

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 203**

51 Int. Cl.:

G01N 21/3504 (2014.01)

G01N 21/27 (2006.01)

G01J 3/42 (2006.01)

G01N 1/40 (2006.01)

G01N 21/03 (2006.01)

G01N 21/05 (2006.01)

G01N 21/35 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2013** **PCT/GB2013/053160**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014** **WO14083348**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2013** **E 13817707 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017** **EP 2926117**

54 Título: **Espectroscopia mejorada de fase de vapor**

30 Prioridad:

30.11.2012 GB 201221678

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

19.02.2018

73 Titular/es:

**ITI SCOTLAND - SCOTTISH ENTERPRISE
(100.0%)
Atrium Court 50 Waterloo Street
Glasgow G2 6HQ, GB**

72 Inventor/es:

**WEIDMANN, DAMIEN y
MACLEOD, NEIL ANGUS**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 655 203 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

Espectroscopia mejorada de fase de vapor

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la espectroscopia de compuestos volátiles, en particular a obtener espectros de fase de vapor puro con alta calidad. La invención es adecuada para proporcionar espectros de referencia cuantitativa de alta calidad para la detección in situ y remota de compuestos volátiles.

10

Antecedentes de la invención

15

Una técnica conocida para obtener espectros de fase de vapor implica calentar una muestra sólida de un compuesto, estimar la concentración del vapor resultante mediante el uso de la relación de Clausius-Clapeyron, y medir el espectro del vapor. Esto da como resultado un espectro medido para una determinada concentración en el vapor.

20

Una manera conocida para implementar esta estrategia es recubrir una base inerte tal como pequeñas perlas de sílice con una capa del compuesto de la muestra. La capa delgada después puede experimentar una evaporación controlada y medirse su espectro. Este método es adecuado para compuestos inestables que deben usarse en pequeñas cantidades para impedir que se descompongan, potencialmente con una explosión, y por lo tanto, disminuir los riesgos asociados con calentar una muestra sólida de un compuesto inestable. Sin embargo, la velocidad de emisión es muy baja con esta técnica, y para compuestos volátiles es difícil crear un recubrimiento estable y delgado de la fase condensada porque el compuesto se evapora.

25

Para disminuir la evaporación de los compuestos volátiles y para insensibilizar los compuestos inestables, una muestra puede mezclarse con un solvente para formar una solución diluida. Se mide un espectro combinado de la fase de vapor de la mezcla y el espectro de la muestra se extrae del espectro combinado mediante el análisis posterior. Sin embargo, una simple sustracción del espectro del solvente puro no es suficiente debido a las complejas interacciones moleculares entre el compuesto de la muestra disuelta y la solución, y las técnicas de análisis posterior no dan cuenta adecuadamente de esto. Además, para medir las concentraciones de vapor separadas del compuesto de la muestra y del solvente evaporado, se usa espectrometría de masa de cromatografía de gas pero esta introduce inexactitudes.

30

35

Para insensibilizar un compuesto inestable de la muestra sin usar un solvente, la muestra puede desactivarse. Sin embargo, esto cambia químicamente la muestra, lo cual probablemente creará diferencias en el espectro que son difíciles de predecir o reconocer.

40

Además, la precisión cuantitativa de cualquier técnica que use la relación de Clausius-Clapeyron se limita debido a los efectos de condensación y adsorción que mueven la concentración real de vapor en dirección contraria al valor calculado, y también porque las suposiciones inherentes en la relación de Clausius-Clapeyron limitan su precisión.

45

Otra técnica conocida para obtener espectros de fase de vapor puro es extrapolar a partir de los espectros de fase de la materia condensada. La extrapolación no es sencilla, sin embargo, porque las interacciones intermoleculares presentes solamente -o en mayor grado- en la fase condensada son difíciles de predecir con precisión cuantitativa. Además, si la fase de vapor es menos estable y se disocia fácilmente en compuestos de descomposición con sus propias bandas de absorción, esto puede ser difícil de predecir a partir de los datos solos de la fase condensada.

50

K. RUXTON ET AL: "Concentration measurements of complex mixtures of broadband absorbers by widely tunable optical parametric oscillator laser spectroscopy", PROCEEDINGS OF SPIE, vol. 8537, 8 de noviembre de 2012, p. 85370I-1 a 85370I-12, demuestra mediciones sensibles de la concentración de mezclas complejas de compuestos orgánicos volátiles (VOC) mediante el uso de espectroscopia láser de infrarrojo de onda media (MWIR) sintonizable aproximadamente. Los espectros de absorción de las mezclas de VOC se registraron mediante el uso de un oscilador paramétrico óptico (OPO) de MWIR. La salida del OPO de MWIR se acopló a una celda de gas Herriott astigmática y de múltiples pasos conectada a la salida de un generador de gas en base a la tecnología de tubería de permeación, con la salida de transmisión desde la celda que se monitoriza por un detector. Los espectros resultantes se procesaron mediante un algoritmo de recuperación de concentración obtenido a partir del método de estimación de óptimos, con la consideración tanto de múltiples absorbentes de banda ancha como de moléculas interferentes que exhiben características estrechas de absorción de multilíneas.

55

La presente invención busca tratar una o más de las deficiencias asociadas con la técnica anterior.

60

Resumen de la invención

65

La invención consiste en un método de obtener un espectro de la fase de vapor de un compuesto. El método comprende las etapas de proporcionar una muestra de fase condensada aislada del compuesto; evaporar la muestra a partir de una fuente de permeación y suministrar el vapor a una celda de absorción de un espectrómetro; determinar la velocidad a la cual el vapor entra en la celda de absorción mediante la medición de una velocidad de permeación desde

- la fuente de permeación por la monitorización de la pérdida de masa desde la fuente de permeación; establecer una concentración de estado estacionario del vapor en la celda de absorción mediante el uso de un medio de flujo para mantener un flujo estable del gas a través de la celda de absorción; y medir el espectro del vapor. Este método posibilita la medición con alta precisión de un espectro de la fase de vapor puro de una muestra aislada de alta pureza de un compuesto.
- La etapa de establecer una concentración de estado estacionario del vapor ayuda a aumentar la precisión mediante la disminución del impacto de la condensación y otros efectos.
- La invención también puede expresarse como un aparato correspondiente para obtener un espectro de la fase de vapor de un compuesto. El aparato comprende una cámara de evaporación para recibir una muestra de fase condensada aislada del compuesto; un espectrómetro que incluye una celda de absorción en comunicación de fluidos con la cámara de evaporación; un dispositivo de monitorización, que incluye un dispositivo para monitorizar la pérdida de masa desde la muestra de fase condensada aislada, para monitorizar la velocidad a la cual el compuesto en una forma evaporada entra en la celda de absorción en base a una velocidad a la cual pierde masa la muestra de fase condensada aislada; y un medio de flujo para mantener un flujo estable del gas a través de la celda de absorción para establecer una concentración de estado estacionario del compuesto evaporado en la celda de absorción lista para la medición del espectro de la fase de vapor.
- El espectro del compuesto es convenientemente un espectro de absorción.
- Preferentemente, la etapa de proporcionar comprende aislar la muestra de fase condensada mediante su recuperación de una solución. Las soluciones están disponibles fácilmente y pueden transportarse fácilmente, especialmente los explosivos los cuales deben almacenarse y transportarse de acuerdo con un marco legal muy regulado que a menudo requiere la venta y la transportación de explosivos solamente en la forma de una solución.
- Para contribuir a una alta precisión cuantitativa de los espectros, la muestra aislada tiene, preferentemente, una pureza de por lo menos 99 % en masa.
- El método de la invención es particularmente apto para usarlo con compuestos explosivos.
- Las fuentes de permeación posibilitan que se alcance una velocidad de permeación controlada, usualmente constante. Esto contribuye a la alta precisión cuantitativa, y en consecuencia la etapa de evaporar comprende evaporar la muestra a partir de una fuente de permeación. Preferentemente, la fuente de permeación se proporciona en un horno a una temperatura controlada para posibilitar la evaporación controlada del compuesto desde la fuente de permeación. Esto estabiliza las condiciones y contribuye al logro de una velocidad de permeación bien definida y muy constante.
- La etapa de determinar comprende medir una velocidad de permeación desde la fuente de permeación. Para lograr esto, se monitoriza la pérdida de masa desde la fuente de permeación, en cuyo caso la pérdida de masa puede monitorizarse mediante el uso de una balanza que tiene una precisión de por lo menos 10 µg. Esto contribuye a la alta precisión del método global.
- La etapa de determinar puede comprender una etapa de calibración previa para calibrar previamente la fuente de permeación. En ese caso, la etapa de calibración previa comprende, preferentemente, tomar los datos de pérdida de masa en condiciones de alta estabilidad que posibilitan la medición de una velocidad de permeación con una precisión de 1 %.
- La medición de la pérdida de masa puede realizarse durante al menos una de las etapas de establecer y de medir. Monitorizar la pérdida de masa simultáneamente de esta manera proporciona los datos de pérdida de masa para las condiciones ambientales apropiadas y proporciona, además, una manera de proceder eficiente en el tiempo.
- La etapa de establecer comprende, preferentemente, mantener un flujo estable a través de la celda de absorción.
- Esto ayuda a establecer una concentración de estado estacionario del vapor que ayuda a minimizar el impacto de la condensación y otros efectos. El estado estacionario se establece favorablemente durante un periodo de por lo menos 24 horas. Esto ayuda a asegurar que se logre un verdadero estado estacionario. La concentración de estado estacionario del vapor está convenientemente en el intervalo de 1 ppb a 3000 ppb. Las bajas concentraciones en este intervalo producen espectros de referencia que posibilitan favorablemente la detección de compuestos de la fase de vapor en bajas concentraciones.
- El método puede comprender, además, monitorizar la temperatura en la celda de absorción. Esto ayuda a determinar con precisión la concentración del vapor en la celda de absorción.
- Los espectros en el infrarrojo son adecuados para varias aplicaciones de detección de vapores.
- El método puede comprender, además, comparar un espectro medido de la fase de vapor del compuesto de la muestra

con un espectro de la fase condensada del mismo compuesto para identificar características distintivas para la identificación específica del compuesto en la fase de vapor. El espectro de la fase de vapor puede usarse para calibrar un instrumento óptico para detectar el compuesto en la fase de vapor.

5 Breve descripción de los dibujos

Las modalidades específicas de la invención se describirán ahora, a manera de ejemplo, con referencia a los dibujos acompañantes, en los cuales:

10 la Figura 1 es un diagrama esquemático de bloques que muestra la disposición de un espectrómetro y otro aparato para ejecutar un método de acuerdo con una modalidad de la invención;

la Figura 2 es un diagrama de flujo que muestra el método mencionado con relación a la Figura 1;

15 la Figura 3 es un diagrama esquemático de un evaporador giratorio para aislar una muestra como parte del método de la Figura 2;

la Figura 4 es un diagrama de flujo que muestra un método de aislar una muestra como parte del método de la Figura 2 y mediante el uso del evaporador giratorio de la Figura 3;

20 la Figura 5 es un diagrama en sección transversal que muestra una tubería de permeación típica adecuada para evaporar la muestra como parte del método de la Figura 2;

la Figura 6 es un diagrama de flujo que ejemplifica adicionalmente las etapas 22, 24 y 26 del método de la Figura 2;

25 la Figura 7 es una vista en perspectiva de un sistema de absorción de espectrometría de múltiples pases adecuado para medir un espectro de la fase de vapor como parte del método de la Figura 2;

30 la Figura 8 es una vista en perspectiva de una celda de absorción del sistema de la Figura 7 con su cuerpo exterior retirado de manera que es visible la óptica interna;

la Figura 9 es otra vista en perspectiva de la celda de absorción del sistema de la Figura 7 con su cuerpo exterior retirado de manera que es visible la óptica interna;

35 la Figura 10 es un dibujo esquemático en sección transversal de la trayectoria del haz a través de la celda de absorción de las Figuras 8 y 9;

la Figura 11 es un diagrama de flujo que muestra un método de precalibrar una tubería de permeación de acuerdo con otra modalidad de la invención;

40 la Figura 12 es una gráfica obtenida mediante el uso del método de la Figura 2 que muestra la pérdida de masa con el paso del tiempo de una tubería de permeación que contiene dinitrato de etilenglicol (EGDN);

45 la Figura 13 es una gráfica obtenida mediante el uso del método de la Figura 2 que muestra la concentración del vapor de EGDN en una celda de absorción como una función de la velocidad de flujo del gas que fluye a través de la celda de absorción;

la Figura 14 es una gráfica obtenida mediante el uso del método de la Figura 2 que muestra un espectro de transmisión de la fase de vapor del EGDN;

50 la Figura 15 es una gráfica obtenida mediante el uso del método de la Figura 2 que muestra espectros de absorción de la fase de vapor del EGDN a dos concentraciones diferentes de EGDN;

55 la Figura 16 es una gráfica obtenida mediante el uso del método de la Figura 2 que muestra espectros de transmisión de las fases de vapor y condensada del EGDN, que incluye una gráfica insertada que muestra una versión ampliada de una porción de la gráfica principal de la Figura 16;

la Figura 17 es una gráfica obtenida mediante el uso del método de la Figura 2 que muestra espectros de transmisión de las fases de vapor y condensada de nitroglicerina (NG);

60 la Figura 18 es una gráfica obtenida mediante el uso del método de la Figura 2 que muestra espectros de transmisión de las fases de vapor y condensada de triperóxido de triacetona (TATP); y

65 la Figura 19 es una gráfica obtenida mediante el uso del método de la Figura 2 que muestra espectros de transmisión de las fases de vapor y condensada de diperóxido de diacetona (DADP).

Los números de referencia similares se usan para denotar componentes similares en todas partes de las figuras.

Descripción detallada de las modalidades específicas

- 5 Como se muestra en la Figura 1, el aparato adecuado para llevar a cabo un método de acuerdo con una modalidad de la invención comprende un espectrómetro que incluye una celda de absorción 2 acoplada a la óptica del espectrómetro 4 para medir el espectro de absorción de un compuesto de la muestra que se proporciona dentro de la celda de absorción 2. Un horno 6 se proporciona para calentar una muestra de fase condensada del compuesto de manera que la muestra se evapora, y de ese modo posibilita que se mida un espectro de la fase de vapor.
- 10 El horno 6 está en comunicación con la celda de absorción 2 por medio de una línea de gas 8 para permitir que el vapor producido en el horno 6 fluya hacia la celda de absorción 2 para medirlo. El horno 6 se ubica tan cerca como sea posible en la práctica a la celda de absorción 2 para minimizar la longitud de la línea de gas 8. Una línea de gas nitrógeno seco (no se muestra) con una presión en la entrada de aproximadamente 270 kPa se alimenta a la celda de absorción 2 desde cilindros a presión para suministrar nitrógeno como un gas de transporte. El nitrógeno es espectralmente inactivo en el infrarrojo y, por lo tanto, no interferirá con la medición del compuesto de la muestra en la celda de absorción 2.
- 15 La celda de absorción 2 se acopla, además, a un controlador de presión 10 y a una bomba 12 que aspira el gas a través de la celda de absorción 2 para crear un flujo de vapor en la celda 2. Por lo tanto, el gas fluye a lo largo de la línea de gas 8 y la línea de gas nitrógeno, a través de la celda de absorción 2, y hacia afuera a través del controlador de presión 10 y la bomba 12. Los gases de desecho se expulsan fuera del laboratorio a través de una línea de escape (no se muestra).
- 20 Las diversas líneas de gas se proporcionan como tubería flexible de acero con accesorios de VCR® para proporcionar las diversas conexiones. Con un volumen del cilindro de nitrógeno de 50 litros a una presión típica, el tiempo de vida de un único cilindro es aproximadamente 14 días si la bomba 12 proporciona una velocidad máxima de flujo de aproximadamente 500 ml/min. Con esta disposición del aparato, el espectro de absorción de vapor que fluye a través de la celda de absorción 2 puede medirse mediante el uso de la óptica del espectrómetro 4 acoplada a la celda de absorción 2.
- 25 Esta modalidad incluye, además, la opción de un segundo horno 14 cuya línea de gas 18 puede conectarse a la celda de absorción 2 mediante el uso de un conmutador 16 para que el espectrómetro pueda aún usarse mientras el otro horno 6 se limpia o recibe mantenimiento de cualquier otra manera. Esto es particularmente útil puesto que toma por lo menos 24 horas alcanzar una concentración de estado estacionario del vapor en la celda de absorción 2.
- 30 El método de la presente modalidad implica proporcionar una muestra aislada del compuesto de la muestra, como se indica en la etapa 20 en la Figura 2. Esta muestra es un compuesto cuyo espectro de la fase de vapor va a medirse, y una forma pura del compuesto se aísla para comenzar el proceso como se describirá con referencia a las Figuras 3 y 4. La muestra aislada puede estar en forma sólida o líquida en dependencia del compuesto, pero una vez que se aísla está en la fase condensada lista para su evaporación. En la etapa 22, la muestra se evapora y se suministra a una celda de absorción de un espectrómetro, para medir su espectro. La velocidad a la cual el vapor entra en la celda de absorción se determina en la etapa 24. Esto abre la posibilidad de producir espectros cuantitativos de referencia de una gama de compuestos de muestra.
- 35 En la etapa 26, se establece una concentración de estado estacionario del vapor. Como resultado, pueden ignorarse los efectos de la condensación dentro del aparato, y de ese modo se facilita una medición precisa de la concentración del vapor en la celda de absorción. Finalmente, en la etapa 28 se mide el espectro de la muestra de la fase de vapor. Esto proporciona un espectro de absorción de la fase de vapor de un compuesto de la muestra cuya concentración en el vapor se conoce con mejor precisión.
- 40 El proceso de obtener una muestra de la fase de materia condensada aislada del compuesto bajo investigación se describirá ahora con referencia a las Figuras 3 y 4. Las soluciones de compuestos de muestra en solventes comunes están disponibles fácilmente y puede aislarse una muestra de fase condensada pura de la solución mediante el uso de un evaporador giratorio.
- 45 Como se muestra en la Figura 3, el evaporador giratorio 30 comprende un pequeño matraz de evaporación 32 para contener la muestra en solución, un baño maría de temperatura regulable 34, una tubería de destilación 36 en comunicación con el matraz de evaporación 32 y provisto de la tubería de condensación 38, y un gran matraz de recolección 40 para recuperar el solvente líquido puro. Un controlador de vacío 42 y la bomba 44 se proporcionan para crear un vacío parcial en la tubería de destilación 36 para ayudar a la evaporación del solvente. El agua fría se hace fluir a través de la tubería de condensación 38 para disminuir la temperatura del vapor en la tubería de destilación 36 e inducir la condensación del solvente en la tubería de destilación 36.
- 50 Con referencia a la Figura 4, la estrategia básica es encender el controlador de vacío y la bomba, y pasar agua fría a través de la tubería de condensación, en la etapa 50, seguida por calentar el agua en el baño maría 34 hasta una temperatura que exceda el punto de ebullición del solvente, en la etapa 52, de manera que un vapor del solvente llene el
- 55
- 60
- 65

espacio definido por el matraz de evaporación 32, la tubería de destilación 36 y el matraz de recolección 40. El solvente condensado se recoge después en la etapa 54 como un líquido puro en el matraz de recolección 40 y cuando todo el solvente se ha recogido, una muestra del compuesto de fase de materia condensada pura -lo mismo líquida que sólida- se recupera en la etapa 56 en el matraz de evaporación 32.

5

Una vez que una muestra pura se ha recuperado puede evaporarse como se describe con referencia a la Figura 2 para medir su espectro de la fase de vapor. La etapa 22 de evaporar la muestra que incluye monitorizar la pérdida de masa se describirá ahora con referencia a las Figuras 5 y 6.

10

Para la etapa de evaporación 22, la muestra se proporciona como una fuente de permeación en la forma de una tubería de permeación 60. La tecnología de tubería de permeación posibilita que permee una velocidad constante de vapor desde dentro de la tubería 60 hacia el exterior, y de ese modo posibilita que se logre una evaporación cuantitativa controlada con precisión. Con referencia a la Figura 5, la tubería de permeación 60 consiste en una tubería hecha de una membrana parcialmente permeable 62, con sellos finales 64 en cada extremo. Una muestra del compuesto de fase condensada puede colocarse dentro de la tubería de permeación 60 y la interacción entre el vapor de la muestra y la membrana 62 determina la velocidad a la cual el compuesto evaporado permea desde la tubería 60.

15

20

Una evaporación controlada del compuesto de la muestra se realiza después mediante el uso de la tubería de permeación 60. Con referencia a la Figura 6, la tubería de permeación 60 se coloca en la etapa 70 hacia el horno 6 que está en comunicación con la celda de absorción 2 como se muestra en la Figura 1. El vapor se proporciona a una baja concentración en un gas de transporte de nitrógeno puro. En la etapa 72 se crea un flujo del vapor y del gas de transporte desde el horno 6 hacia la celda de absorción 2 mediante el uso de la bomba de extracción 12 y el controlador de presión 10. La temperatura del horno se controla y la temperatura dentro de la celda de absorción 2 se monitoriza.

25

Para obtener un espectro cuantitativo, se monitoriza la pérdida de masa desde la fuente de permeación en la etapa 74. Se usa una balanza con una precisión de por lo menos 10 µg y un ajuste lineal a los datos de pérdida de masa da una velocidad de permeación con una precisión de 1 %.

30

Esto da una velocidad de permeación que puede combinarse con la velocidad de flujo conocida a través de la celda 2 para calcular la concentración del vapor en la celda de absorción 2 con un alto grado de precisión. Para este cálculo se usa la siguiente relación

$$C = \frac{f}{F} \cdot \frac{RT}{MP}$$

35

donde C es la concentración de la muestra de la fase de vapor, f es la velocidad de permeación, F es la velocidad de flujo del gas a través de la celda 2, T es la temperatura en la celda 2, P es la presión en la celda 2, M es la masa molecular del compuesto de la muestra, y R es la constante de los gases ideales.

40

Se dejan pasar por lo menos 24 horas, y opcionalmente 2 días, para que se alcance una concentración de estado estacionario del vapor en la celda de absorción 2.

45

Cuando se logra un estado estacionario a una concentración en el vapor conocida, el espectro de absorción de infrarrojos del vapor se mide en la etapa 28 con un sistema de absorción de múltiples pases 80. Como se muestra en la Figura 7, el sistema 80 comprende una celda de absorción 2, la óptica de transferencia 82, y un adaptador de vacío 84 en interfaz con un espectrómetro de transformada de Fourier 86. La celda de absorción 2 tiene un cuerpo exterior de acero inoxidable que puede calentarse eléctricamente por una camisa que lo rodea. La camisa ayuda a promover la homogeneidad de la temperatura y a evitar puntos fríos de condensación.

50

La celda de absorción 2 se muestra en más detalle en las Figuras 8 y 9 con su cuerpo exterior retirado para mostrar la disposición óptica. La celda de absorción 2 tiene los espejos gemelos 90 en su tapa y un espejo único 92 en su base para permitir que un haz pase a través de la celda múltiples veces antes de salir. Los espejos se recubren con oro y los puertos ópticos de entrada y salida (para acoplar la celda 2 a la óptica de transferencia 82) se equipan con ventanas antirreflexión recubiertas de ZnSe.

55

Un ejemplo de una trayectoria de múltiples pases del haz se muestra en la Figura 10: un haz de entrada 94 entra en la celda de absorción y pasa a través del vapor en la celda 2 antes de reflejarse por uno de los espejos gemelos 90. El haz pasa después de regreso a lo largo de la celda 2 antes de reflejarse por el espejo único 92, antes de pasar a lo largo de la celda 2 nuevamente y reflejarse por el otro espejo gemelo 90. El haz pasa después a lo largo de la celda 2 una cuarta y última vez antes de salir como el haz de salida 96. Esta disposición óptica bien conocida aumenta la longitud de la trayectoria efectiva a través de la celda de absorción, y de ese modo posibilita que se mida un espectro de absorción más fuerte dentro de un volumen limitado. Como se conoce, esta estrategia puede extenderse para aumentar el número de veces que pasa el haz a lo largo de la celda 2 antes de salir. La celda de absorción 2 y la óptica de transferencia 82 se disponen para que proporcionen una longitud de trayectoria de aproximadamente 10 m.

65

Como se indicó anteriormente, se monitoriza la temperatura dentro de la celda de absorción 2. Esto se hace mediante el

uso de un termistor colocado entre los espejos gemelos 90 de manera que puede medirse la temperatura del gas en estado estacionario. Esto es preferible a medir la temperatura de los componentes reales de la celda de absorción 2 porque la muestra de gas solamente se mantiene en la celda de absorción durante 4 minutos a una velocidad máxima de flujo y 40 minutos a una velocidad mínima de flujo, de manera que el equilibrio térmico entre el gas y la celda de absorción 2 puede no haberse establecido. Ubicar el termistor entre los espejos gemelos 90 proporciona una medición más confiable de la temperatura que ubicar un termistor cerca de los conductos de entrada y salida de la celda 2 por donde entra y sale la muestra de gas.

Se requieren consideraciones especiales cuando se aísla un compuesto explosivo. Las disposiciones legales regulan el transporte seguro de explosivos y varios explosivos se comercializan para entrega en forma de solución. Por seguridad, solamente pequeñas muestras de explosivos del orden de alrededor de 1 g se aíslan a partir de la solución. Una vez que se aíslan, las muestras de la fase condensada requieren una manipulación cuidadosa, en algunos casos que evite movimientos bruscos. El material de vidrio del evaporador giratorio 30 se proporciona con un recubrimiento adicional de plástico en caso de vidrio roto ante una explosión. Un solvente preferido para explosivos es el diclorometano, que tiene un punto de ebullición relativamente bajo de 40 °C. Como resultado, no se requiere un alto vacío dentro del evaporador giratorio y es suficiente una bomba de agua aspirada para crear un vacío parcial dentro del evaporador, antes que una bomba de diafragma más potente. Un matraz de evaporación 32 de 10 ml de volumen con una solución de 10 mg/ml da una masa máxima recuperada de explosivo de 100 mg, la cual es suficientemente pequeña para evitar una explosión. Existe aún un riesgo de deflagración (es decir, combustión rápida) pero incluso en este caso el material de vidrio no se romperá.

Para los explosivos disueltos en diclorometano, el baño maría del evaporador giratorio se establece a 45 °C, unos pocos grados por encima del punto de ebullición del solvente. La solución requerida se manipula con cuidado durante la transferencia desde un refrigerador de almacenamiento al evaporador 30, y se transfiere en un recipiente sellado y acolchado. Una vez que se encuentra en el matraz de evaporación 32 y que se conecta al evaporador giratorio 30 con el matraz 32 que apenas se sumerge en el baño maría, es suficiente una presión de aproximadamente 80 kPa para evaporar el diclorometano. Los tiempos de evaporación típicos son aproximadamente 10 minutos.

Este procedimiento para aislar el compuesto explosivo de la solución da una pureza de más de 99 % del compuesto aislado.

El explosivo aislado se transfiere desde el matraz de evaporación 32 hacia una tubería de permeación de PTFE 60 con una longitud activa de 10 cm mediante el uso de una microespátula o una pipeta de Pasteur en dependencia de si el explosivo aislado en fase condensada es sólido o líquido. Tres orificios de 1.7 mm de diámetro se perforan en la membrana de la tubería 62 para aumentar la velocidad de permeación, y la tubería 60 se sella y se coloca en un recipiente plástico para el transporte hacia el horno 6. El solvente de desecho se recolecta en un vaso de precipitados y cualquier solvente derramado se absorbe en papel tisú y se quema en una campana de extracción. El material de vidrio se limpia con acetona y la solución del compuesto explosivo se devuelve al refrigerador de almacenamiento.

La presión y la temperatura dentro de la celda de absorción se establecen y se mantienen en 101 kPa y 25.5 °C. La línea de gas 8 se mantiene a una mayor temperatura para minimizar la condensación dentro del sistema. Los datos de pérdida de masa y los espectros se toman después como se describió anteriormente.

En una modalidad alternativa, los datos de pérdida de masa no se toman durante el experimento de evaporación en sí, sino más bien se toman durante una calibración previa de la tubería de permeación 60. En esta estrategia, la velocidad de permeación a una temperatura dada ya se conoce cuando el experimento comienza, de manera que siempre que se conozca la temperatura de operación, puede consultarse la velocidad de permeación.

Para calibrar una tubería de permeación 60, se sigue un proceso de calibración para medir con precisión la velocidad de pérdida de masa de la muestra desde la tubería de permeación 60 a una temperatura conocida. Con referencia a la Figura 11, una muestra aislada del compuesto se coloca en una tubería de permeación 60 en la etapa 80 y la tubería 60 se coloca en la etapa 82 en un horno a una temperatura especificada y controlada. Como se indica en la etapa 84, la pérdida de masa se monitoriza en intervalos regulares durante un periodo de por lo menos una semana, y opcionalmente durante dos semanas o más. Este periodo de tiempo proporciona una calibración precisa de la tubería de permeación 60 para la temperatura del horno especificada. La velocidad de permeación medida se extrapola después en la etapa 86 para las otras temperaturas mediante cálculos.

Ya sea que la pérdida de masa se monitoriza con antelación o durante el experimento de evaporación, la más alta precisión del pesaje solamente es posible bajo condiciones de muy alta estabilidad. Se toman medidas para asegurar condiciones de alta estabilidad. Por ejemplo, la balanza se coloca en una superficie nivelada con precisión y con amortiguación activa, y la temperatura ambiental se estabiliza hasta dentro de unos pocos grados. El panel de control de la balanza se desmonta de la balanza y se monta independientemente de la superficie amortiguada de manera que el contacto del usuario con el panel de control no da como resultado perturbaciones mecánicas de la propia balanza. La muestra que va a medirse se coloca centralmente en la balanza. El usuario usa guantes, el acondicionamiento de aire se enciende durante por lo menos cuatro horas antes de la calibración y se apaga después para la calibración, cuando

se coloca sobre la balanza la tubería de permeación 60 se desempolva mediante el uso de aire comprimido y se desioniza durante treinta segundos, y después se toman los datos de pérdida de masa.

La más alta precisión de pesaje bajo condiciones estables da una velocidad de permeación con una precisión de 1 %. La velocidad de permeación medida será con respecto a la temperatura de operación del horno en el cual se colocó la tubería de permeación 2 durante el proceso de calibración. Los datos pueden extrapolarse mediante el análisis posterior para dar velocidades de permeación para la tubería 60 a otras temperaturas, pero este cálculo posterior degrada la precisión de la velocidad de permeación hasta aproximadamente 10 %. Para obtener velocidades de permeación con una precisión de 1 % a más de una temperatura de operación, se ejecuta calibración adicional.

A manera de ejemplo, el método de la invención puede usarse como sigue para obtener un espectro de la fase de vapor del explosivo dinitrato de etilenglicol (EGDN).

Una fuente de permeación del EGDN se coloca en un horno a una temperatura de 30 °C. Con referencia a la Figura 12, un ajuste lineal a los datos de pérdida de masa da una velocidad de permeación de 191.6 ± 11.0 ng/min, un error de 5.7 %, que da una concentración de EGDN en la celda de absorción 2 que varía de 61.6 ± 4.7 ppbV a la velocidad máxima de flujo (500 ml/min) hasta 616.6 ± 47.7 ppbV a la velocidad mínima de flujo (50 ml/min). La Figura 13 muestra la concentración de EGDN calculada en la celda de absorción 2 como una función de la velocidad de flujo. La velocidad de permeación corresponde a una pérdida de masa de 0.275 mg/día que limita el tiempo de vida de la tubería 60 a aproximadamente 110 días bajo el supuesto de que se aislaron 30 mg de EGDN de la solución.

Un espectro de transmisión para el EGDN obtenido de esta manera se muestra en la Figura 14, y un espectro de absorción para dos concentraciones diferentes del compuesto se muestran en la Figura 15. En la Figura 16, se comparan los aspectos de los espectros de transmisión de las fases de vapor y condensada del EGDN.

Son visibles varias diferencias a partir de la gráfica mostrada en la Figura 16 que diferencian los espectros de la fase de vapor y de la fase condensada. Primero, las posiciones de las bandas se desplazan entre los dos espectros: para las tres bandas más intensas, las diferencias del centro de la banda son 5 cm⁻¹ en 830 cm⁻¹, 13 cm⁻¹ en 1280 cm⁻¹ y 50 cm⁻¹ para la banda de 1670 cm⁻¹. Segundo, las bandas de la fase de vapor son más estrechas que las bandas de la fase líquida: por ejemplo, la banda de vapor de 1670 cm⁻¹ tiene un ancho de línea (FWHM) de 24 cm⁻¹, mientras que la banda equivalente del líquido tiene un ancho de línea de 44 cm⁻¹. Tercero, las bandas de la fase de vapor exhiben cierta estructura fina única, como se muestra en la gráfica insertada de la Figura 16.

Como puede apreciarse fácilmente a partir de las diferencias entre los espectros de la fase condensada y de la fase de vapor del EGDN, las características únicas del espectro de la fase de vapor de un compuesto pueden usarse para calibrar un instrumento óptico para detectar ese compuesto en la fase de vapor con un mayor nivel de confiabilidad.

A manera de un ejemplo adicional y con referencia a la Figura 17, el método de la invención puede usarse para obtener un espectro de la fase de vapor de la nitroglicerina (NG).

La NG es sensible a los golpes o a las descargas estáticas y se manipula, por lo tanto, con particular cuidado. Como una medida de seguridad durante el proceso de aislamiento, cuando la mayor parte del solvente se ha evaporado y la solución que permanece en el matraz de evaporación 32 es NG altamente concentrada, la velocidad de rotación del evaporador giratorio 2 se disminuye para evitar la formación de burbujas cuyo colapso pondría la NG en riesgo de ignición. Se establece una velocidad de pérdida de masa de la NG desde la tubería de permeación 60 de 83.0 ± 1.0 ng/min, un error de 1.2 %, con una temperatura del horno de 60 °C. Esto da como resultado concentraciones de vapor de NG en la celda de absorción 2 que varían de 17.9 ± 0.6 ppb a una velocidad de flujo de 500 ml/min hasta 178.8 ± 5.7 ppb a una velocidad de flujo de 50 ml/min.

Como puede apreciarse, las concentraciones de NG en la celda de absorción 2 son menores que las indicadas anteriormente para el EGDN. Esto se debe a que la NG tiene una volatilidad inferior, y como resultado las señales de absorción son más débiles a pesar de la más alta temperatura del horno. Las señales de interferencia de las moléculas atmosféricas tales como vapor de agua, por lo tanto, devienen significativas y es necesario el posprocesamiento de los espectros medidos de la NG para eliminar estos efectos.

Como se muestra en la gráfica de la Figura 17, existen diferencias entre los espectros de la fase de vapor y de la fase condensada de NG que pueden posibilitar una mejor capacidad de detectar de manera confiable la fase de vapor puro de la NG.

A pesar de la volatilidad inferior de la NG y las inferiores señales de absorción asociadas, una temperatura del horno de 60 °C para la NG es razonable porque elevar la temperatura significativamente, por ejemplo, a 100 °C, provoca que la NG se disocie en moléculas más pequeñas que interfieren con el espectro.

A manera de un ejemplo adicional y con referencia a la Figura 18, el método de la invención puede usarse para obtener un espectro de la fase de vapor de triperóxido de triacetona (TATP).

A una temperatura del horno de 40 °C, se perforan pequeños orificios en la membrana de la tubería de permeación 62 para lograr una velocidad de permeación razonable de 208.1 ± 2.7 ng/ml, un error relativo de 1.3 %. Esto da una concentración de TATP en la celda de absorción 2 que varía de 45.8 ppb a un flujo de 500 ml/min hasta 458 ppb a un flujo de 50 ml/min.

5

Como se muestra en la gráfica de la Figura 18, las diferencias entre los espectros de la fase de vapor y de la fase condensada del TATP muestran la necesidad de espectros de referencia de la fase de vapor puro para detectar de manera confiable el TATP en la fase de vapor. Aunque no se muestra en la Figura 18, el TATP también exhibe características espectrales especiales en la fase de vapor cerca de 3000 cm^{-1} .

10

A manera de un ejemplo adicional y con referencia a la Figura 19, el método de la invención puede usarse para obtener un espectro de la fase de vapor de diperoxido de diacetona (DADP).

15

Para el DADP, una temperatura del horno de 40 °C se asocia con una velocidad de permeación de 764.9 ± 12.1 ng/min, un error de 1.6 %. Las concentraciones de la fase de vapor del DADP en la celda de absorción 2 varían de 253 ppb a un flujo de 500 ml/min hasta 2530 ppb a un flujo de 50 ml/min. Estas concentraciones del DADP son mucho mayores que para el TATP bajo condiciones similares debido a la más alta volatilidad del DADP.

20

Como se muestra en la Figura 19, las bandas más intensas para el DADP en las fases de vapor y condensada son muy diferentes. Como un espectro de referencia esto ofrece mejor detección del DADP en la fase de vapor.

25

El DADP es un producto de la descomposición del TATP, y cualquier explosivo improvisado en base a peróxidos es probable que contenga tanto TATP como DADP. Los espectros de fase de vapor de TATP y DADP obtenidos mediante el uso del método de la invención muestran suficientes diferencias para posibilitar que cada especie se detecte y cuantifique por separado.

Reivindicaciones

1. Un método de obtener un espectro de la fase de vapor de un compuesto, el método comprende las etapas de:
 5 proporcionar (20) una muestra de fase condensada aislada del compuesto;
 evaporar (22) la muestra desde una fuente de permeación y suministrar el vapor a una celda de absorción (2) de un espectrómetro (4);
 determinar (24) una velocidad a la cual entra el vapor en la celda de absorción (2) mediante la medición de una
 10 velocidad de permeación desde la fuente de permeación por la monitorización de la pérdida de masa desde la fuente de permeación;
 establecer (26) una concentración de estado estacionario del vapor en la celda de absorción (2) mediante el uso de un medio de flujo (10, 12) para mantener un flujo estable del gas a través de la celda de absorción (2); y
 medir (28) el espectro del vapor.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el espectro es un espectro de absorción.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la etapa de proporcionar comprende
 15 aislar la muestra de fase condensada mediante su recuperación de una solución.
4. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque la muestra aislada tiene una
 20 pureza de por lo menos 99 % en masa.
5. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque la fuente de permeación se
 25 proporciona en un horno (6, 14) a una temperatura controlada para posibilitar la evaporación controlada del compuesto desde la fuente de permeación.
6. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque la etapa de determinar
 comprende una etapa de calibración previa para calibrar previamente la fuente de permeación.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque la etapa de calibración previa comprende
 30 tomar los datos de pérdida de masa en condiciones de alta estabilidad que posibiliten la medición de una velocidad de permeación con una precisión de 1 %.
8. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque medir la pérdida de masa se
 35 lleva a cabo durante al menos una de las etapas de establecer y de medir.
9. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque la etapa de establecer
 comprende mantener un flujo estable a través de la celda de absorción (2).
10. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque el estado estacionario se
 40 establece sobre un periodo de por lo menos 24 horas.
11. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque la concentración de estado
 estacionario del vapor está en el intervalo de 1 ppb a 3000 ppb.
- 45 12. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque el método comprende, además, monitorizar la temperatura en la celda de absorción (2).
13. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque el método comprende,
 50 además, comparar un espectro medido de la fase de vapor del compuesto de la muestra con un espectro de la fase condensada del mismo compuesto para identificar características distintivas para la identificación específica del compuesto en la fase de vapor.
14. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque el método comprende,
 55 además, usar el espectro para calibrar un instrumento óptico para detectar el compuesto en la fase de vapor.
15. Un aparato para obtener un espectro de la fase de vapor de un compuesto, el aparato comprende:
 una cámara de evaporación para recibir una muestra de fase condensada aislada del compuesto;
 un espectrómetro (4) que incluye una celda de absorción (2) en comunicación de fluidos con la cámara de
 evaporación;
 60 un dispositivo de monitorización, que incluye un dispositivo para monitorizar la pérdida de masa desde la muestra de fase condensada aislada, para monitorizar la velocidad a la cual el compuesto en una forma evaporada entra en la celda de absorción (2) en base a una velocidad a la cual pierde masa la muestra de fase condensada aislada; y

un medio de flujo (10, 12) para mantener un flujo estable del gas a través de la celda de absorción (2) para establecer una concentración de estado estacionario del compuesto evaporado en la celda de absorción (2) lista para la medición del espectro de la fase de vapor.

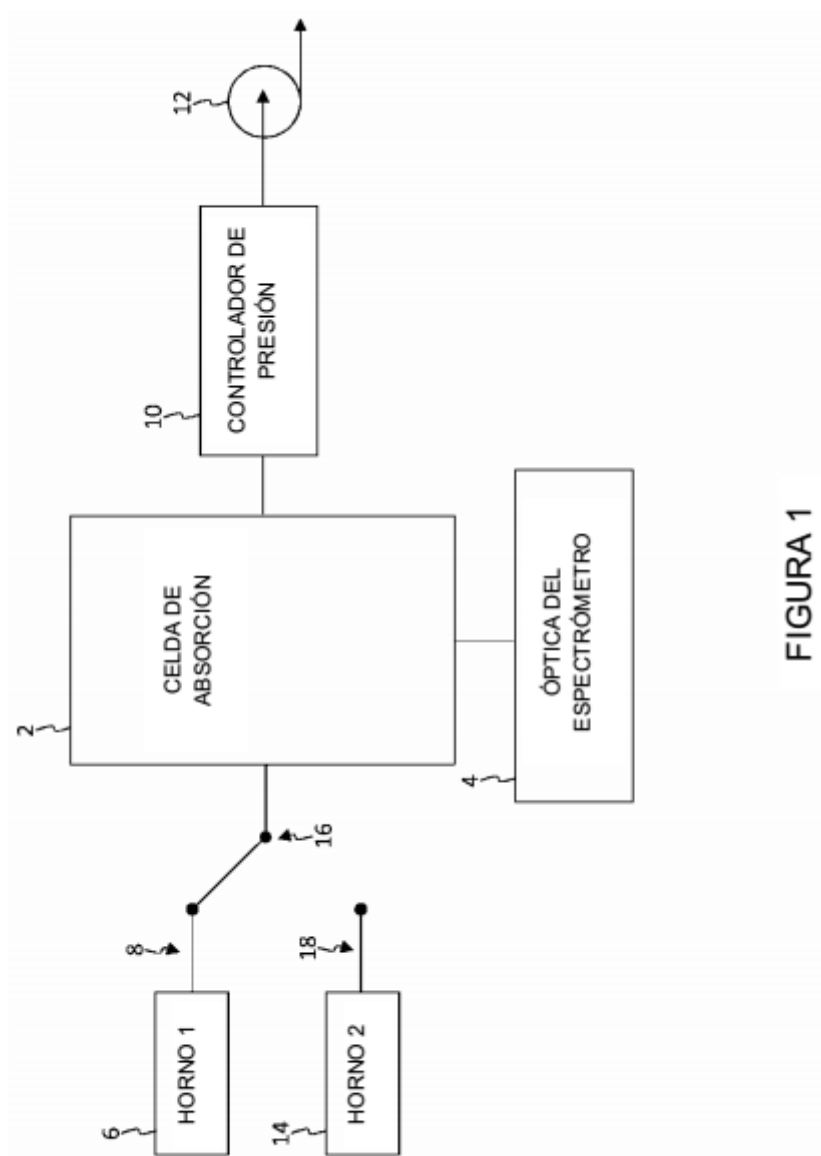


FIGURA 1

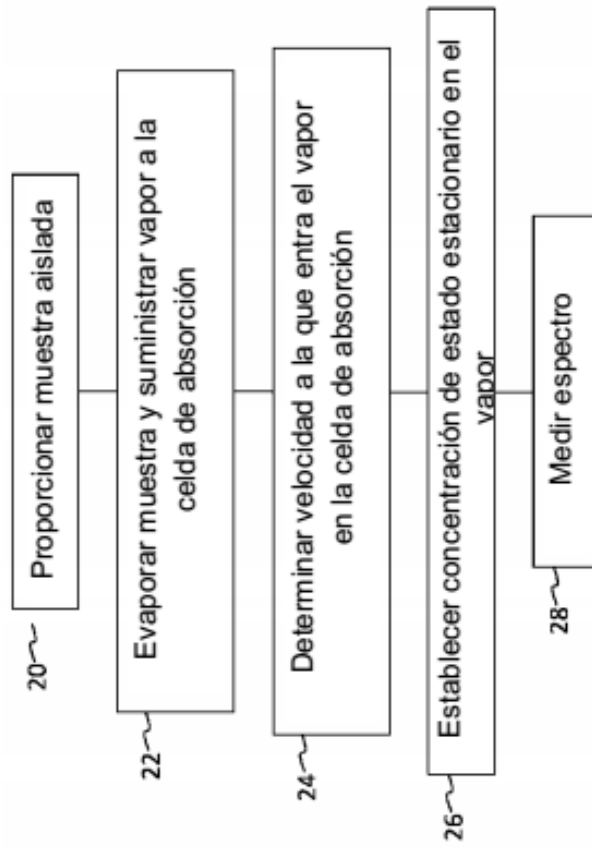


FIGURA 2

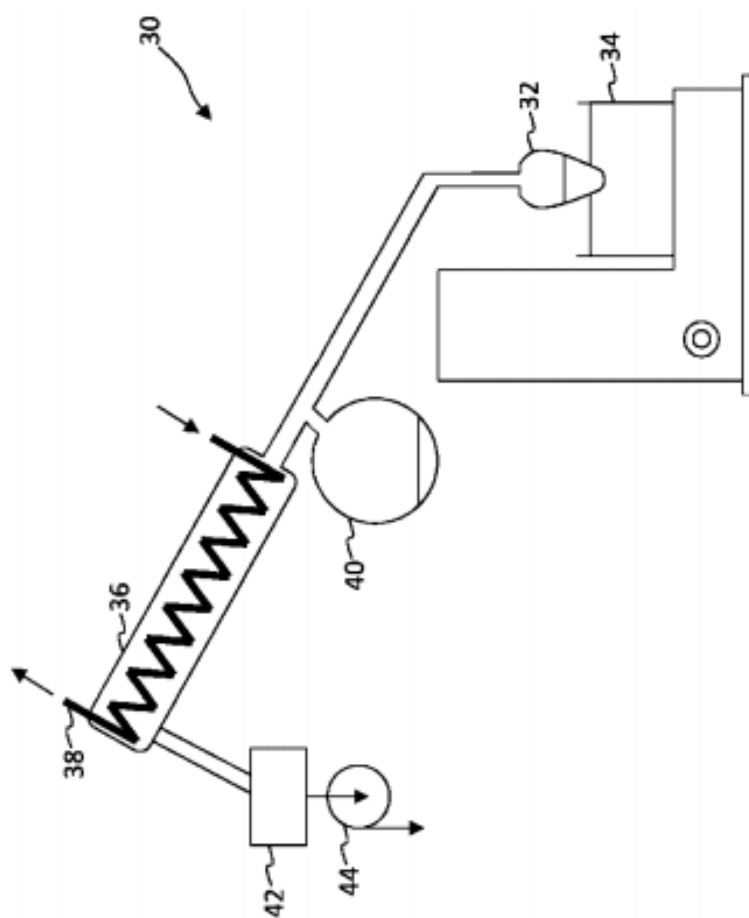


FIGURA 3

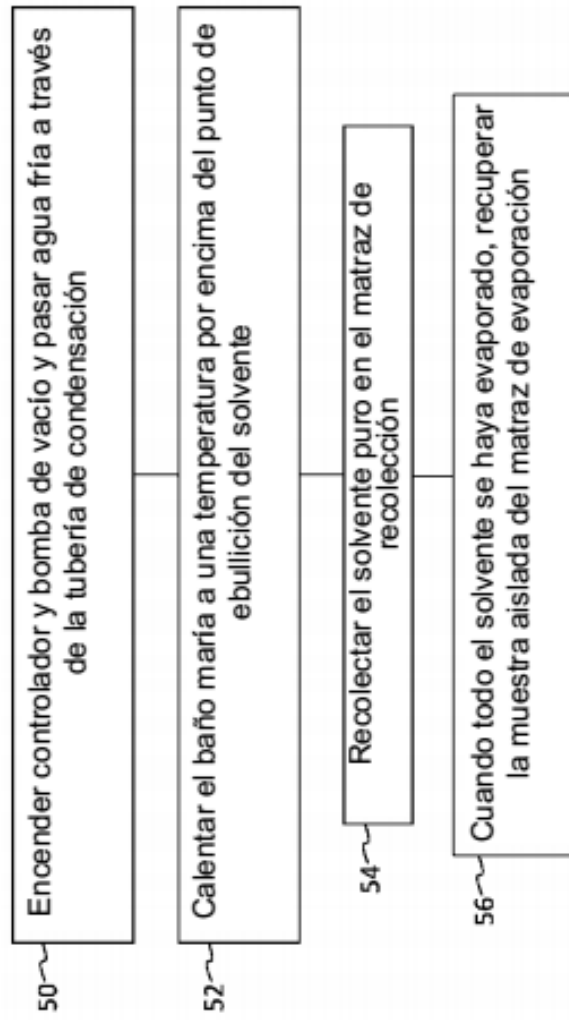
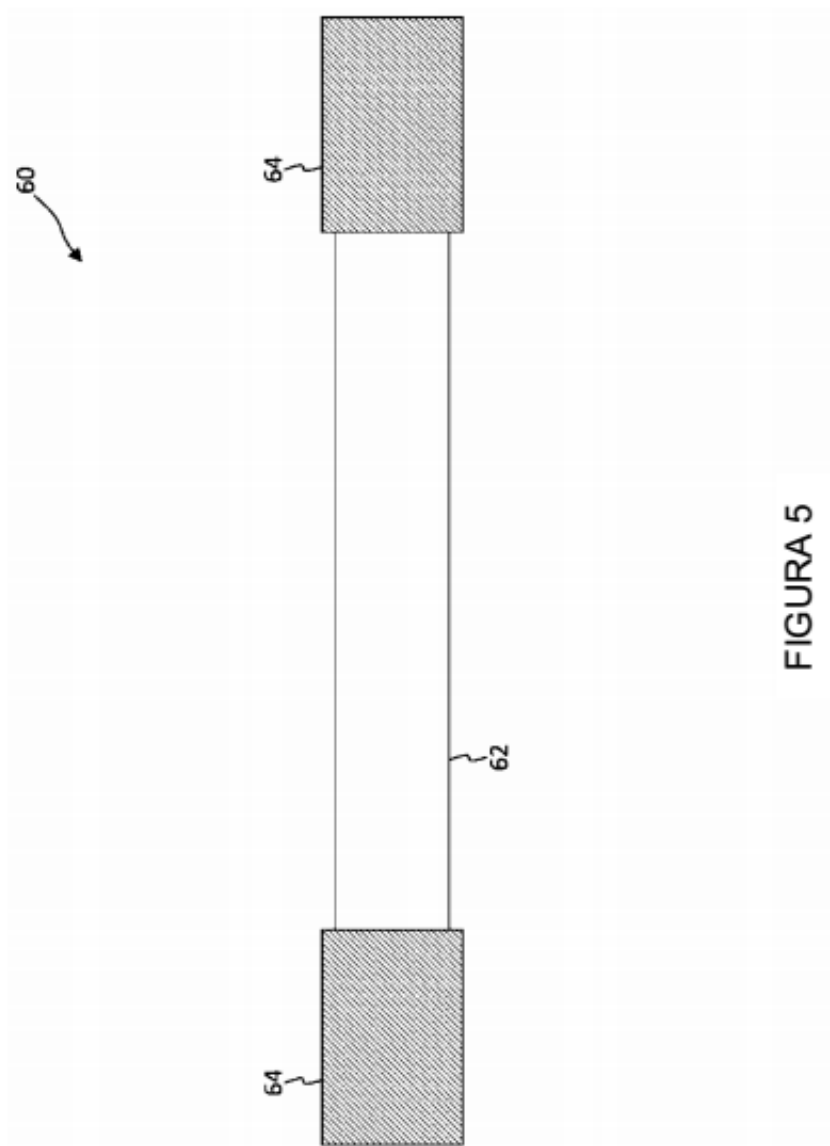


FIGURA 4



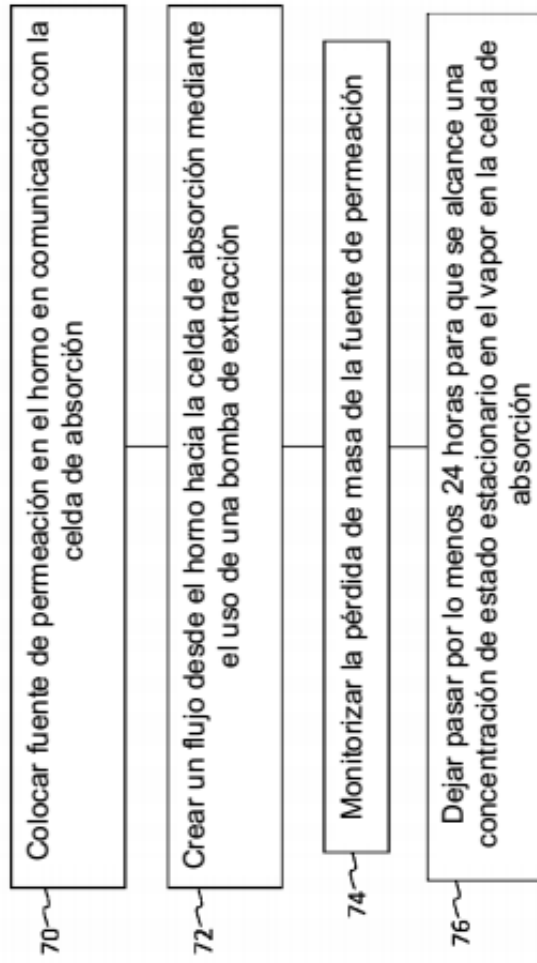


FIGURA 6

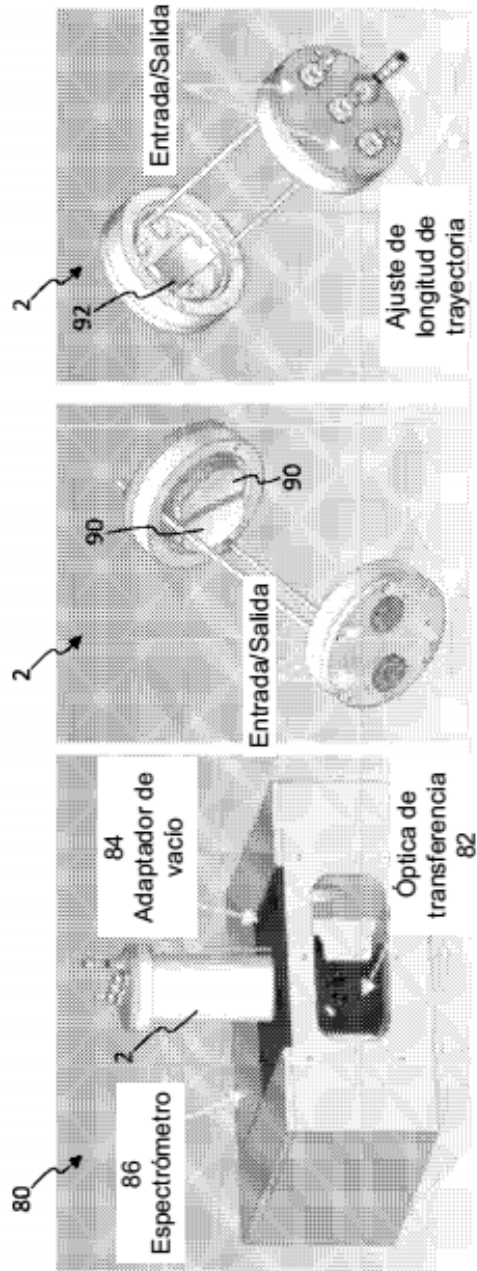


FIGURA 7

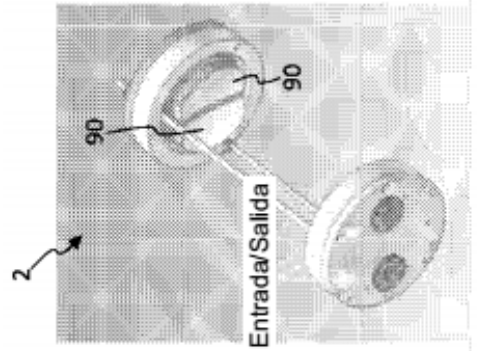


FIGURA 8

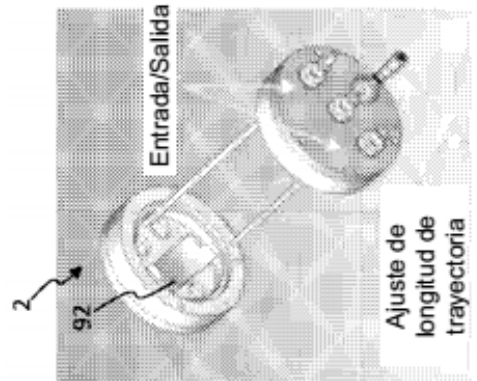
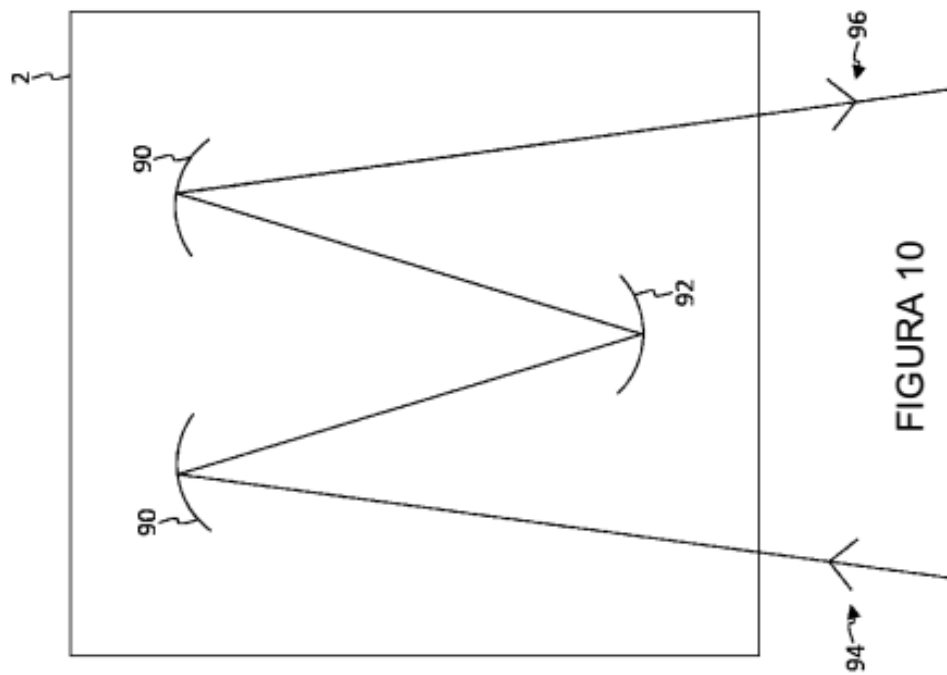


FIGURA 9



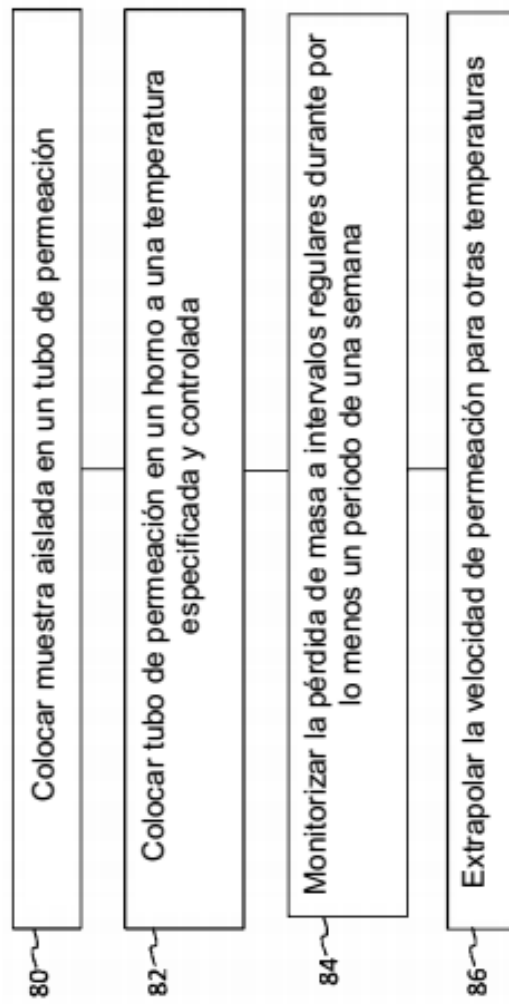


FIGURA 11

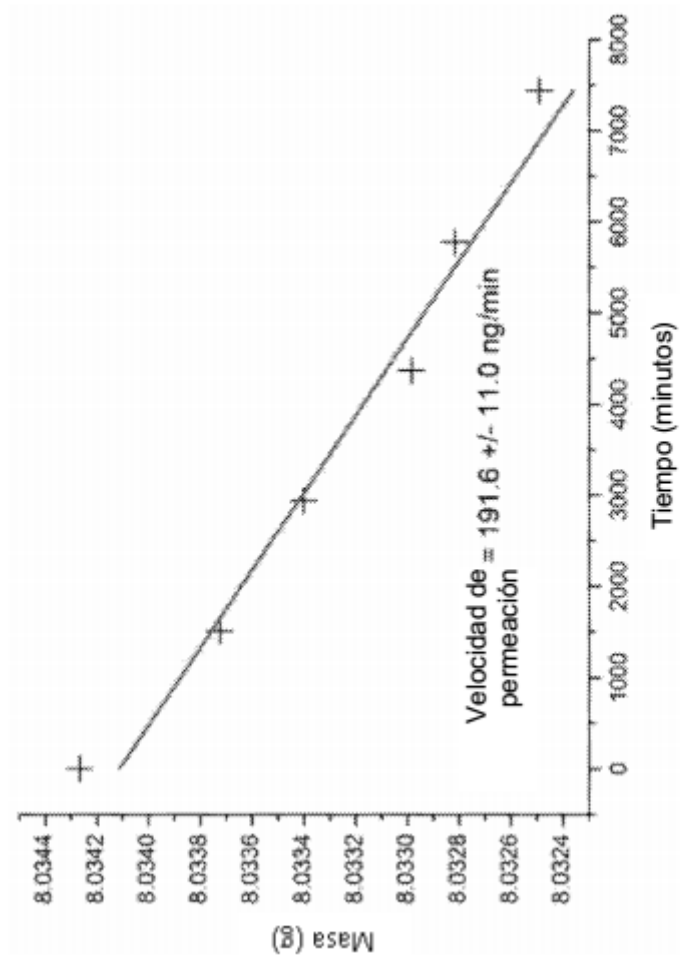


FIGURA 12

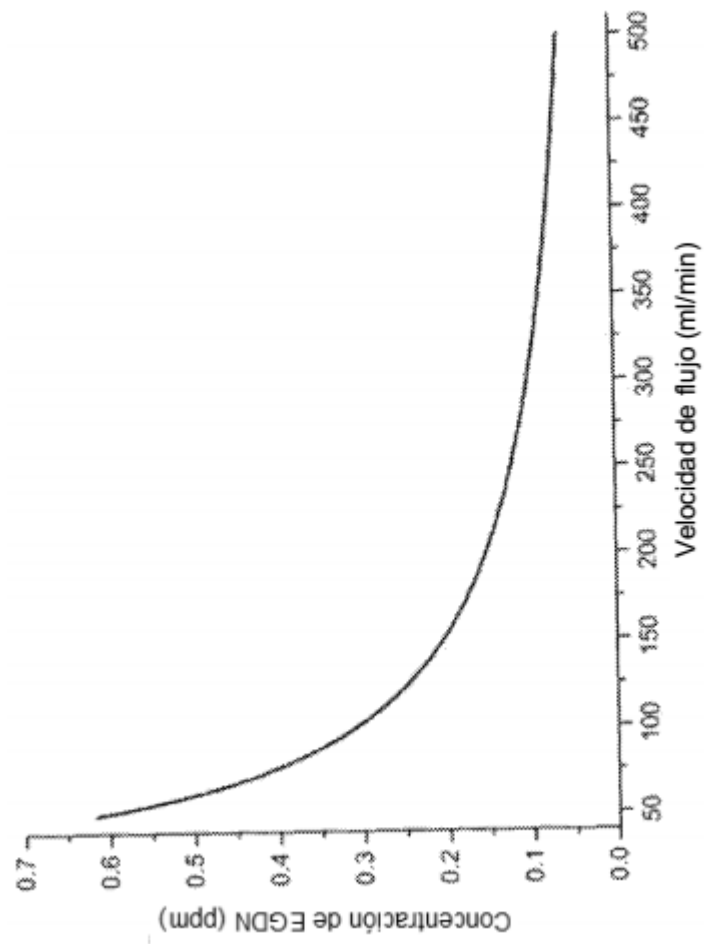


FIGURA 13

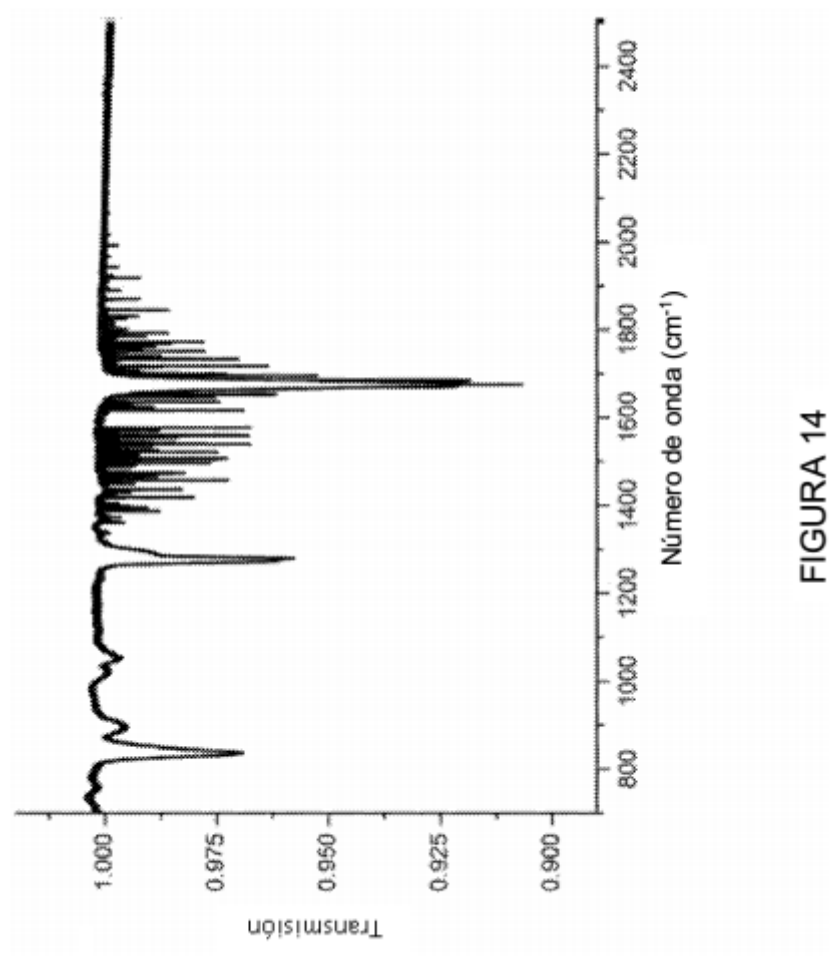


FIGURA 14

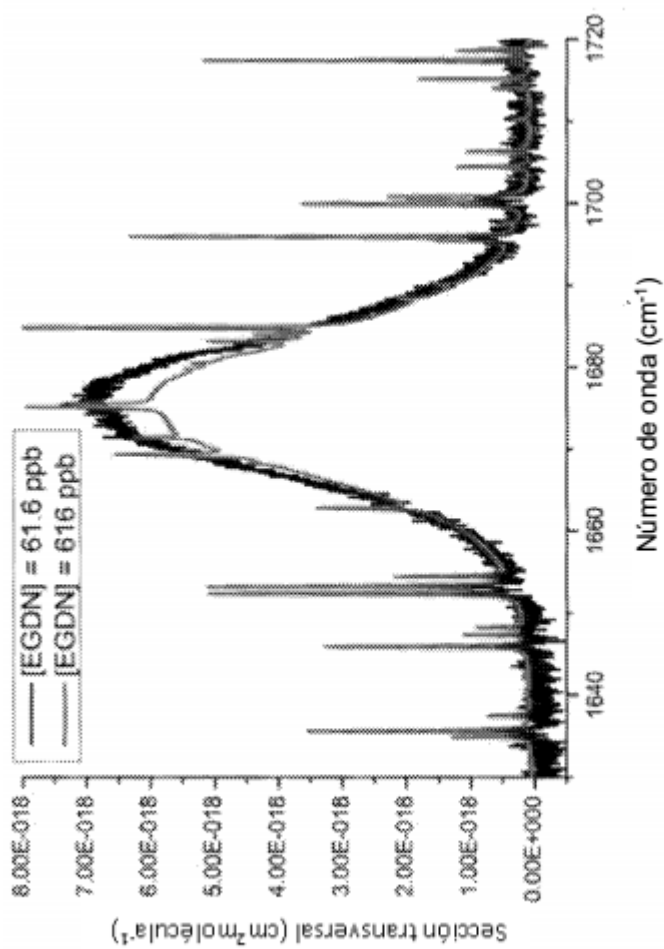


FIGURA 15

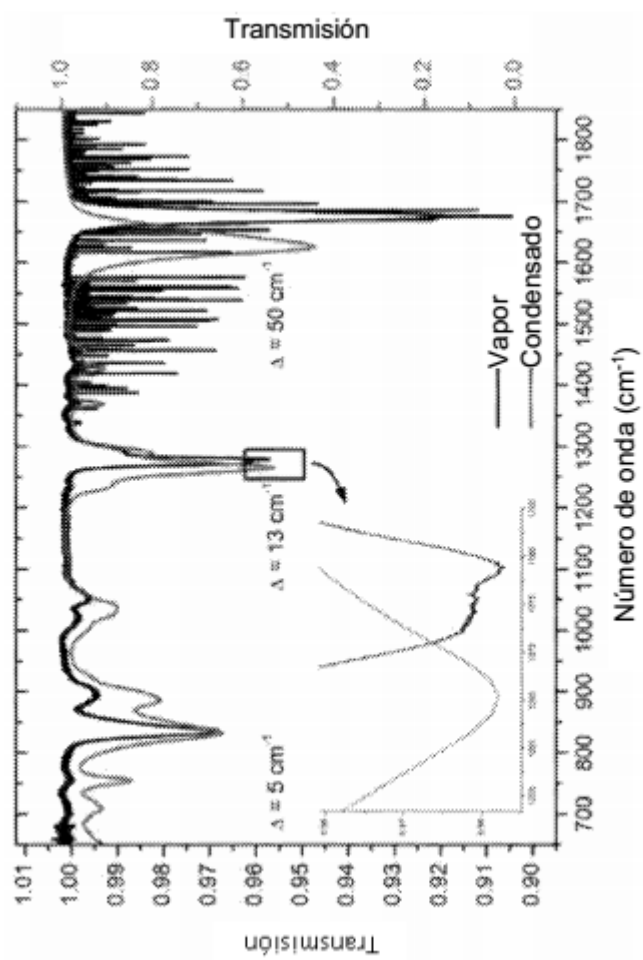


FIGURA 16

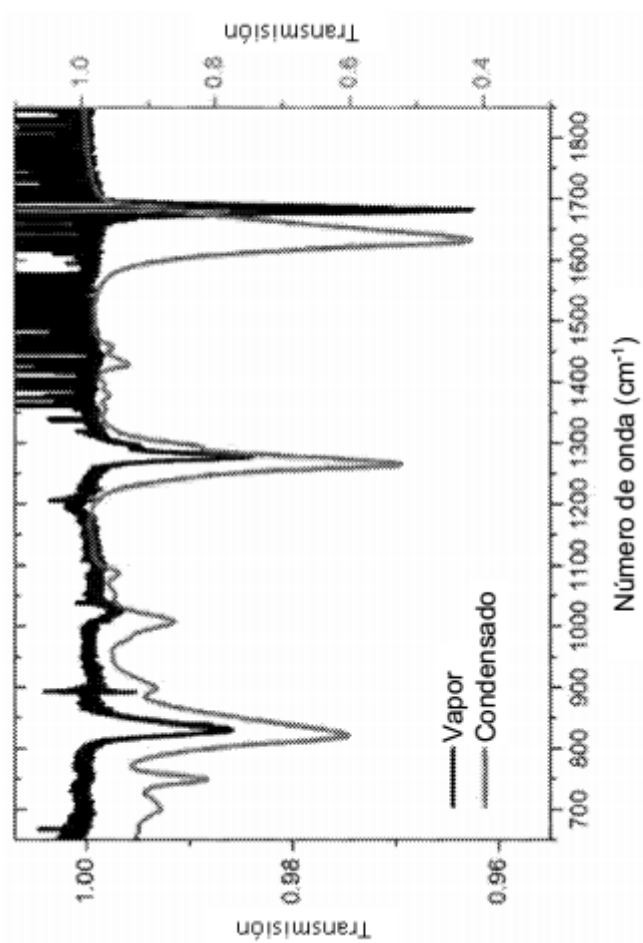


FIGURA 17

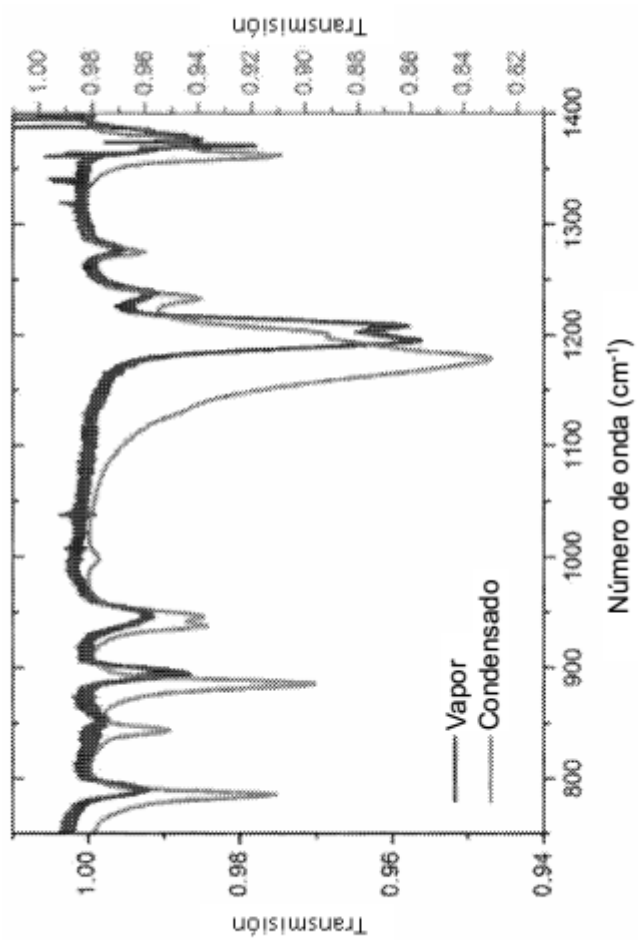


FIGURA 18

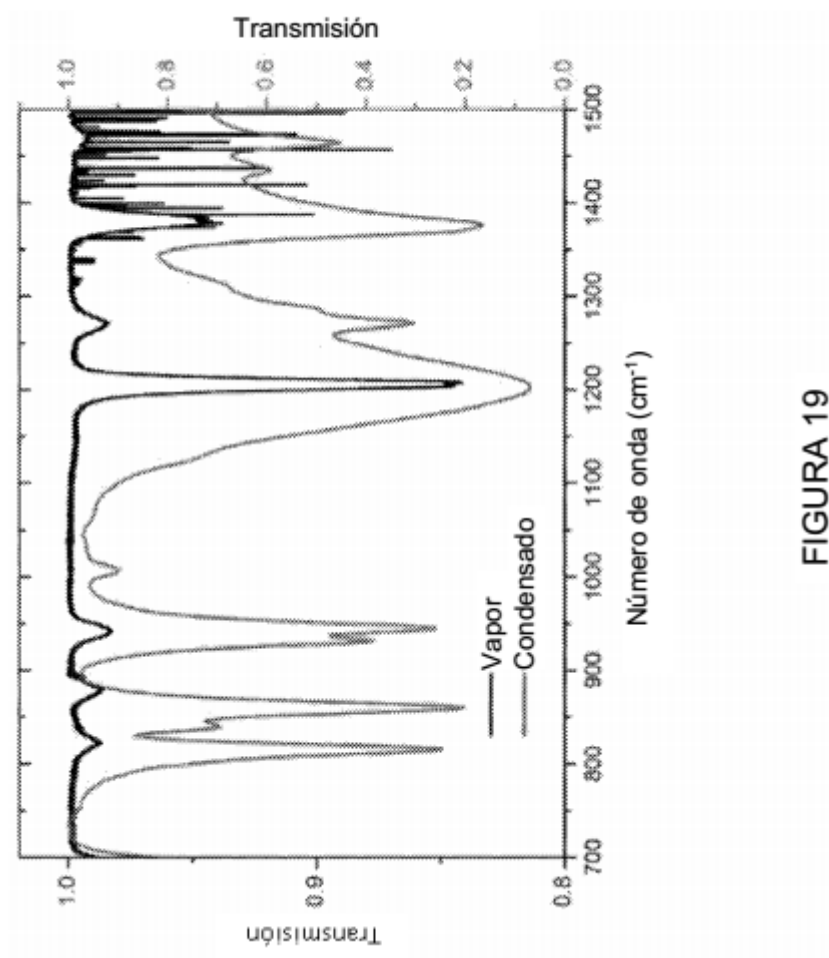


FIGURA 19