

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 277 707**

21 Número de solicitud: 200402303

51 Int. Cl.:

B01F 3/04 (2006.01)

B01F 5/04 (2006.01)

B05B 7/04 (2006.01)

B05B 7/06 (2006.01)

G01N 21/71 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **22.09.2004**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2007**

Fecha de la concesión: **19.05.2008**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.2008**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

73 Titular/es: **Universidad de Sevilla**
OTRI-Pabellón de Brasil
Paseo de las Delicias, s/n
41012 Sevilla, ES
Universidad de Alicante

72 Inventor/es: **Gañán Calvo, Alfonso M.;**
Almagro Fernández, Beatriz y
Canals Hernández, Antonio

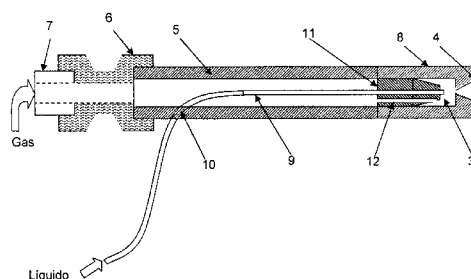
74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la producción de aerosoles líquidos y su uso en espectrometría analítica (atómica y de masas).**

57 Resumen:

Procedimiento y dispositivo para la producción de aerosoles líquidos y su uso en espectrometría analítica (atómica y de masas).

El procedimiento de la presente invención permite la aerosolización de una muestra de líquido para su introducción y análisis en un sistema de espectroscopía atómica y/o de masas. Para ello, se fuerza la salida del líquido a través de una boquilla de eyección situada en el interior de una cámara a presión dotada de un orificio de salida redondo, abierto al exterior y situado frontalmente ante dicha boquilla de eyección; el líquido impulsado avanza en forma de chorro capilar hacia el exterior con una entrefase estable líquido-gas y abandona la cámara experimentando seguidamente un proceso de inestabilización que lo fragmenta en microgotas. A su salida, el aerosol es expuesto a un medio externo que produce un fenómeno químico-físico mensurable y característico capaz de ser utilizado para el análisis cualitativo y/o cuantitativo. Uno de los rasgos principales de la invención es la obtención controlada y reproducible de un aerosol fino y homogéneo.



ES 2 277 707 B1

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo para la producción de aerosoles líquidos y su uso en espectrometría analítica (atómica y de masas).

5

Objeto de la invención

El procedimiento de la presente invención permite la aerosolización de una muestra de líquido para su introducción y análisis en un sistema de espectroscopia atómica y/o de masas. Para ello, se fuerza la salida del líquido a través de una boquilla de eyección situada dentro de una cámara a presión dotada de un orificio de salida redondo, abierto al exterior y situado frontalmente ante dicha boquilla de eyección; el líquido impulsado avanza en forma de chorro capilar hacia el exterior con una interfase estable líquido-gas y abandona la cámara experimentando seguidamente un proceso de inestabilización que lo fragmenta en microgotas. A su salida, el aerosol es expuesto a un medio externo que produce un fenómeno químico-físico mensurable y característico capaz de ser utilizado para análisis cualitativo y/o cuantitativo. Uno de los rasgos principales de la invención es la obtención controlada y reproducible de un aerosol fino y homogéneo.

Estado de la técnica

Un campo de aplicación destacado de los dispositivos de nebulización es el desarrollo de sistemas de introducción de muestras líquidas para su análisis elemental mediante técnicas espectroscópicas ("flame atomic absorption spectrometry", FAAS, "inductively coupled plasma-optical emission spectrometry", ICP-OES o ICP-AES, e "inductively coupled plasma-mass spectrometry", ICP-MS). En todas estas técnicas analíticas el nebulizador más utilizado es el denominado de tipo neumático (concéntrico o de flujo cruzado), en el cual una corriente de gas a presión es la causante de las inestabilidades superficiales que permiten generar un aerosol. Este tipo de nebulizadores ha sido muy utilizado, fundamentalmente por su robustez y facilidad de manejo; sin embargo, presenta algunas limitaciones que han hecho necesario el desarrollo de otros sistemas de generación de aerosoles con fines analíticos; entre ellos, el más utilizado es el nebulizador ultrasónico y, más recientemente, el "electrospray". Tales sistemas, aunque presentan ventajas, también poseen importantes limitaciones, como su alto coste y dificultad de manejo, o su inadecuación para ciertos tipos de muestras (e.g., de alto contenido salino). Sin embargo, todos ellos siguen presentando algunas limitaciones que hacen necesario el desarrollo de un nebulizador más universal que combine el mayor número de las ventajas de los otros nebulizadores con el menor número de sus limitaciones. Esta es la propuesta de la nueva tecnología "Flow Focusing", FF.

En todas las técnicas espectroscópicas utilizadas para el análisis elemental inorgánico se hace uso de una llama o plasma para dar lugar a diversos procesos en la muestra, tales como la desolvatación-vaporización-atomización-ionización-excitación. Condición común a tales técnicas es la presencia de átomos o iones susceptibles de absorber o emitir radiación característica o la cuantificación de iones, caracterizados sobre la base de su relación masa/carga (m/z). Las primeras son las denominadas técnicas de absorción o emisión atómica; las segundas componen el campo de la espectrometría de masas aplicada al análisis elemental inorgánico. En la práctica totalidad de las técnicas se requiere una fase previa de atomización de la muestra, en fase de disolución, objeto de análisis. Así, por ejemplo, la espectroscopia de absorción atómica con llama (FAAS) es muy común y fiable para la detección y cuantificación de metales y metaloides en muestras de origen ambiental y fluidos biológicos (suero sanguíneo, orina, etc). La muestra es aspirada, convertida en un aerosol y mezclada con gases, como aire/acetileno u óxido nitroso/acetileno; seguidamente, se produce la ignición de la mezcla de gases produciendo una llama cuya temperatura varía entre 2100°C y 3200°C. Otras tecnologías de análisis elemental de muestras líquidas no requieren de nebulizadores, por ejemplo, la espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS).

En los últimos años han experimentado un importante incremento en su uso las técnicas analíticas basadas en plasmas (ICP-AES e ICP-MS). Con ambas técnicas de análisis, si la muestra es sólida, normalmente es disuelta y mezclada con un gas antes de ser sometida a la acción del plasma. Bajo dicha acción, las gotas experimentan los procesos de desolvatación- vaporización-atomización-ionización-excitación en los breves instantes de permanencia de las mismas en el seno del plasma. Así, cuando el plasma es usado como fuente de excitación, la técnica es conocida como ICP-AES, y cuando es utilizado como fuente de ionización se trata de ICP-MS. Para el análisis cuantitativo, en la primera de las técnicas se mide el número de fotones emitidos por los átomos o iones excitados de los analitos mientras que en la segunda se mide el número de iones de los mismos. Las técnicas basadas en plasmas analíticos presentan una serie de ventajas que las hacen muy interesantes en los laboratorios analíticos; entre ellas se encuentran: (i) bajos límites de detección; (ii) amplio intervalo lineal; (iii) capacidad de análisis multielemental; (iv) rapidez del análisis; (v) posibilidad de realizar determinaciones de relaciones isotópicas; (vi) versatilidad y facilidad de automatización.

A pesar de los años transcurridos desde sus comienzos y de los intensos esfuerzos en investigación y desarrollo realizados, el módulo de introducción de muestras líquidas es todavía el punto débil en las técnicas espectroscópicas dedicadas al análisis elemental inorgánico descritas anteriormente. Es frecuente que sólo un pequeño porcentaje de la muestra llegue a quedar expuesto al atomizador (5-10% en llama y 1-2% en plasma). El módulo de introducción de muestra suele constar de dos etapas separadas: a) la generación del aerosol; b) la selección de gotas. La primera se produce en el nebulizador mientras que la segunda lo hace en la cámara de nebulización y/o sistema de desolvatación.

En la nebulización neumática la muestra puede ser aportada de dos formas diferentes: (i) por aspiración libre; (ii) por aspiración forzada. En la primera la muestra es succionada por efecto Venturi del gas utilizado para generar el aerosol, mientras que en la segunda la muestra es aspirada, normalmente a valores próximos a 1 mL/min, mediante una bomba peristáltica o algún dispositivo similar que asegure un flujo constante de muestra, con independencia de sus características.

Cuando las gotas son mayores que 8-10 μm , las fuentes de atomización utilizadas (llamas y plasmas) son incapaces, en el breve intervalo de tiempo que dura el paso de las gotas por el atomizador, de desencadenar todos los procesos que permiten dejar los átomos o iones preparados para emitir radiación (ICP-AES) o ser introducidos y separados en el espectrómetro de masas (ICP-MS). Por ello, la función de la cámara de nebulización consiste en filtrar las gotas mayores de 15 μm . Otra función importante de la cámara consiste en amortiguar los pulsos de la bomba peristáltica que se verían reflejados en la señal, deteriorando la precisión del análisis. De ahí que, cuando se utilizan sistemas de nebulización en espectroscopia analítica, sea muy recomendable generar aerosoles lo más finos posible. De esta forma aumentaría el transporte de analito a través de la cámara de nebulización y, además, se favorecerían los procesos en el plasma, todo lo cual conduciría finalmente a incrementar la sensibilidad de la técnica.

El proceso de generación de un aerosol, de forma general, se puede considerar que es originado por una inestabilidad producida en la superficie de una vena líquida. Los sistemas de nebulización se pueden clasificar atendiendo a la forma (o tipo de energía utilizada) de generar dicha inestabilidad. La inestabilidad puede ser generada: (i) mediante un gas a presión, caso de los nebulizadores neumáticos; (ii) mediante la aplicación de un campo eléctrico (“electrospray”); (iii) mediante la presión ejercida sobre una masa líquida al pasar por un estrechamiento (nebulizador hidráulico de alta presión); (iv) mediante energía ultrasónica (nebulizadores ultrasónicos); (v) mediante otros sistemas (rotatorio o centrifugacional, nebulizadores térmicos convencionales o por microondas, etc): vease, por ejemplo, (i) Boumans, P.W.J.M., (ed.), *“Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy”*, dos volúmenes, Wiley, 1987; (ii) Montaser, A. (ed.), *“Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”*. Wiley, 1998; (iii) Montaser, A. y Golightly, D.W., (eds.), *“Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry”*, 2ª edición. VCH, 1992; (iv) Todolí, J.L.; Mora, J.; Hermandis, V. y Canals, A., *“Sistemas de Introducción de Muestras Líquidas en Espectrometría Atómica”*, Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1996.

Los nebulizadores neumáticos presentan dos configuraciones importantes: (i) concéntricos; (ii) flujo cruzado. En el primero la corriente líquida es transportada hasta la punta del nebulizador a través de un tubo capilar concéntrico con la conducción del gas de nebulización. El aerosol se forma en la boquilla del capilar. Estos nebulizadores proporcionan una excelente sensibilidad y estabilidad, especialmente si la disolución está limpia. Sin embargo, pueden presentar problemas de bloqueo al trabajar con muestras con altos contenidos salinos o suspensiones. Además, la eficiencia de transporte de analito se encuentra en el intervalo de 1-10% según la técnica analítica (5-10% en FAAS y 1-2% en ICP-AES e ICP-MS). En las técnicas basadas en plasmas los nebulizadores concéntricos suelen ser de vidrio. Los nebulizadores de flujo cruzado consisten en dos capilares colocados perpendicularmente y por cada uno de ellos sale la muestra líquida a nebulizar y el gas de nebulización. El capilar de salida del líquido se encuentra en posición vertical y el de salida del gas de nebulización forma un ángulo de 90° con respecto al del líquido. Generalmente, el líquido es expresamente impulsado mediante una bomba peristáltica. Los nebulizadores de flujo cruzado no son tan eficientes en la creación de microgotas pero aseguran un funcionamiento más robusto y menos propenso al bloqueo. Un nebulizador neumático especialmente apropiado para aumentar el transporte de analito es el denominado nebulizador de inyección directa (“Direct Injection Nebulizer”, DIN). Dicho nebulizador genera el aerosol neumáticamente en la base del plasma con lo que el transporte de analito es del 100%, lo cual se refleja en unas mejoras significativas de la sensibilidad.

Recientemente, debido a la necesidad de analizar cantidades cada vez menores de muestra (fluidos biológicos, muestras de alto valor añadido...) ha surgido la necesidad de diseñar unos nuevos nebulizadores neumáticos que permiten trabajar a flujos del orden de unos pocos cientos, o menos, de $\mu\text{L}/\text{min}$. Estos son los denominados micronebulizadores. También se ha desarrollado un micronebulizador de inyección directa (DIHEN). Aunque estos nebulizadores mejoran significativamente el transporte de analito, por sus dimensiones son muy propensos al bloqueo y su manejo es complejo.

Existen numerosas modalidades adicionales de nebulización, tales como el nebulizador de flujo paralelo, apto para líquidos con sólidos inertes en suspensión; el nebulizador CMA (Concomitant Metals Analyzer), especialmente adaptado a mediciones ambientales, donde las concentraciones son muy bajas; el nebulizador neumático JY, idóneo para metales procedentes de abrasión en aceites.

Por otra parte, actualmente es posible producir una corriente continua de microgotas o de microburbujas homogéneas y controlables mediante una tecnología conocida como “flujo enfocado” (“Flow Focusing”, o FF). El procedimiento para ello requiere una instalación mecánica de gran simplicidad, como se indica en diversas publicaciones del sector (véase, por ejemplo, Gañán-Calvo 1998, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, p. 285). Mediante esta técnica, se produce un microchorro capilar de líquido, siendo éste enfocado mediante el flujo simultáneo y envolvente de un gas que se desplaza coaxialmente con el chorro líquido antes citado. El microchorro líquido así formado experimenta una rotura capilar (véase Chandrasekhar 1961 “Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability”, p. 541) después de ser expelido al exterior a través del orificio de salida del dispositivo. Este fenómeno está encontrando campos potenciales de aplicación en numerosos ámbitos tecnológicos: biomedicina, industria farmacéutica, alimentación y microingeniería (cristales fotónicos, fibras, microburbujeo...).

La patente US-6 119 953 presenta un procedimiento de atomización de líquidos basado en la tecnología FF; dada la importancia de esta referencia, de la que el actual desarrollo es una derivación posterior, se utilizará la citada patente (D1) como referencia de partida en las reivindicaciones de la presente invención.

5 La presente invención pretende combinar las ventajas de un diseño sencillo y robusto con la especialización en micromuestras. Con tal fin, y basándose en el mecanismo descrito en las referencias sobre FF, se selecciona un modo de operación que consigue la producción de un aerosol muy fino, homogéneo y reproducible. Con ello se consigue aumentar el transporte de disolución hasta el plasma lo cual favorece la señal analítica. Además, el hecho de que la vena líquida no entre en contacto con las paredes de la salida del nebulizador impide el bloqueo del mismo por
10 deposiciones de restos de analito o partículas en suspensión. Por otra parte, puede asegurarse un control eficaz de las superficies libres en la zona de generación de aerosol mediante la selección óptima de los materiales de conductos y cámaras que se encuentran en contacto con las corrientes de líquido (muestra) y gas (auxiliar) utilizadas para la generación de gotas.

15 **Descripción de las figuras**

Figura 1: Detalle de un dispositivo de nebulización de una muestra líquida, según la presente invención, donde se detallan:

- 20 (1) canal de alimentación;
 (2) boquilla de eyección;
 (3) cámara a presión;
 25 (4) orificio de salida.

Figura 2: Dispositivo con arreglo a la forma de realización descrita en el texto (capítulo “*Forma de Realización de la Invención*”), donde se detallan:

- 30 (3) cámara a presión;
 (4) orificio de salida;
 (5) tubo alimentador de gas;
 35 (6) conector comercial de dos vías;
 (7) fuente de gas o aire comprimido;
 40 (8) tubo de eyección
 (9) orificio lateral ajustado a las dimensiones del tubo de eyección a través de la pared del tubo alimentador de gas;
 45 (10) pieza de sujeción de forma cilíndrico-cónica;
 (11) orificios pasantes perforados en la pieza de sujeción.
 (12) orificio de alimentación de gas a la cámara a presión.

50 Figura 3: Vista de un dispositivo de análisis de muestras líquidas mediante un instrumento de Espectrometría Atómica/Masas utilizando un dispositivo de nebulización de la muestra según la presente invención, en la que se detallan:

- 55 (1) canal de alimentación;
 (2) boquilla de eyección;
 (3) cámara a presión;
 60 (4) orificio de salida;
 (13) cámara de nebulización
 (14) antorcha
 65 (15) plasma
 (16) sistema analizador/detector

Descripción de la invención

El objeto de la presente invención es un dispositivo y procedimiento de atomización o nebulización de un líquido objeto de análisis espectrométrico mediante el uso de un gas impulsor que es introducido a presión en dicho dispositivo. Ambos fluidos son expulsados al exterior tras su mezcla, produciéndose la salida del líquido en forma de aerosol o suspensión de gotas arrastrada por la corriente de gas.

El objetivo que se persigue es la consecución de un nebulizador, destinado a su uso en análisis espectroscópico inorgánico (atómico y de masas), que asegure las siguientes propiedades:

- Escaso caudal líquido y gaseoso
- Robustez de materiales y de manejo
- Facilidad de uso
- Alto control del tamaño de gota
- Generación de aerosoles finos y mono-dispersos

El procedimiento de la presente invención permite la impulsión de un líquido procedente de un canal de alimentación (1). El líquido es una disolución en la que está presente como soluto una muestra cuyos elementos han de ser sometidos a análisis espectrométrico inorgánico. Se fuerza la salida del líquido a través de una boquilla de eyección (2) situada en el interior de una cámara a presión (3) dotada de un orificio de salida de sección redonda (4) abierto al exterior, estando dicho orificio situado frontalmente ante dicha boquilla de eyección de líquido (2); el líquido impulsado avanza con un caudal Q hacia el exterior de dicha cámara (3) cruzando la distancia existente entre dicha boquilla de eyección y dicho orificio de salida en forma de chorro capilar, con una interfase estable líquido-gas; el gas es asimismo forzado a abandonar dicha cámara a través de dicho orificio de salida, experimentando una caída de presión ΔP , y ejerce esfuerzos dinámicos sobre dicha interfase; dichos esfuerzos dinámicos ejercidos por el gas no desestabilizan a dicho chorro capilar en el interior de la cámara; dicho chorro abandona la cámara experimentando seguidamente un proceso de inestabilización que conduce a su fragmentación en microgotas para formar un aerosol. A su salida de dicha cámara (3), dicho aerosol es transportado a través de la cámara de nebulización o sistema de desolvatación hasta el plasma en donde las gotas remanentes experimentan los procesos de desolvatación-vaporización-atomización-onización-excitación.

Uno de los rasgos principales de la invención es la obtención reproducible y controlada de un aerosol fino, cuyas gotas son de diámetro inferior a 15 micras. Para ello, el caudal Q de líquido, expresado en unidades consistentes, debe ser inferior a 250 veces la raíz cuadrada del cociente entre la potencia cuarta de la tensión superficial del líquido γ y el producto de la densidad del líquido ρ_l por la potencia tercera de la caída de presión del gas ΔP , esto es:

$$Q \leq 250 \left(\frac{\gamma^4}{\rho_l \Delta P^3} \right)^{1/2}$$

El dispositivo y el procedimiento objeto de la presente invención facilitan la obtención en régimen continuo de un aerosol muy fino y homogéneo. Una presurización ligera es suficiente para impulsar la mezcla de fluidos y asegurar la atomización del líquido.

En una forma variante de la invención, el material de la boquilla de eyección (2) y el del orificio de salida (4) puede ser cerámico o, alternativamente, un polímero.

Otra variante de interés se caracteriza por que el cuerpo del nebulizador presenta una forma alargada que permite su inserción directa en la antorcha, lo cual permite introducir el aerosol directamente en la base del plasma.

Asimismo, cabe diseñar un sistema multimicronebulizador que combine en un cabezal numerosos sistemas nebulizadores como antes se han descrito. Para ello es preciso dividir la muestra acuosa en un número superior a dos de corrientes líquidas, cada una de las cuales es dirigida hacia una boquilla de eyección y un orificio de salida separadas, siendo el régimen de flujo y las condiciones de formación de chorro y de aerosol en cada boquilla de eyección análogos a lo anterior.

Una opción de diseño contempla la inclusión de una conexión a un sistema de desolvatación analítico. Éste puede ser de tipo convencional, basado en etapas de calentamiento y de condensación por enfriamiento, o de tipo más avanzado, combinando una etapa de calentamiento con el paso por membranas, siendo dichas membranas de tipo poroso o no poroso.

Otra variante de interés incluye la posibilidad de acoplar el nebulizador a un sistema de separación como etapa previa a la determinación elemental cualitativa, cuantitativa o combinada mediante técnicas espectroscópicas atómicas, siendo las técnicas de separación utilizadas de tipo dinámico (cromatográficas o electroforéticas).

Forma de realización de la invención

Un dispositivo nebulizador para la generación de un aerosol fino destinado al análisis espectrométrico tal como se describe en las reivindicaciones puede realizarse, en particular, del siguiente modo. Se dispone un tubo alimentador de gas (5) cuyas paredes son de un material hidrófobo, por ejemplo, Teflón; las dimensiones de dicho tubo son de 6 mm de diámetro exterior y 4 mm de diámetro interior. Dicho tubo alimentador de gas puede tener una longitud total de 6 cm. Un extremo de dicho tubo es unido mediante un conector comercial de dos vías (6) (por ejemplo, de los proporcionados por la marca Legris) a una fuente de gas o aire comprimido (7). El extremo opuesto está cerrado por un tapón (8) cuyo fondo interior es plano o semiesférico (o de otra forma similar), habiéndose perforado en dicho fondo un orificio (4) de directriz coincidente con el eje de dicho tubo alimentador (5), siendo las paredes de dicho orificio de forma cónica, abiertas hacia el exterior de dicho nebulizador. El diámetro mínimo de dicho orificio de salida (4) puede elegirse de 5 μm .

Por otra parte, se dispone de una disolución acuosa integrada por la muestra objeto de análisis; dicha disolución procede de un canal de alimentación (1); dicha disolución acuosa es forzada mecánicamente a desplazarse por un tubo de eyección (9), igualmente fabricado con un material hidrófobo, por ejemplo Teflón. El diámetro de dicho tubo de eyección (9) es considerablemente menor que el diámetro interior de dicho tubo alimentador de gas (5); por ejemplo, puede elegirse un valor de 0.35 mm para el diámetro interno y 0.8 mm para el diámetro externo. El tramo final de dicho tubo de eyección (9) penetra, por un orificio lateral (10) ajustado a las dimensiones del tubo de eyección (9), a través de la pared del tubo alimentador de gas (5). El extremo del tubo de eyección (9) opuesto al canal de alimentación (1) está abierto y constituye una boquilla de eyección (2), situada coaxialmente con el eje del tubo alimentador y dispuesta frontalmente ante el orificio de salida (4), estableciéndose entre boquilla y orificio una distancia que puede ser elegida de 0.1 mm. Dicha boquilla de eyección (2) es mantenida en posición con respecto a las paredes del tapón (8) y con respecto al orificio (4) mediante una pieza de sujeción (11), de forma cilíndrico-cónica, que define una cámara a presión (3). La parte anterior de dicha pieza de sujeción (11) es esencialmente cilíndrica y se ajusta lateralmente a las paredes interiores del tapón (8); la parte posterior, más cercana al orificio de salida (4) y al fondo del tapón (8), es de forma cónica. El ángulo α formado por cualquier generatriz, desde el vértice de dicho cono, y el eje de dicho tubo alimentador (5) en el sentido de avance de la corriente gaseosa, es obtuso ($\alpha > 90^\circ$). La boquilla de eyección sobresale del vértice de dicho cono, avanzando con un voladizo de pequeña longitud, por ejemplo, de 0.5 mm.

El gas procedente de la fuente de alimentación (7) recorre el interior del tubo alimentador (5) y accede a la cámara (3) a través de uno o varios orificios pasantes (12) perforados en dicha pieza de sujeción (11). El líquido impulsado avanza hacia el exterior de dicha cámara (3) cruzando con un caudal Q la distancia existente entre dicha boquilla de eyección y dicho orificio de salida (4) en forma de chorro capilar, con una entrefase estable líquido-gas; el gas es asimismo forzado a abandonar dicha cámara a través de dicho orificio de salida, experimentando una caída de presión ΔP , y ejerce esfuerzos dinámicos sobre dicha entrefase; dichos esfuerzos dinámicos ejercidos por el gas no desestabilizan a dicho chorro capilar en el interior de la cámara; dicho chorro abandona la cámara experimentando seguidamente un proceso de inestabilización que conduce a su fragmentación en microgotas para formar un aerosol. El material de dicho tapón (8) se elige de manera que sea inmediata la evacuación de las cargas eléctricas producidas en la superficie interior del mismo a causa de la fricción en la capa límite formada por el gas circulante; en particular, puede elegirse como Teflón reforzado con fibra de carbono.

Los restantes aspectos del dispositivo se ajustan genéricamente a la descripción antes realizada. El líquido es una disolución en la que está presente como soluto una muestra cuyos elementos han de ser sometidos a análisis inorgánico espectrométrico mediante técnicas basadas en plasmas como fuente de atomización/ionización/excitación; a su salida de dicha cámara a presión (3), dicho aerosol atraviesa una cámara de nebulización o sistema de desolvatación hasta llegar a una zona de plasma en donde los átomos formados son o bien excitados o ionizados por las altas temperaturas del plasma, siendo la magnitud cuantificada o bien la emisión de fotones de longitud de onda característica de cada elemento/ión o el número de iones con una determinada relación masa/carga (m/z), dependiendo de la modalidad de cuantificación utilizada en el análisis. Dicho caudal Q de líquido es inferior, en unidades consistentes, a 250 veces la raíz cuadrada del cociente entre la potencia cuarta de la tensión superficial del líquido γ y el producto de la densidad del líquido ρ_l , por la potencia tercera de la caída de presión del gas ΔP , esto es:

$$Q \leq 250 \left(\frac{\gamma^4}{\rho_l \Delta P^3} \right)^{1/2}$$

El dispositivo objeto de la presente invención presenta las siguientes ventajas:

1. El tamaño de gotas generado es particularmente pequeño y se puede predecir con precisión;
2. Obtención de aerosoles prácticamente monodispersos;
3. Muy reducido consumo de muestra (del orden de microlitros por minuto);
4. El chorro líquido no entra en contacto con las paredes del orificio de salida, con lo que se evita el bloqueo por deposición de sales o partículas en suspensión;

ES 2 277 707 B1

5. Alta sensibilidad para componentes presentes en baja concentración (valores bajos de los límites de detección, LOD).
6. Gran robustez química y mecánica;
7. Facilidad de manejo y mantenimiento;
8. Precisión en la geometría de superficies libres asegurada mediante el empleo de materiales hidrófobos;
9. Evacuación de cargas electrostáticas originadas en la superficie de las paredes interiores, donde la fricción viscosa con la corriente de gas enfocante determina procesos de electrificación local. Para ello se puede recurrir a emplear un material con aptitud conductora.

En la tabla adjunta, se comparan las prestaciones de algunos modelos de nebulizadores comunes en Espectroscopia Atómica/Masas

Modelo	Compañía	Tamaño de muestra	Sensibilidad y precisión	Presión requerida	Control en el tamaño de partícula
Conikal	Glass Expansion	+	+	+++	+
HEN	Meinhard	+++	++	+	++
FF-1	Ingeniatrics Tecnologías	+++	+++	+++	+++

En referencia al tamaño de muestra, cabe señalar que el dispositivo Conikal necesita una cantidad de muestra 10 veces mayor que los otros dos. Por otro lado, el dispositivo con tecnología *Flow-Focusing* es un orden de magnitud más sensible que el modelo Conikal y hasta un 20% más sensible que el modelo HEN. Finalmente, la presión necesaria para conseguir la nebulización es de 2 a 4 veces mayor en el HEN.

REIVINDICACIONES

5 1. Dispositivo nebulizador para la generación de un aerosol fino destinado al análisis elemental espectrométrico de una muestra presente como disolución procedente de un canal de alimentación (1); dicha disolución es forzada a salir a través de una boquilla de eyección (2) situada en el interior de una cámara a presión (3), cuyas paredes constituyen el cuerpo de dicho nebulizador; dicha cámara está dotada de un orificio de salida (4) abierto al exterior; dicho orificio está situado frontalmente ante dicha boquilla de eyección de líquido (2); **caracterizado** porque se dispone un tubo alimentador de gas (5); un extremo de dicho tubo es unido mediante un conector comercial de dos vías (6) a una fuente de gas o aire comprimido (7); el extremo opuesto está cerrado por un tapón (8) cuyo fondo interior es plano, semiesférico o de otra forma similar, estando perforado con sección circular en dicho fondo el orificio de salida (4) cuya directriz es coincidente con el eje de dicho tubo alimentador (5), siendo las paredes de dicho orificio de forma cónica, abiertas hacia el exterior de dicho nebulizador; la disolución es forzada mecánicamente a desplazarse por un tubo de eyección (9), siendo el diámetro de dicho tubo de eyección (9) considerablemente menor que el diámetro interior de dicho tubo alimentador de gas (5); el tramo final de dicho tubo de eyección (9) penetra, por un orificio lateral (10) ajustado a las dimensiones del tubo de eyección (9), a través de la pared del tubo alimentador de gas (5); el extremo del tubo de eyección (9) opuesto al canal de alimentación (1) está abierto y constituye una boquilla de eyección (2), situada coaxialmente con el eje del tubo alimentador y dispuesta frontalmente ante el orificio de salida (4); dicha boquilla de eyección (2) es mantenida en posición con respecto a las paredes del tapón (8) y con respecto al orificio (4) mediante una pieza de sujeción (11), de forma cilíndrico-cónica, que define, conjuntamente con las paredes interiores de dicho tapón (8), dicha cámara a presión (3); la parte anterior de dicha pieza de sujeción (11) es esencialmente cilíndrica y se ajusta lateralmente a las paredes interiores del tapón (8); la parte posterior, más cercana al orificio de salida (4) y al fondo del tapón (8), es de forma cónica; el ángulo α formado por cualquier generatriz, desde el vértice de dicho cono, y el eje de dicho tubo alimentador (5) en el sentido de avance de la corriente gaseosa, es obtuso ($\alpha > 90^\circ$); la boquilla de eyección sobresale del vértice de dicho cono, avanzando con un voladizo de pequeña longitud; el gas procedente de la fuente de alimentación (7) recorre el interior del tubo alimentador (5) y accede a la cámara (3) a través de uno o varios orificios pasantes (12) perforados en dicha pieza de sujeción (11).

30 2. Dispositivo nebulizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material de la boquilla de eyección (2) y el del orificio de salida (4) es cerámico y/o polimérico.

3. Dispositivo según las reivindicaciones 1 a 2 **caracterizado** porque dicho cuerpo del nebulizador presenta una forma alargada que permite aproximar la punta del nebulizador (8) a la base del plasma a través de la antorcha (14)

35 4. Dispositivo según las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque al menos una de las paredes interiores de la boquilla de eyección (2), la cámara a presión (3) o el orificio de salida (4) son de material hidrófobo, en particular teflón.

40 5. Dispositivo según las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque las paredes interiores de la cámara a presión (3) o el orificio de salida (4) son de material apto para la evacuación de la carga acumulada por fricción del gas circulante en la capa límite de contacto formada en la entrefase con dichas paredes interiores.

6. Dispositivo según la reivindicación 5 **caracterizado** porque dicho material es teflón reforzado con carbono.

45 7. Dispositivo según reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la muestra líquida se divide en un número superior a dos corrientes líquidas, cada una de las cuales es dirigida hacia una boquilla de eyección y un orificio de salida separados.

50 8. Dispositivo según las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado** porque incluye una conexión a un sistema de desolvatación analítico.

9. Dispositivo según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** por la posibilidad de ser acoplado a un sistema de separación como etapa previa a su determinación elemental cualitativa, cuantitativa o combinada mediante técnicas Espectroscópicas Atómicas/Masas, siendo las técnicas de separación utilizadas de tipo dinámico.

55 10. Dispositivo según la reivindicación 9 **caracterizado** porque las técnicas de separación utilizadas son cromatográficas o electroforéticas.

60 11. Procedimiento para la obtención de un aerosol mediante la impulsión de un líquido procedente de un canal de alimentación (1), forzando su salida a través de una boquilla de eyección (2) situada en el interior de una cámara a presión (3) dotada de un orificio de salida (4) abierto al exterior; dicho orificio (4) está situado frontalmente ante dicha boquilla de eyección de líquido (2); el líquido impulsado avanza hacia el exterior de dicha cámara (3) cruzando con un caudal Q la distancia existente entre dicha boquilla de eyección (2) y dicho orificio de salida (4) en forma de chorro capilar, con una entrefase estable líquido-gas; el gas es asimismo forzado a abandonar dicha cámara a través de dicho orificio de salida (4), experimentando una caída de presión ΔP , y ejerce esfuerzos dinámicos sobre dicha entrefase; dichos esfuerzos dinámicos ejercidos por el gas no desestabilizan a dicho chorro capilar en el interior de la cámara (3); dicho chorro abandona la cámara (3) experimentando seguidamente un proceso de inestabilización que conduce a su fragmentación en microgotas para formar un aerosol; a su salida de dicha cámara a presión (3), dicho

ES 2 277 707 B1

aerosol atraviesa una cámara de nebulización (13) o sistema de desolvatación hasta llegar a una zona de plasma (15) en donde los átomos formados son o bien excitados o ionizados por las altas temperaturas del plasma, siendo la magnitud cuantificada o bien la emisión de fotones de longitud de onda característica de cada átomo/ión o el número de iones con una determinada relación masa/carga (m/z) de un elemento dado, dependiendo de la modalidad de cuantificación utilizada en el análisis; **caracterizado** porque el líquido a analizar es una disolución en la que está presente como soluto una muestra cuyos elementos han de ser sometidos a análisis elemental espectrométrico inorgánico mediante técnicas basadas en plasmas como fuente de atomización/ionización/excitación; dicho orificio de salida es de sección redonda; la muestra líquida es aportada con un caudal Q de líquido que es inferior, en unidades consistentes, a 250 veces la raíz cuadrada del cociente entre la potencia cuarta de la tensión superficial del líquido y el producto de la densidad del líquido p , por la potencia tercera de la caída de presión del gas ΔP , esto es:

$$Q \leq 250 \left(\frac{\gamma^4}{\rho_l \Delta P^3} \right)^{1/2}$$

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

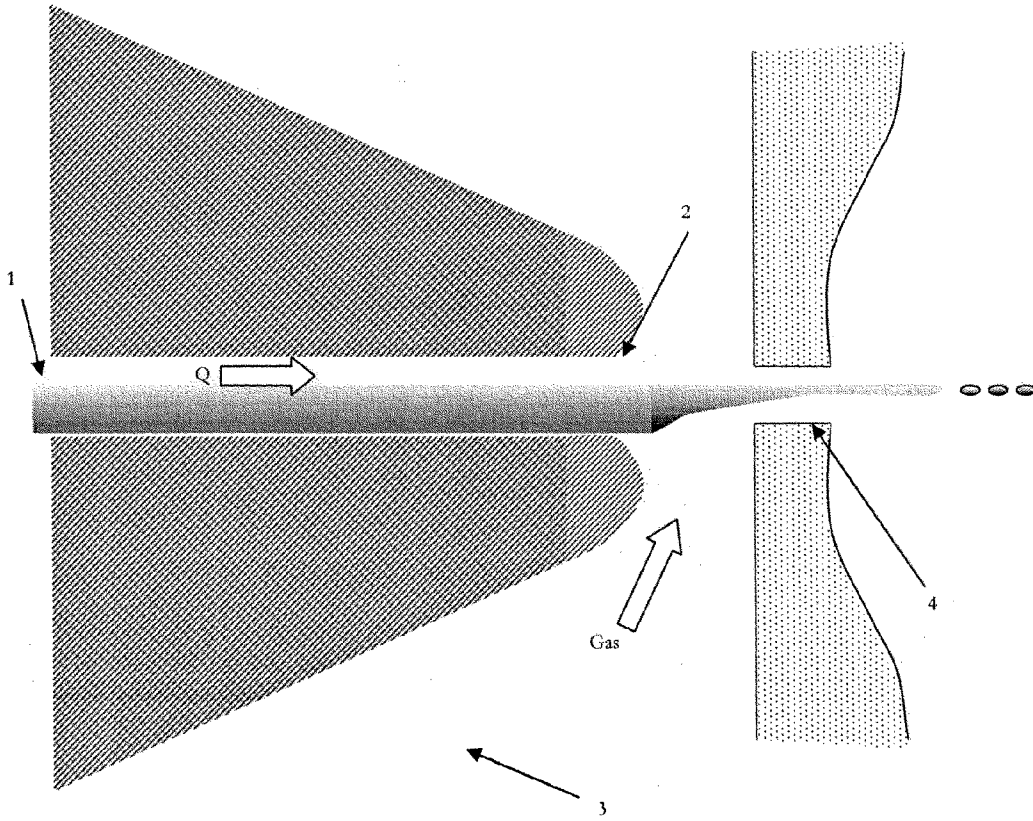


Figura 1

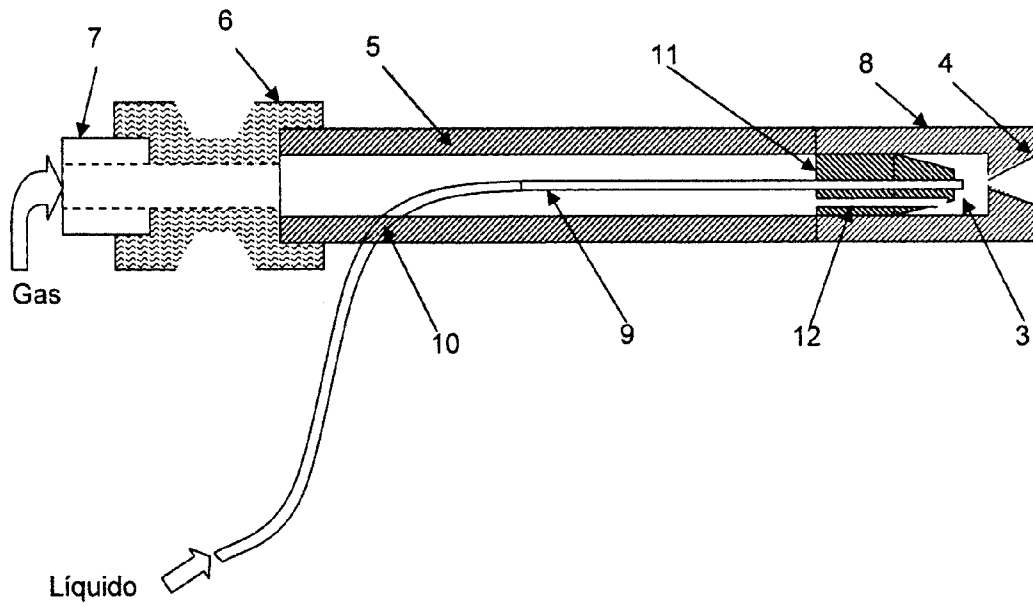


Figura 2

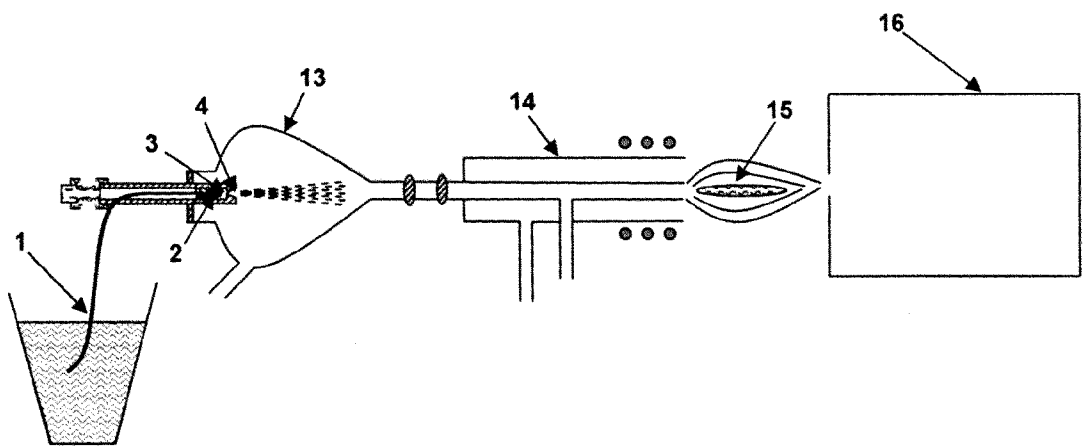


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 277 707

② Nº de solicitud: 200402303

③ Fecha de presentación de la solicitud: 22.09.2004

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 20020185550 A1 (GANAN-CALVO) 12.12.2002, párrafos [5]-[9],[21],[49],[52]-[53],[67],[73]-[75],[114],[117],[150]-[152]; figuras 1A-1B,3A-4.	1-3,7,11
Y		4-5,8-10
Y	WO 03066231 A1 (UNIV. DE SEVILLA) 14.08.2003, página 1, líneas 21-24; página 2, líneas 6-12; página 4, líneas 28-32; página 7, línea 30 - página 8, línea 2; página 9, línea 30 - página 10, línea 2; página 10, líneas 29-31; página 13, líneas 4-6; figuras 1-2.	4-5
Y	US 6485689 B1 (HUANG et al.) 26.11.2002, columna 1, líneas 9-15; columna 6, líneas 20-26,37-41; columna 12, líneas 3-30; columna 13, línea 55 - columna 14, línea 14; figuras 9-10,14.	8-10
A	ES 2109159 A1 (UNIV. DE ALICANTE) 01.01.1998	

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 nº:

Fecha de realización del informe

21.06.2007

Examinador

L. Dueñas Campo

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01F 3/04 (2006.01)
B01F 5/04 (2006.01)
B05B 7/04 (2006.01)
B05B 7/06 (2006.01)
G01N 21/71 (2006.01)