



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 211 324**

② Número de solicitud: 200202902

⑤ Int. Cl.7: **G01N 21/64**
G01N 21/05

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **17.12.2002**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2004**

Fecha de la concesión: **03.10.2005**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2005**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.12.2005

⑰ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad de Zaragoza**

⑱ Inventor/es: **Mastral Lamarca, Ana M^a;
García Martínez, Tomás;
Galbán Bernal, J. y
Sanz Vicente, Isabel**

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento de análisis en continuo de compuestos poliaromáticos en caliente y en fase gas y un dispositivo para su puesta a punto.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de análisis en continuo de compuestos poliaromáticos en caliente y en fase gas y un dispositivo para su puesta a punto.

Procedimiento de análisis para identificar y cuantificar compuestos poliaromáticos en continuo, mediante espectroscopia de fluorescencia en caliente y fase gas, que incorpora una celda especialmente diseñada y cuya disposición hace máxima la señal de fluorescencia, para un flujo de poliaromáticos en la corriente de gases constante y estable. Es útil en procesos de generación de energía donde la concentración de los poliaromáticos es baja y con un menor costo por análisis, que los métodos convencionales gases-masas utilizados hasta ahora y que trabajan en discontinuo.

ES 2 211 324 B1

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

ES 2 211 324 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de análisis en continuo de compuestos poliaromáticos en caliente y en fase gas y un dispositivo para su puesta a punto.

5

Sector de la técnica

La invención se refiere a un nuevo procedimiento de análisis de contaminantes orgánicos atmosféricos por espectroscopia de fluorescencia en caliente y en fase gas, y también al dispositivo utilizado para dicho análisis. Mas concretamente, la invención se relaciona con el análisis en continuo de contaminantes orgánicos tóxicos, específicamente compuestos poliaromáticos.

10

Estado de la técnica

En los últimos años, las normativas ambientales han sido cada vez más restrictivas con respecto a las emisiones de contaminantes atmosféricos emitidos en bajas concentraciones, como los metales traza y los compuestos orgánicos volátiles, pero con muy negativo impacto medioambiental debido a su toxicidad.

15

Así pues, las normativas han llevado a un creciente interés en las emisiones tóxicas, cuyo aumento ha sido paralelo al del consumo energético, transporte y electricidad, para conseguir una calidad del aire que permita un menor impacto en la salud de los ciudadanos. En el caso de las emisiones orgánicas tóxicas, esta demostrada su naturaleza carcinogénica, mutagénica y/o carcino/mutagénica, pero enormes limitaciones analíticas dificultan y retrasan su implantación.

20

Entre las mayores dificultades se encuentran su detección y cuantificación ya que, se emiten en concentraciones muy bajas, ppm y ppb, y la durabilidad de su análisis que únicamente permite hacerlo en discontinuo (1-7). A ello hay que añadir un elevado costo por análisis.

25

Actualmente la técnica analítica utilizada, los sistemas acoplados gases-masas (1,4), no resuelven estas limitaciones sin embargo, si se conoce que la espectroscopia de fluorescencia (3,5,6,7) presenta una mayor sensibilidad, una mayor especificidad y un mayor rango lineal, pero no se había descrito ni el procedimiento ni el dispositivo objeto en esta patente para realizar el análisis de compuestos poliaromáticos en fase gas, en caliente y en continuo.

30

Bibliografía

35

1. Luks-Betlej, K., *Chromatographia* 1997, 45, 243.

2. Qian, K., Hsu, C.S., *Anal. Chem.* 1992, 64, 2327.

40

3. Manoli, E., Samara, C., *Chromatographia* 1996, 43 (3/4).

4. Wise, S.A., Schantz, M.M., Benner, B.A., Hays, M.J., Schiller, S.B., *Anal. Chem.* 1995, 67, 1171.

5. Murayama, M., Dasgupta, P.K., *Anal. Chem.* 1996, 68 (7), 1226.

45

6. García, C., Pérez, J.L., Moreno, B., *Anal. Chem.* 1994, 66 (6), 874.

7. Kayali, M.N., Rubio-Barroso, S., Polo-Díez, L.M., *Journal of Chromatographic Science* 1995, 33, 181.

50 Descripción de la invención

Descripción breve

La presente invención describe un procedimiento para el análisis en continuo de compuestos poliaromáticos en caliente y en fase gas mediante espectroscopia de fluorescencia que comprende los siguientes pasos:

55

- obtención de los espectros de excitación y emisión para cada uno de los compuestos poliaromáticos potenciales a analizar.

60

- Selección de las longitudes de onda necesarias para la resolución de la mezcla.

- Cálculo de las constantes de calibrado que relacionan la señal obtenida en el espectrofluorímetro con la concentración de cada poliaromático.

65

Y caracterizado porque al espectrofluorímetro se le acopla un dispositivo especialmente diseñado, que permite que la señal de fluorescencia para un flujo constante y estable de compuestos poliaromáticos, en fase gas a alta temperatura sea máxima.

ES 2 211 324 B1

Es útil en procesos de generación de energía, transporte y procesos de combustión en general ya que permite la resolución del análisis a muy bajas concentraciones y en continuo.

Descripción detallada

5

La presente invención se basa en que los inventores han observado que es posible identificar y cuantificar compuestos poliaromáticos en continuo, mediante espectroscopia de fluorescencia en caliente y en fase gas, utilizando un dispositivo especialmente diseñado y que acoplado al espectrofluorímetro permite una precisa resolución y cuantificación, en las condiciones requeridas para el análisis de emisiones de compuestos poliaromáticos en procesos de generación de energía.

10

Así, un objeto de la presente invención lo constituye un procedimiento analítico de identificación y cuantificación en continuo de compuestos poliaromáticos en caliente y en fase gas mediante espectroscopia de fluorescencia caracterizado porque:

15

a) el análisis de espectroscopia de fluorescencia se basa en

a.1.- la obtención de los espectros de excitación y emisión para cada uno de los compuestos poliaromáticos potenciales a analizar,

20

a.2.- la selección de las longitudes de onda necesarias para la resolución de la mezcla cumpliendo los dos requisitos siguientes:

25

i) evitar el quenching del filtro de entrada que implica la elección de la longitud de onda donde la absorción de un compuesto poliaromático no coincida con las de los otros compuestos, y

ii) la señal de fluorescencia de cada compuesto poliaromático debe mostrar la máxima sensibilidad.

30

a.3.- el cálculo de las constantes de calibrado que relacionan la señal obtenida por el espectrofluorímetro con la concentración de cada compuesto poliaromático, y

35

b) porque al espectrofluorímetro que realiza las medidas se acopla un dispositivo especialmente diseñado que permite que la señal de fluorescencia para un flujo constante y estable de compuestos poliaromáticos, en fase gas a alta temperatura, sea máxima.

40

Tal como se utiliza en la presente invención el término “compuestos poliaromáticos” se refiere a compuestos poliaromáticos conteniendo de 2 a 5 anillos aromáticos en su estructura, emitidos en procesos de generación de energía, transporte y procesos de combustión en general, pertenecientes entre otros al siguiente grupo de los hidrocarburos poliaromáticos priorizados por la USEPA, Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos, con actividad cancerígena: naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, acenaftileno, criseno, benzoperileno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzoantraceno, indenopireno, dibenzoantraceno, benzopireno y pireno. El término “compuestos poliaromáticos” en la presente invención se hace extensivo igualmente a hidrocarburos poliaromáticos, a mezclas complejas de los mismos y a compuestos poliaromáticos en general, así como sus correspondientes derivados nitrogenados, oxigenados y/o con azufre.

45

El término “en caliente y en fase gas”, tal como se utiliza en la presente invención, se refiere a que el análisis se realiza a la temperatura de salida de los gases de la chimenea o tubo de escape.

50

La elección de longitudes de onda donde la absorción de un compuesto poliaromático no coincida con las de los otros (i) requiere conocer las longitudes de onda de cada uno de los compuestos poliaromáticos puros. Por otro lado, el utilizar la adecuada longitud de onda en cada caso permitirá obtener una señal de fluorescencia para cada compuesto poliaromático con una máxima sensibilidad (ii) para así poder evitar posibles problemas en la cuantificación.

55

Una vez seleccionadas las longitudes de onda, se pueden obtener las constantes de calibración que relacionan la señal del correspondiente poliaromático obtenida en el espectrofluorímetro con su concentración. En todos los casos estudiados, los coeficientes de correlación fueron superiores a 0.98. Las constantes de calibración son función del compuesto poliaromático estudiado, de la longitud de onda seleccionada y del flujo de gas en el interior del dispositivo.

60

En estas condiciones experimentales utilizadas, se cumple que la intensidad de fluorescencia a cada longitud de onda, es igual a la suma de las intensidades de fluorescencia de cada uno de los compuestos, donde sus constantes de calibrado se obtienen a partir de los compuestos puros, de forma que en un caso general se cumple que

65

ES 2 211 324 B1

$$I^{\lambda 1} = K_{HAP1}^{\lambda 1} * C_{HAP1} + K_{HAP2}^{\lambda 1} * C_{HAP2} + \dots + K_{HAPn}^{\lambda 1} * C_{HAPn}$$

$$I^{\lambda 2} = K_{HAP1}^{\lambda 2} * C_{HAP1} + K_{HAP2}^{\lambda 2} * C_{HAP2} + \dots + K_{HAPn}^{\lambda 2} * C_{HAPn}$$

$$I^{\lambda n} = K_{HAP1}^{\lambda n} * C_{HAP1} + K_{HAP2}^{\lambda n} * C_{HAP2} + \dots + K_{HAPn}^{\lambda n} * C_{HAPn} \quad (1)$$

Donde:

$I^{\lambda i}$ es la intensidad medida por el detector de fluorescencia a cada una de las longitudes de onda.

$\lambda 1, \lambda 2, \lambda 3, \dots, \lambda n$.

$K_{HAPi}^{\lambda i}$ es la constante de proporcionalidad obtenida a partir de las calibraciones de los compuestos puros para cada longitud de onda y cada flujo de gas portador.

C_{HAPi} es la concentración de cada HAP (Hidrocarburo Aromático Policíclico) a lo largo de la experiencia.

Un objeto adicional de la presente invención lo constituye un dispositivo especialmente diseñado para la puesta a punto del procedimiento de la presente invención, y que se trata de una celda/célula (en adelante celda). Su construcción se realizó con aluminio y tiene la forma de un paralelepípedo con unas dimensiones de 60 x 23 x 80 mm. Consta de dos orificios para la entrada y salida de gases, dos ventanas de cuarzo situadas perpendicularmente, que permiten la medida del flujo de gas por fluorescencia en el rango UV-visible, y una resistencia eléctrica que permite el calentamiento de la celda a la temperatura deseada en un rango de 50-300°C, o más preferentemente entre 125-200°C, con una exactitud de $\pm 1^\circ\text{C}$. La temperatura se mide con un termopar y se controla con un PID, lo que evita fluctuaciones no deseadas que podrían afectar la señal de fluorescencia.

La celda tiene una cavidad interior en forma de L, formada por la unión de dos paralelepípedos con unas dimensiones de 30 x 5 x 10 mm dispuestos de manera que dan lugar a dos ventanas situadas en un ángulo de 90° y que permiten la medida de la fluorescencia en el rango de UV-Visible. Las dimensiones del paralelepípedo interior formado por la unión de los dos anteriores son de 30 x 5 x 5 mm. En estas ventanas se colocaron dos láminas de cuarzo (40 x 10) las cuales quedaron perfectamente unidas al aluminio mediante la utilización de un pegamento de alta temperatura (Araldit 7070). En esta celda, la entrada y la salida de los gases en caliente se realizó a partir de dos orificios de métrica 3 situados en la parte superior de la misma, y en la perpendicular de la cavidad interior en forma de L.

La celda también consta de otros dos orificios cilíndricos situados en su parte superior. El primero de métrica 10 permite la inclusión de una resistencia de bulbo de la misma métrica y así realizar el calentamiento de la celda, y el segundo, de métrica 3 en el que se dispone un termopar cilíndrico que nos permite controlar la temperatura del proceso.

La celda se coloca en un espectrofluorímetro comercial (en nuestro caso un Perkin-Elmer LS 50B) de forma que permitiera la medida de la señal de fluorescencia en un ángulo de 90°. Así, la señal de fluorescencia para una corriente continua de compuesto fluorescente a analizar fuera máxima (1 ppm de tolueno); es decir, la longitud de los rayos ópticos de excitación y emisión era máxima y estaban perfectamente alineados como se puede apreciar en la Figura 3.

Conseguida esta posición, la celda era atornillada a una base metálica de forma permanente, que encajaba con el diseño del espectrofluorímetro comercial. El diseño de la pieza será variable dependiendo del sistema comercial utilizado para la medida de fluorescencia.

Una vez fijada la celda, la corriente de gases a cuantificar era elevada hasta la cubeta con la ayuda de tubos de acero de 1/4". Estos tubos eran calorifugados a la temperatura necesaria para que no dieran problemas de condensación mediante la ayuda de varias resistencias, y eran unidos a la cubeta mediante una rosca de 1/4" a su orificio de entrada de gases.

Finalmente, para obtener la concentración de los compuestos poliaromáticos presentes en la mezcla de gases se resuelve la matriz de datos de la ecuación (1). El rango de concentraciones que se obtiene queda comprendido entre 1 ppb y las 100 ppm, en función de las parejas de longitudes de onda seleccionadas y/o la anchura de las rendijas de los monocromadores de excitación y emisión del aparato de medida.

ES 2 211 324 B1

Ambos, procedimiento y dispositivo, resuelven los inconvenientes de los métodos convencionales del análisis, en procesos energéticos donde la concentración de los poliaromáticos es baja, permitiendo su detección y cuantificación de forma directa a la salida de la chimenea/tubo de escape.

- 5 Hay que entender, sin embargo, que la invención no se limita a las disposiciones o instrumentalizaciones precisas mostradas en ellos, que son sólo una representación esquemática del producto de la invención.

Breve descripción de los dibujos

- 10 Las Figuras 1, 2 y 3 muestran el diseño de la celda comprendida en la patente y el modo de colocación de este en el espectrofluorímetro de modo que, las dos ventanas de cuarzo se sitúan formando un ángulo de 90° para medir la fluorescencia en el rango UV-visible. Las Figuras 4 y 5 muestran los espectros de excitación y fluorescencia obtenidos para cada uno de los compuestos que forman dos mezclas binarias. En un caso la mezcla binaria analizada es de Naftaleno (Np) y Fluoranteno (Fl) y en el otro de Antraceno (An) y Fenantreno (Phe).

- 15 Las Figuras 6 y 7 corresponden a una representación esquemática del proceso de selección de longitudes de onda para la resolución de las curvas de ruptura de dos mezclas binarias. Una de las mezclas analizadas es de Naftaleno (Np) y Fluoranteno (Fl) y la otra de Antraceno (An) y Fenantreno (Phe).

- 20 La Figuras 8 y 9 muestran las señales obtenidas en el espectrofluorímetro y la curva de ruptura obtenida por aplicación de las ecuaciones anteriores, y posterior normalización de los datos para las dos mezclas binarias. Una de ellas de Naftaleno (Np) y Fluoranteno (Fl) y la otra de Antraceno (An) y Fenantreno (Phe).

Ejemplos de realización

- 25 Ejemplo 1

Resolución de una mezcla de Naftaleno y Fluoranteno

- 30 El procedimiento de análisis necesario para la resolución de una mezcla binaria gaseosa de Naftaleno (Np) y Fluoranteno (Fl) comienza en primer lugar con la obtención de los espectros de excitación y fluorescencia (emisión) para cada uno de los compuestos que forma la mezcla binaria. Estos espectros se muestran en la Figura 4.

- 35 Una vez obtenidos los espectros de ambos compuestos poliaromáticos el siguiente paso consiste en la selección de las longitudes de onda necesarias para la resolución de la mezcla binaria. Esta elección de las longitudes de onda más adecuadas para el seguimiento de las curvas de ruptura binarias se hizo a partir de la comparación de sus espectros de excitación y de emisión, de forma que se cumplan dos requisitos:

- 40 a) No se diera quenching debido al filtro interno de los compuestos. Para ello, se toman aquellas longitudes de onda en las que el espectro de absorción de un compuesto no coincide con el de fluorescencia del otro compuesto, evitándose así el fenómeno de transferencia de energía que da lugar al quenching por filtro interno. De este modo se asegura que las ecuaciones anteriores que permiten la obtención de las curvas de ruptura binarias, son aplicables a partir de las constantes de calibrado obtenidas para los compuestos puros. En la Figura 6, se muestran los espectros de fluorescencia normalizados de Np y Fl, así como el proceso seguido para la elección de las longitudes de onda más adecuadas. En esta figura, las zonas adecuadas para el seguimiento de las señales de cada compuesto poliaromático, y en las que los procesos por quenching de filtro interno se reducen, se muestran en color gris, bien sea como una zona sombreada para el caso del Np, o bien como una zona entre flechas para el Fl.
- 50 b) Que la señal de fluorescencia de cada compuesto poliaromático tenga la máxima sensibilidad, para que no se presenten problemas para la cuantificación de las señales de fluorescencia. En todas las mezclas binarias la señal de fluorescencia final correspondiente a una concentración de $\sim 0.8 \text{ ppm} \pm 0.1 \text{ ppm}$, fue mayor que 10 veces la desviación estándar del blanco en esas condiciones de trabajo, lo que permitió la determinación correcta de la concentración de cada compuesto poliaromático en la mezcla. En la Figura 6 se muestran las longitudes de onda elegidas para la resolución de la mezcla Np y Fl, las cuales aparecen como flechas con el mismo color que sus respectivos espectros y corresponden al valor máximo de intensidad dentro de la zona en la que no se produce quenching por filtro interno.

- 60 Una vez conocidas las condiciones experimentales en las que se realiza el registro de fluorescencia, se pasó a calcular las constantes de calibrado que relacionaron la señal obtenida en el espectrofluorímetro con la concentración de cada compuesto poliaromático. Esta determinación se realizó a partir de los compuestos puros.

Para llevar a cabo la calibración se tuvieron en cuenta estas dos consideraciones:

- 65 En la Tabla 1 también se muestra el valor de la línea base del registro de fluorescencia a cada longitud de onda. Este valor se debe al diseño experimental de la celda de gases y se resta de los valores de intensidad total obtenidos. El valor absoluto resultante es el que se introduce en las ecuaciones anteriores para la cuantificación de la mezcla de los compuestos poliaromáticos.

ES 2 211 324 B1

Los valores absolutos de las constantes de calibrado encontradas para cada compuesto poliaromático dependieron de la pareja de longitudes de onda elegidas, si bien en todos los casos estos valores son lo suficientemente sensibles para permitir una adecuada resolución del registro de fluorescencia.

5

TABLA 1

Longitudes de onda seleccionadas, constantes de calibrado y valor de la línea base obtenidos para la resolución de una mezcla binaria de Np y Fl

10

Naftaleno Fluoranteno	λ (nm)		L _{tendijas} (nm)		I ₀ (u.r.)	K _{HAP} ^λ [(u.r.)*min]/μg	
	Exc	Em	Exc	Em		Np	Fl
λ ₁	260	370	15	20	54	1.4	0.10
λ ₂	275	425	15	20	22	0.10	1.6

15

20

25

A partir de estas constantes de calibrado se va a poder llegar a conocer la concentración presente de ambos compuestos poliaromáticos en una mezcla binaria de gases y por tanto se van a poder aplicar a la resolución de diferentes problemas como por ejemplo la obtención de las curvas de ruptura de una mezcla binaria de Np y Fl sobre un carbón activo de alta superficie específica para la limpieza de emisiones de HAP. En la Figura 5 se muestra el registro de fluorescencia obtenido para esta mezcla sobre un carbón activo en el que la concentración inicial de ambos componentes es ~ 0.8 ppm.

30

La aplicación de este procedimiento analítico a esta y otras mezcla binarias de compuestos poliaromáticos sobre distintos materiales carbonosos permite conocer en este caso cuales son los distintos parámetros de este proceso que controla la eliminación de emisiones de mezclas de compuestos poliaromáticos en sistemas contaminantes mediante adsorción.

Ejemplo 2

35

Resolución de una mezcla binaria de Antraceno y Fenantreno

40

En este caso partimos de una mezcla binaria gaseosa de Fenantreno (Phe) y Antraceno (An), compuestos de igual peso molecular y de difícil separación y cuantificación mediante otros sistemas de detección como espectrometría de masas. La obtención de los espectros de excitación y fluorescencia normalizados se muestran en la Figura 5.

45

Manteniendo los mismos requisitos que en el ejemplo anterior, para la elección de las longitudes de onda más adecuadas, la Figura 7 muestra como para la resolución de la mezcla binaria formada por Phe y An, las zonas seleccionadas quedan representadas en el caso del Phe como dos zonas grises sombreadas y para el An como dos zonas entre flechas grises.

Dentro de estos intervalos de longitudes de onda se señalan mediante flechas aquellas que presentan mayor sensibilidad y, por lo tanto, son más adecuadas para la resolución de una mezcla binaria de Phe y An.

50

Una vez conocidas las condiciones experimentales en las que se realiza el registro de fluorescencia, se pasó a calcular las constantes de calibrado que relacionaron la señal obtenida en el espectrofluorímetro, con la concentración de cada compuesto poliaromático. Esta determinación se realizó a partir de los compuestos puros.

55

Para llevar a cabo la calibración se tuvo en cuenta que el valor de la línea base del registro de fluorescencia a cada longitud de onda mostrado en la Tabla 2, se debe al diseño experimental de la celda de gases y se resta por tanto de los valores de intensidad total obtenidos. El valor absoluto resultante es el que se introduce en las ecuaciones anteriores para la cuantificación de la mezcla de compuestos poliaromáticos.

60

Los valores absolutos de las constantes de calibrado encontradas para cada compuesto poliaromático dependieron de la pareja de longitudes de onda elegidas, si bien en todos los casos estos valores son lo suficientemente sensibles para permitir una adecuada resolución del registro de fluorescencia.

65

ES 2 211 324 B1

TABLA 2

Longitudes de onda seleccionadas, constantes de calibrado y valor de la línea base obtenidos para la resolución de una mezcla binaria de Phe y An

Fenantreno Antraceno	λ (nm)		L_{rendijas} (nm)		I_0 (u.r.)	K_{HAP}^λ [(u.r.) [*] min]/ μg	
	Exc	Em	Exc	Em		Phe	An
λ_1	235	370	15	20	72	6	12
λ_2	235	390	15	20	23	4	15

A partir de estas constantes de calibrado se va a poder llegar a conocer la concentración presente de ambos compuestos poliaromáticos en una mezcla binaria de gases y por tanto, se van a poder aplicar a la resolución de diferentes problemas como por ejemplo la obtención de las curvas de ruptura de una mezcla binaria de Phe y An sobre un carbón activo de alta superficie específica para la limpieza de emisiones de compuestos poliaromáticos. En la Figura 9 se muestra el registro de fluorescencia obtenido para esta mezcla sobre un carbón activo en el que la concentración inicial de ambos componentes es ~ 0.8 ppm.

Este procedimiento analítico no sólo permite conocer el comportamiento que presentan mezclas binarias (múltiples en un caso general) de compuestos fluorescentes durante su adsorción sobre distintos adsorbentes sino que, se pueden obtener datos experimentales en continuo de un proceso de adsorción de mezclas múltiples, y cuya resolución es de gran dificultad experimental.

ES 2 211 324 B1

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de identificación y cuantificación de compuestos poliaromáticos en continuo, en fase gas y en caliente, emitidos en procesos de generación de energía mediante espectroscopia de fluorescencia **caracterizado** porque el análisis está basado en los siguientes pasos:

- 10 i) obtención de los espectros de excitación y emisión para cada uno de los compuestos poliaromáticos potenciales a identificar y a cuantificar,
- 15 ii) selección de las longitudes de onda necesarias para la resolución de la mezcla cumpliendo los requisitos siguientes:
- evitar el quenching del filtro de entrada, lo que implica la elección de longitudes de onda donde la absorción de un compuesto no coincida con la de los otros.
 - La señal de fluorescencia de cada poliaromático debe de mostrar la máxima sensibilidad para así poder evitar posibles problemas en la cuantificación.
- 20 iii) cálculo de las constantes de calibrado que relacionan la señal obtenida por el espectrofluorímetro con la concentración de cada compuesto poliaromático

25 2. Procedimiento según reivindicación 1, **caracterizado** además porque el análisis de espectroscopia se realiza con una celda especialmente diseñada y acoplada al espectrofluorímetro comercial, de forma que permite que la señal de fluorescencia para un flujo constante y estable de compuestos poliaromáticos, en fase gas a alta temperatura, sea máxima.

30 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque los compuestos poliaromáticos identificados y cuantificados contienen de dos a cinco anillos aromáticos y pertenecen, entre otros, al siguiente grupo: naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, acenafteno, acenaftileno, criseno, benzoperileno, benzo(k) fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzoantraceno, indenopireno, dibenzoantraceno, benzopireno y pireno, así como sus correspondientes derivados nitrogenados, oxigenados y/o con azufre.

35 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque permite identificar y cuantificar compuestos poliaromáticos según la reivindicación 3, en mezclas complejas.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a la 4 **caracterizado** porque se realiza en caliente, entre unos márgenes de temperatura de 50-300°C, o más preferentemente entre 125-200°C.

40 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a la 4 **caracterizado** por su elevada especificidad para la identificación y cuantificación de compuestos fluorescentes en concentraciones muy bajas, entre 1 ppb y 100 ppm.

7. Celda para la puesta en marcha del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 6, **caracterizado** porque comprende:

- 45 - dos orificios que permiten la entrada y salida de los gases a analizar
- dos ventanas de cuarzo perpendiculares que permiten la medida del flujo de gas por fluorescencia en el rango UV-visible, y
- 50 - una resistencia eléctrica que permite el calentamiento de la celda a la temperatura deseada con una exactitud de $\pm 1^\circ\text{C}$.

55

60

65

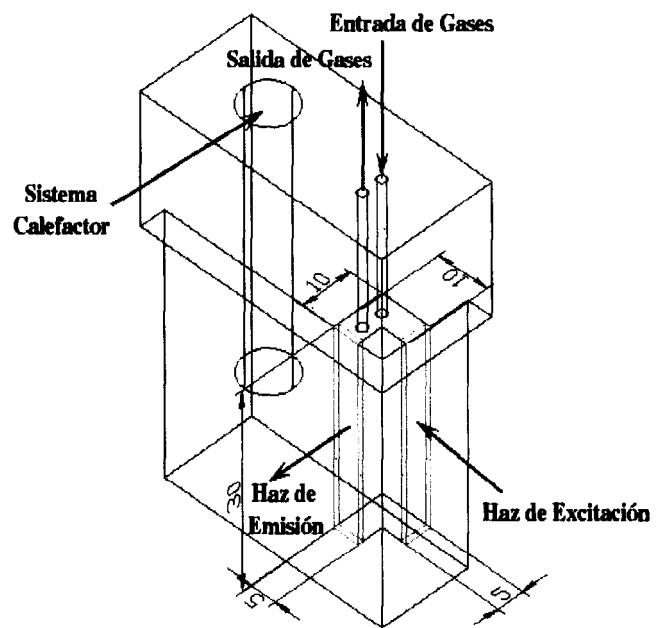


Figura 1

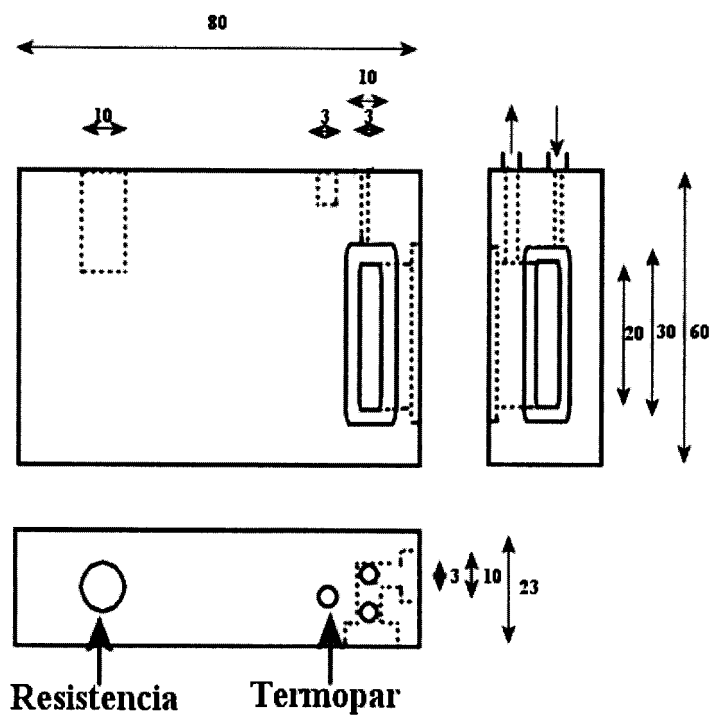


Figura 2

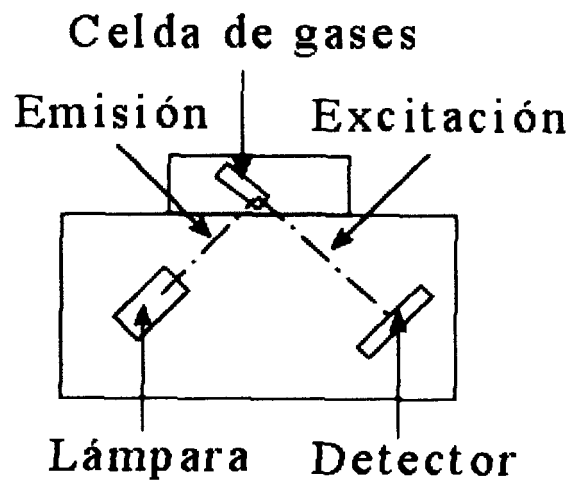


Figura 3

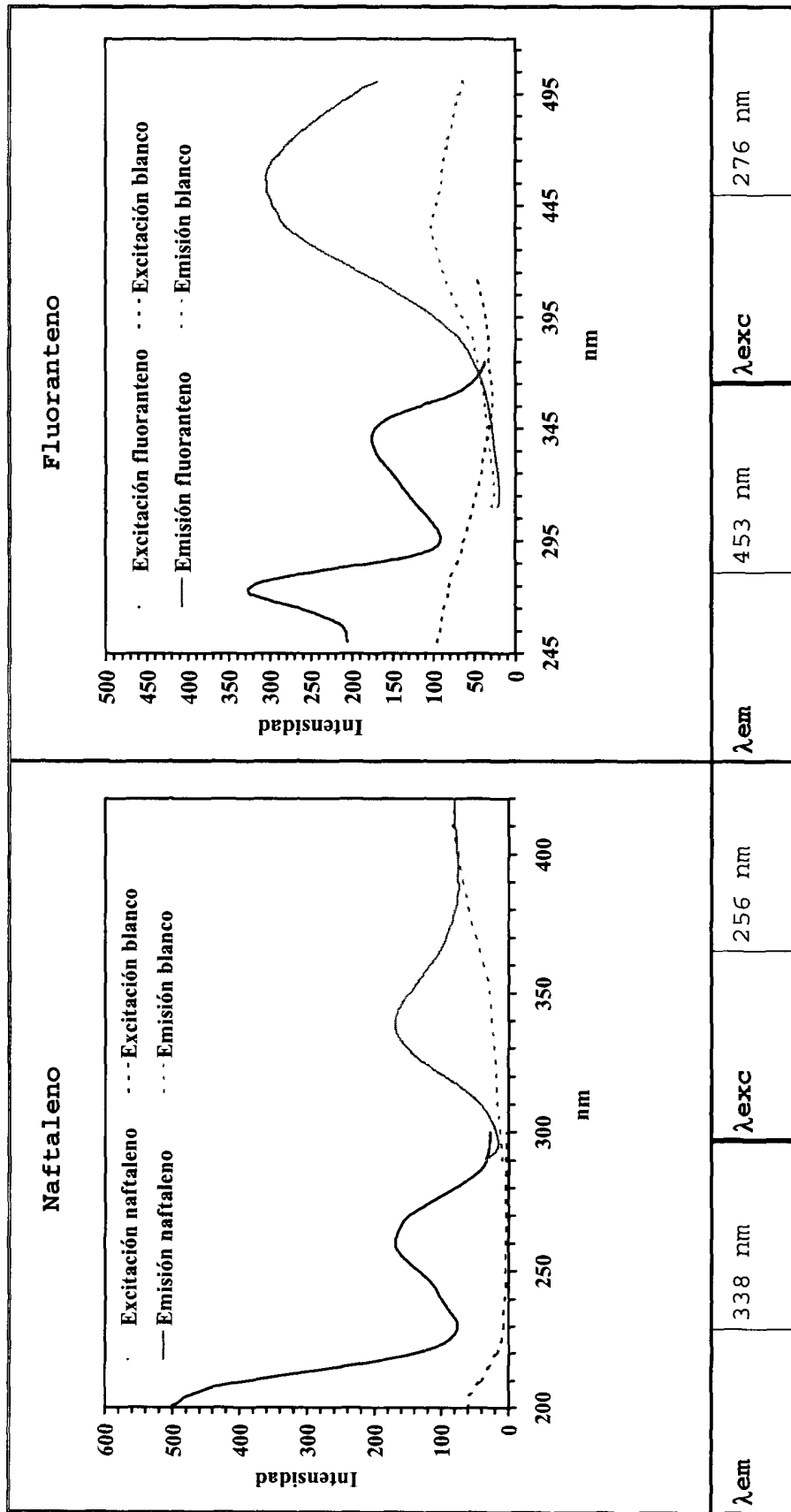


Figura 4

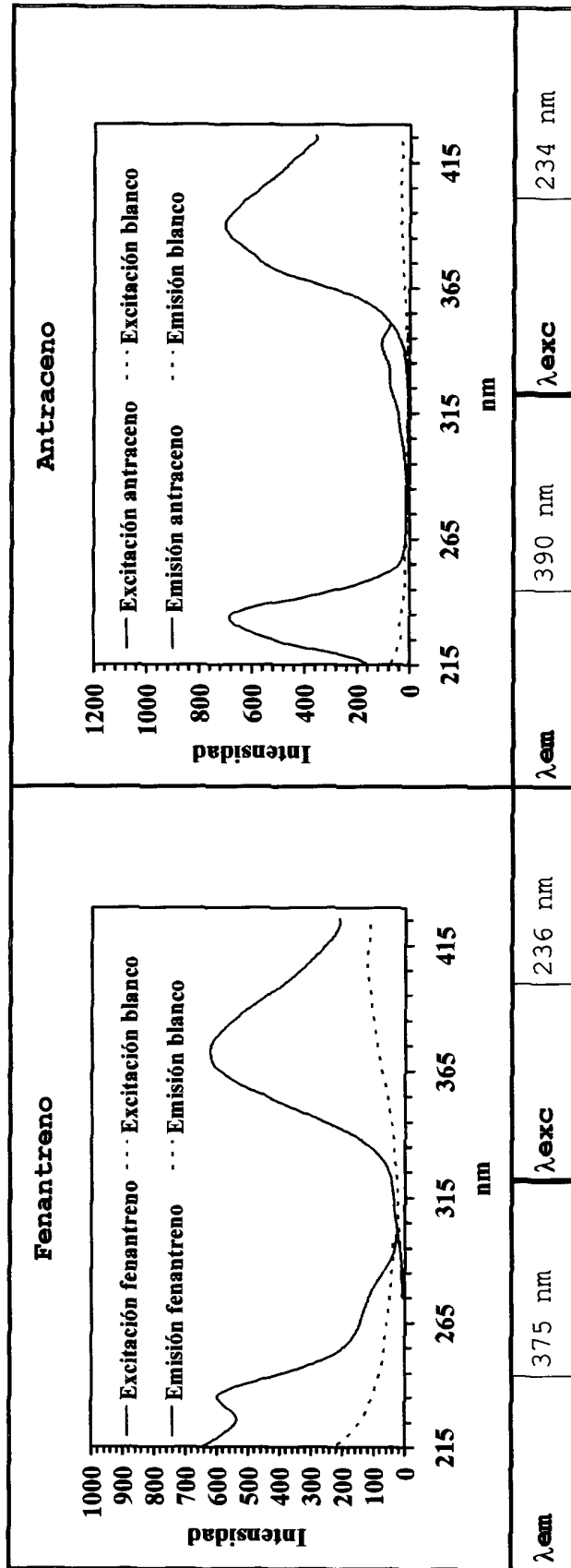


Figura 5

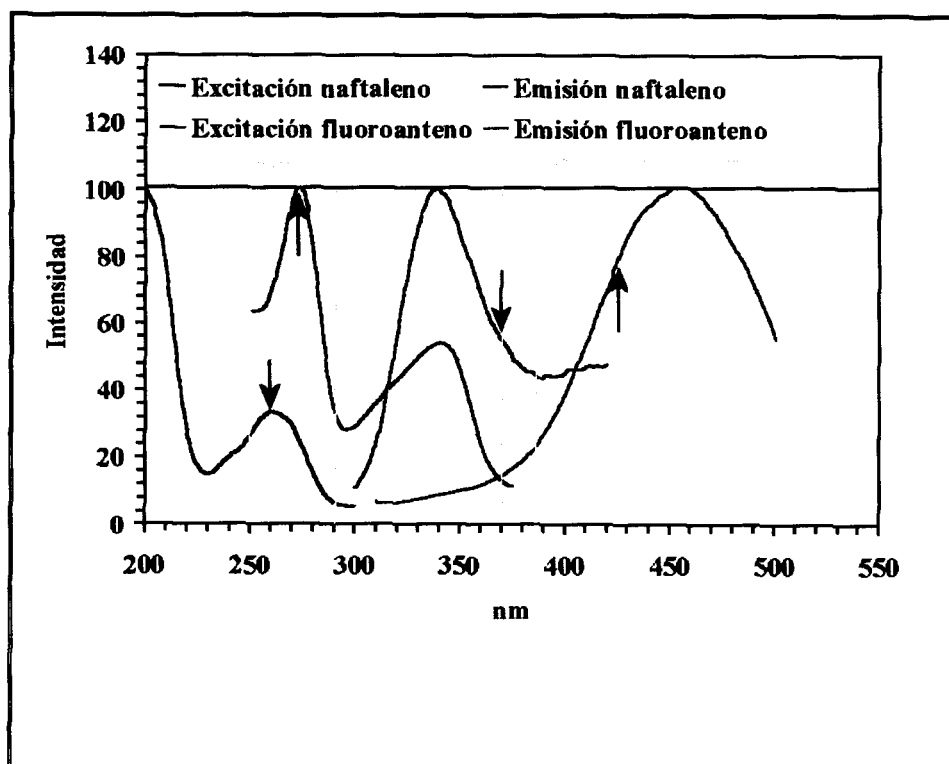


Figura 6

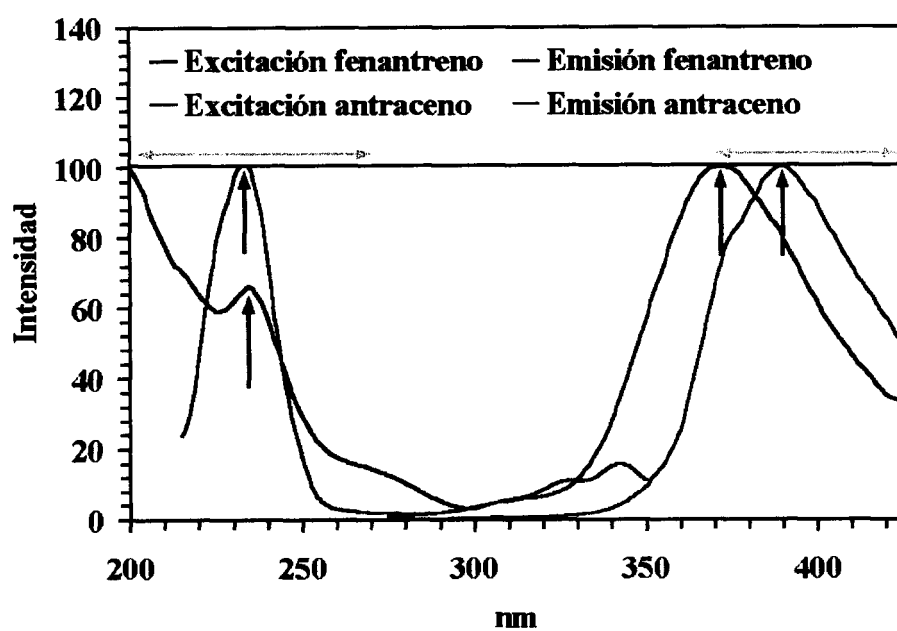


Figura 7

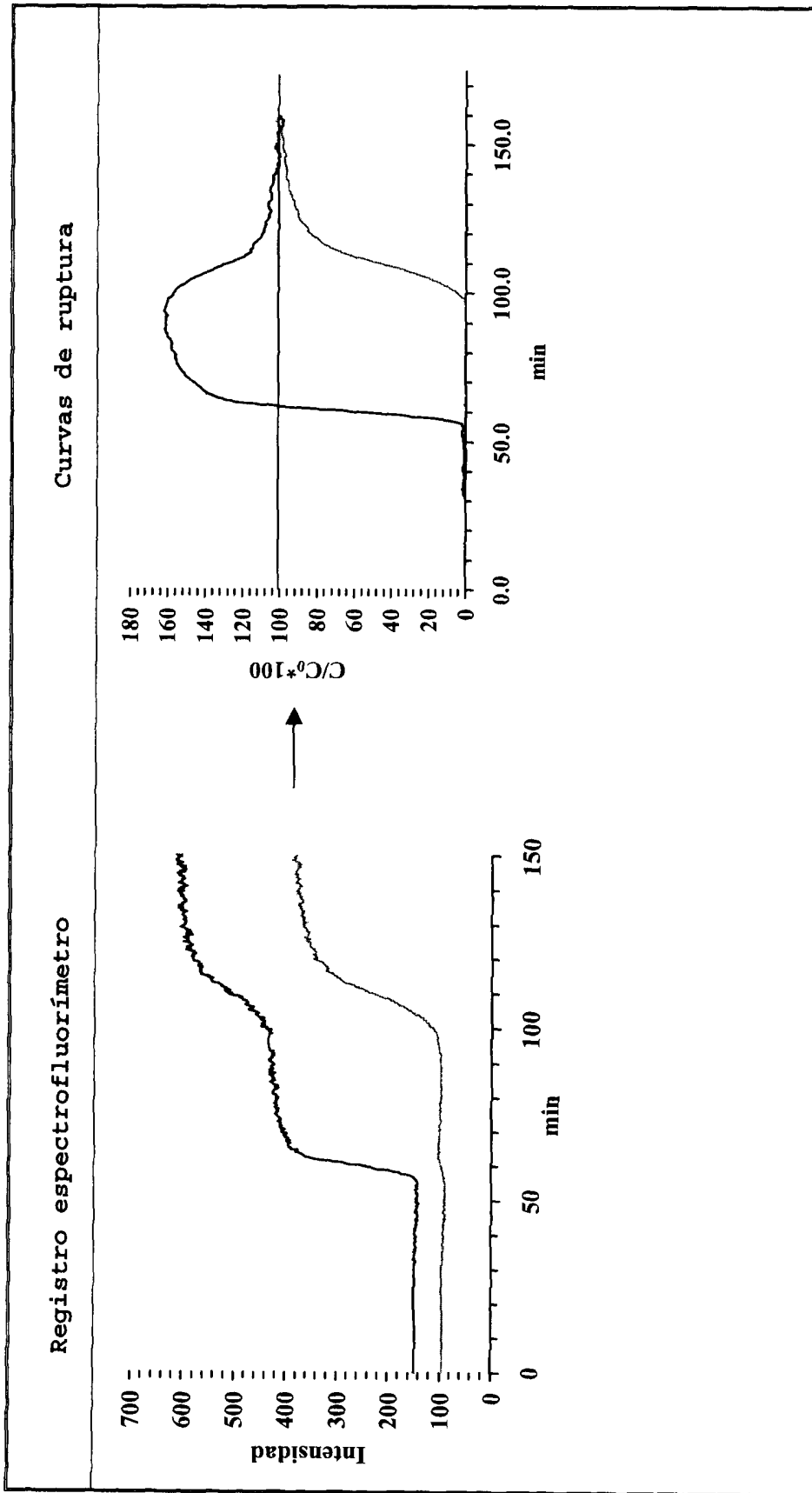


Figura 8

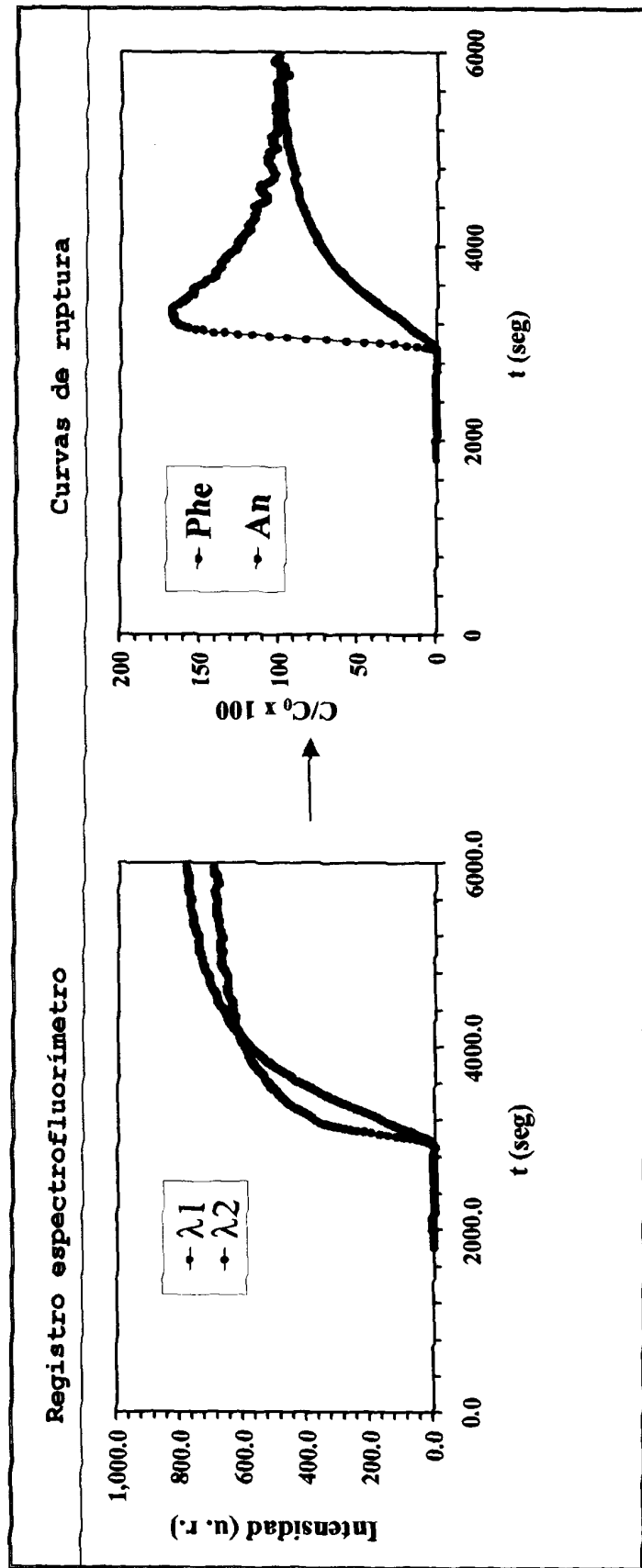


Figura 9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 211 324

② Nº de solicitud: 200202902

③ Fecha de presentación de la solicitud: 17.12.2002

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: G01N 21/64, 21/05

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X Y	US 5425916 A (BEÉR, J.M. et al.) 20.06.1995, todo el documento.	1-6 7
Y	US 5721613 A (LINOWSKI, C. & DOERR, T.) 24.02.1998, columna 9, línea 27 - columna 10, línea 23; figuras 3a,3c.	7
A	US 5880830 A (SCHECHTER, I.) 09.03.1999, todo el documento.	1-7
A	JP 2002-168789 A (INAGA TAKASHI FURUNO ELECTRIC CO. LTD.) 14.06.2002, todo el documento [en línea] [recuperado el 24.03.2004]. Recuperado de Internet: < http://www4.ipdl.jpo.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje >	1-7
A	MASTRAL, A.M. et al. Analytical determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in gases from coal conversion by Synchronous Fluorescence Spectrometry. Analytical Letters, 1995, Vol. 28, Nº 10, páginas 1883-1895.	1-7
A	CULLUM, B.M. et al. High-Temperature Fluorescence Measurements and Instrumentation for Polyaromatic Hydrocarbons (PAH): A Review. Polycyclic Aromatic Compounds, 2000, Vol. 18, páginas 25-47.	

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

25.03.2004

Examinador

G. Esteban García

Página

1/1