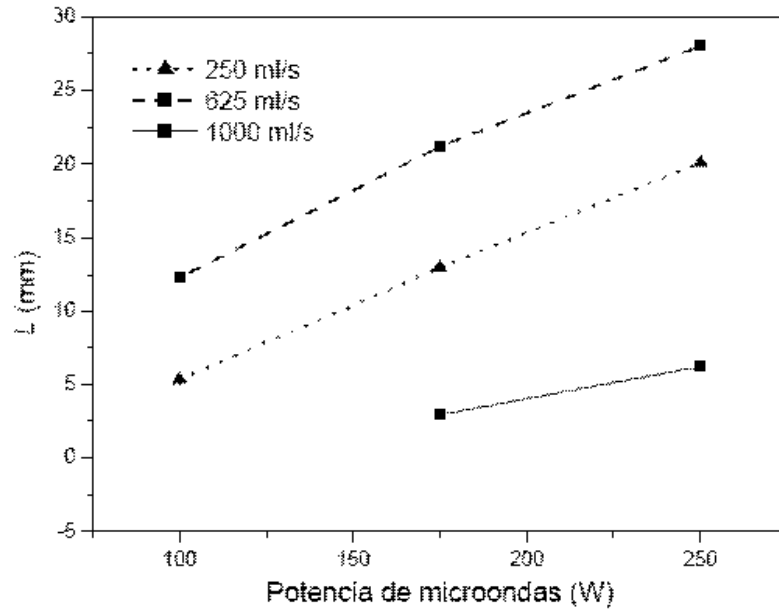


FIG. 5

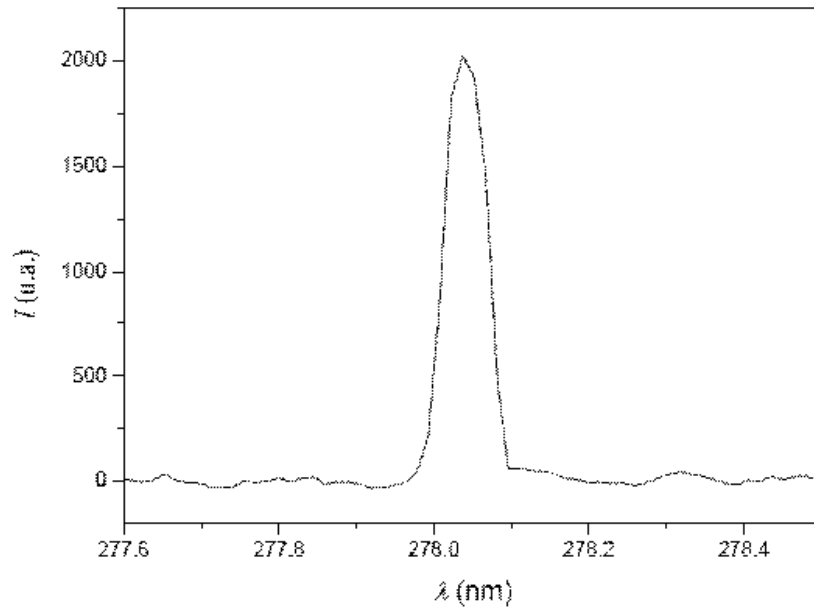


FIG.6