

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 535**

51 Int. Cl.:

G01N 27/64 (2006.01)

H01J 49/16 (2006.01)

G01N 27/62 (2006.01)

H01J 49/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2007** **PCT/EP2007/007999**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2008** **WO08049488**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2007** **E 07818152 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016** **EP 2082221**

54 Título: **Procedimiento para generar analitos gaseosos ionizados de forma positiva y/o negativa para el análisis de gases**

30 Prioridad:

25.10.2006 DE 102006050136

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.06.2017

73 Titular/es:

**LEIBNIZ - INSTITUT FUR ANALYTISCHE
WISSENSCHAFTEN - ISAS - E.V. (100.0%)
BUNSEN-KIRCHHOFF-STRASSE 11
44139 DORTMUND, DE**

72 Inventor/es:

**BAUMBACH, JÖRG INGO;
VAUTZ, WOLFGANG;
MICHELS, ANTJE y
FRANZKE, JOACHIM**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 615 535 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para generar analitos gaseosos ionizados de forma positiva y/o negativa para el análisis de gases

La invención se refiere a un procedimiento para generar analitos gaseosos ionizados de forma positiva y/o negativa para el análisis de gases en un espectrómetro de movilidad iónica o en un espectrómetro de masas.

- 5 La espectrometría de movilidad iónica es un método para la caracterización de sustancias químicas gaseosas a través de su movilidad en la fase gaseosa a presión atmosférica. Un gas portador transporta las moléculas del analito al recinto de ionización en donde se utiliza luz ultravioleta, radiación β o descargas parciales con el fin de ionizar las moléculas. Los iones que resultan de este modo se aceleran en un campo eléctrico en dirección al detector. En este caso, se mueven en dirección opuesta a la dirección de flujo del gas de deriva y chocan con las
- 10 moléculas del gas de derivada. Esto determina un frenado de los iones en función de su masa, forma y carga. A partir del tiempo que requieren los iones para alcanzar el detector (tiempo de deriva) y de la intensidad de campo eléctrica se calcula la movilidad de los iones, con cuya ayuda se puede identificar un analito. La determinación de la superficie de las señales en comparación con una calibración precedente permite, además, la determinación cuantitativa de la sustancia detectada.
- 15 Los espectrómetros de movilidad iónica (IMS) se emplean para múltiples aplicaciones tales como, p. ej., el reconocimiento de agentes químicos de combate, explosivos y drogas. Además, se emplean, p. ej., para el control del proceso, para vigilar la calidad del aire en recintos interiores, para la calidad y seguridad de los alimentos y para el reconocimiento temprano de enfermedades pulmonares. Los límites típicos de detección para estas aplicaciones se encuentran en el intervalo de ng/L a pg/L o bien de ppb hasta ppt.
- 20 Para llevar a cabo la espectrometría de inmovilidad iónica y también para la espectrometría de masas moleculares, es necesario ionizar el gas del analito. Métodos de ionización utilizados hasta ahora son luz ultravioleta, descargas eléctricas parciales, radiación β , los cuales están ligados en cada caso con inconvenientes específicos:
- luz ultravioleta: baja sensibilidad, generación de únicamente iones positivos,
 - descarga eléctrica parcial: escasa estabilidad a largo plazo,
 - 25 - radiación β : radiación radiactiva que no es adecuada para todos los casos de aplicación o que requiere de autorización.

- En el marco de la miniaturización de instrumentos y métodos analíticos existe un fuerte interés de fuentes de plasma miniaturizadas o fuentes de plasma que puedan ser implementadas en un microchip. Un enfoque muy prometedor para ello es la descarga dieléctricamente impedida que ya fue descubierta en el año 1857 por Siemens en relación
- 30 con la producción de ozono. Descargas de este tipo se utilizaron hasta ahora, p. ej., en pantallas de plasma para pantallas polícromas, en fuentes de radiación UV y láseres de CO₂, para la purificación de gases de escape, para la catálisis con plasma de metanol y para la producción de ozono.

- Misión de la invención es crear una solución con la que se pueda ionizar un analito gaseoso sin las limitaciones de métodos de ionización actuales para el análisis de gases en un espectrómetro de movilidad iónica o en un
- 35 espectrómetro de masas bajo la formación de iones positivos y/o negativos.

- Conforme a la invención, este problema se resuelve en el caso de un procedimiento del tipo descrito al comienzo, debido a que los iones gaseosos positivos y/o negativos son generados a través de un plasma que es provocado por una descarga dieléctricamente impedida, siendo generada la descarga dieléctricamente impedida debido a que un gas noble es aportado a través de un capilar a base de un material dieléctrico, en donde, por medio dos electrodos
- 40 eléctricamente aislados y dispuestos de forma limitante en la zona de salida del capilar junto al capilar, se aplica una tensión alterna, y el analito gaseoso es aportado a la zona de salida por fuera del capilar.

- Mediante una descarga dieléctricamente impedida miniaturizada de este tipo es posible generar iones gaseosos positivos y negativos del analito gaseoso sin presentar las limitaciones de los métodos de ionización hasta ahora conocidos para el espectrómetro de movilidad iónica y el espectrómetro de masas. La ventaja del procedimiento
- 45 frente a una radiación β como fuente de ionización se encuentra, en el caso de selectividad y sensibilidad constantes, en la renuncia de material radiactivo que conlleva una limitación de la capacidad de aplicación o bien presupone una autorización de manipulación. La ventaja en comparación con la luz UV como fuente de ionización es, en particular, la mayor sensibilidad y selectividad, dado que mediante esta ionización de plasma, a diferencia de la luz UV, también pueden ser proporcionados y detectados iones negativos. Dado que en el caso de un
- 50 espectrómetro de movilidad iónica el suministro de corriente del plasma puede ser combinado con la alta tensión del tramo de deriva, no es necesario, además, suministro de corriente adicional alguno como en el caso de un suministro de una lámpara UV. La ventaja en comparación con una descarga parcial como fuente de ionización se encuentra, en el caso de una sensibilidad y selectividad constantes, en la mayor estabilidad a largo plazo. Además,

frente a la descarga parcial tampoco se necesita un suministro adicional de corriente para la fuente de iones de plasma.

El analito gaseoso se aporta, p. ej., de manera habitual al recinto de ionización de un espectrómetro de movilidad iónica en el que penetra la zona de salida del capilar. El analito gaseoso fluye entonces por fuera junto al capilar y es ionizado por el plasma.

En este caso, se utiliza preferiblemente una tensión alterna en el intervalo de 500 V a 5000 V y la descarga dieléctricamente impedida es hecha funcionar a la presión ambiente. En función de la presión ajustada, el flujo entre los electrodos, el gas noble utilizado (preferiblemente helio o argón) y el lugar de la masa aplicada se forma un plasma entre los electrodos y por fuera del capilar. El plasma por fuera del capilar representa una antorcha de plasma. El extremo del capilar o bien su zona de salida se puede integrar como fuente de ionización, p. ej., en la cámara de ionización de un espectrómetro de movilidad iónica.

Mediciones de emisión espectroscópica resueltas en el espacio demostraron que los lugares de máxima excitación dependen del flujo de gas. Cuanto mayor sea el flujo de gas, tanto más profundamente se encuentran los estados atómicos excitados en el extremo del capilar. Más de 2 - 3 cm por fuera de los capilares no se pueden medir, no obstante, líneas de emisión, dado que la energía es transmitida en virtud de choques. Se demuestra que en esta descarga la emisión de moléculas de nitrógeno excitadas es mayor que la emisión de estados atómicos excitados. Se ha de suponer que, como también en el caso del irradiador β , la ionización positiva discurre a través de la protonización y la ionización negativa a través de un almacenamiento de electrones. Con ello, también es posible una combinación con espectrómetros de movilidad iónica en forma miniaturizada, en particular debido a que el plasma puede ser hecho funcionar a presión atmosférica.

Con el fin de llevar a cabo el procedimiento, se puede utilizar un dispositivo que se caracteriza por un capilar a base de material dieléctrico para la aportación de un gas noble, estando dispuestos dos electrodos eléctricamente aislados, solicitados con tensión alterna y dispuestos de forma limitante en la zona de salida del capilar junto al capilar. Este dispositivo no pertenece a la invención.

Preferiblemente, en este caso, el capilar se compone de vidrio y presenta un diámetro interno entre 50 y 500 μm . El grosor de pared de los capilares se encuentra en un orden de magnitud de 350 μm .

Los electrodos distanciados entre sí en la dirección longitudinal de los capilares están dispuestos en este caso preferiblemente en una distancia máxima de 1 cm. El capilar y los electrodos pueden estar integrados preferiblemente en una envolvente a base de un material eléctricamente aislante.

Preferiblemente, el dispositivo, que no pertenece a la invención, se utiliza en un espectrómetro de movilidad iónica, extendiéndose la zona de salida del capilar en función de los requisitos y de la estructura del espectrómetro de movilidad iónica, radial o axialmente en el espacio de ionización del espectrómetro de movilidad iónica.

Además, el dispositivo se utiliza preferiblemente en un espectrómetro de masas (moleculares).

La invención se explica con mayor detalle a modo de ejemplo en lo que sigue con ayuda del dibujo. Éste muestra en:

La Fig. 1 una representación esquemática ampliada de un dispositivo no de acuerdo con la invención,

la Fig. 2 un esquema de principio de un espectrómetro de movilidad iónica con un dispositivo no de acuerdo con la invención en una primera situación de montaje y

la Fig. 3 un espectrómetro de movilidad iónica con un dispositivo no de acuerdo con la invención en una segunda situación de montaje.

Un dispositivo para generar analitos gaseosos ionizados de forma positiva y/o negativa para el análisis de gases en un espectrómetro de movilidad iónica o en un espectrómetro de masas se representa con 1 en general en la Figura 1. Este dispositivo 1 presenta un capilar 2 que se compone preferiblemente de vidrio y que presenta un diámetro interno entre 50 y 500 μm en el caso de un grosor de pared de aproximadamente 350 μm . En la zona de salida del lado delantero de este capilar 2 están dispuestos dos electrodos 3, 4, p. ej., en forma de anillo, separados uno de otro en la dirección longitudinal del capilar 2, que rodean por el lado de fuera al capilar 2. La distancia entre los electrodos 3, 4 asciende, por ejemplo, como máximo a 1 cm. El capilar 2 y los electrodos 3, 4 están embutidos preferiblemente en una envolvente eléctricamente aislante no representada.

A través del capilar 2 se aporta en la dirección de una flecha 5 un gas noble, preferiblemente helio o argón. A los electrodos 3, 4 se les aplica una tensión alterna entre 500 y 5000 V, de modo que, en función de la presión ajustada,

el flujo entre los electrodos 3, 4, el gas noble utilizado y el lugar de la masa aplicada se configura un plasma 6 entre los electrodos 3, 4 y por fuera de la zona de salida del capilar 2. El plasma 6 por fuera del capilar 2 representa una antorcha de plasma 6a. El analito gaseoso es aportado a la zona de salida del capilar 2 por fuera del capilar 2 o bien fluye junto a éste y con ello se ioniza.

5 Un dispositivo 1 de este tipo puede utilizarse como fuente de ionización para un espectrómetro de movilidad iónica.

Un espectrómetro de movilidad iónica de este tipo está representado esquemáticamente en las Figuras 2 y 3 y está designado en general con 7. Este espectrómetro de movilidad iónica 7 presenta un recinto de ionización 8, una red iónica 9, un tramo de deriva 10 y en el lado extremo del tramo de deriva 10 (o bien del recinto de deriva) un detector 11. Al recinto de ionización 8 se aporta el analito gaseoso a través de una entrada de gas no representada, el analito gaseoso fluye desde el exterior junto a la zona de salida del capilar 2 o bien junto a la antorcha de plasma 6a y es ionizado.

En la Figura 2, el dispositivo 1 no de acuerdo con la invención está dispuesto como fuente de ionización axialmente en el recinto de ionización del espectrómetro de movilidad iónica 7.

15 Como muestra la Figura 3, alternativamente, la disposición puede disponerse también de manera que el dispositivo 1 esté dispuesto radialmente en el recinto de ionización 8.

El analito gaseoso a analizar, aportado por medio de un gas de portador o similar a través de la entrada de gas, es ionizado en el recinto de ionización 8 del espectrómetro de movilidad iónica 7 a través del dispositivo 1 o bien del plasma allí formado en iones de analito positivos y/o negativos. La ionización tiene lugar en este caso preferiblemente a la presión atmosférica.

20 El dispositivo 1 puede utilizarse no sólo para el análisis de gases en un espectrómetro de movilidad iónica 7, sino también en un espectrómetro de masas (moleculares), lo cual no se representa en el dibujo, la disposición del dispositivo 1 en el espectrómetro de masas (moleculares) está configurado entonces de manera similar al de un espectrómetro de movilidad iónica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para generar analitos gaseosos ionizados de forma positiva y/o negativa para el análisis de gases en un espectrómetro de movilidad iónica o en un espectrómetro de masas, caracterizado por que los iones gaseosos positivos y/o negativos son generados a través de un plasma (6) que es provocado por una descarga dieléctricamente impedida, generándose la descarga dieléctricamente impedida debido a que un gas noble es aportado a través de un capilar (2) a base de un material dieléctrico, aplicándose por medio de dos electrodos (3, 4) eléctricamente aislados, dispuestos en el capilar y que limitan en la zona de salida del capilar, una tensión alterna, y el analito gaseoso es aportado a la zona de salida por fuera del capilar.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza una tensión alterna en el intervalo de 500 a 5000 V.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la descarga dieléctricamente impedida se hace funcionar a presión ambiente.

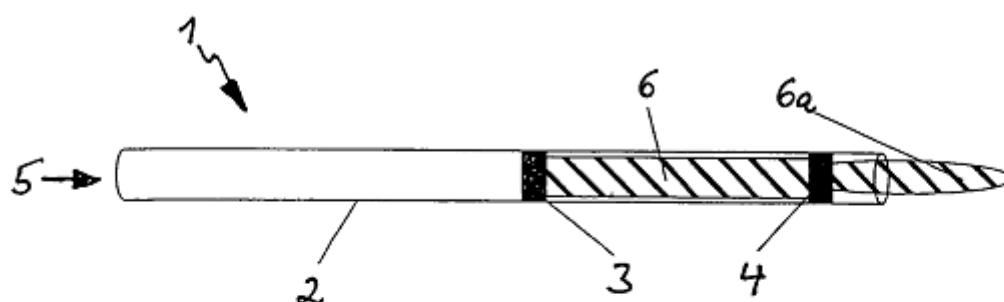


Fig. 1

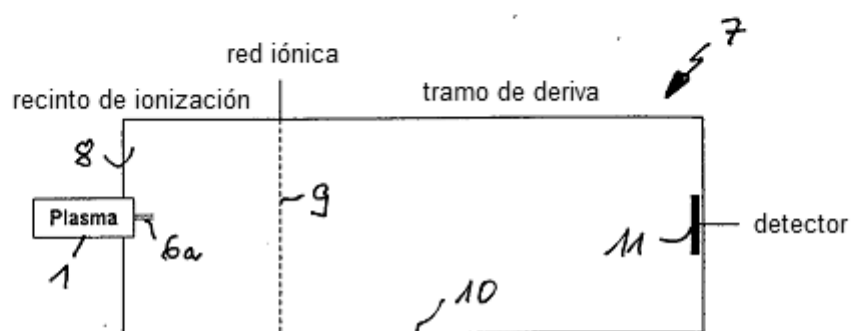


Fig. 2

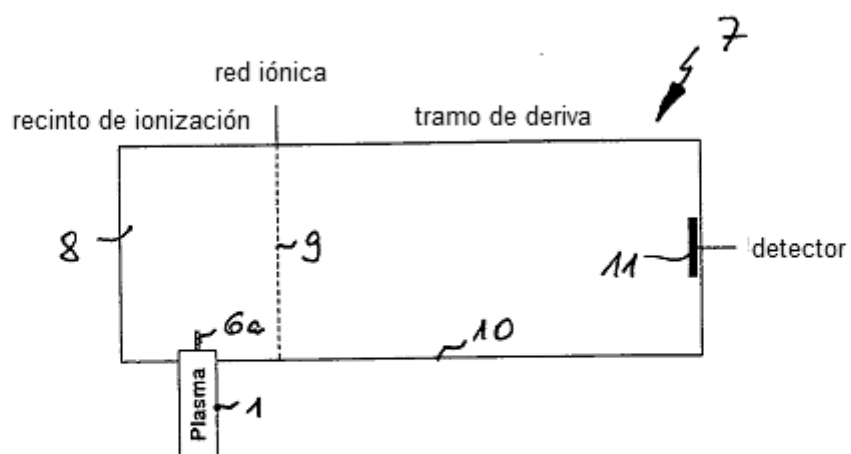


Fig. 3