

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

(11) NUMERO	473.630
(22) FECHA DE PRESENTACION	23-9-1978

A1

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
836.760	26-9-1977	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G01N	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN DISPOSITIVO PARA MUESTREAR Y ANALIZAR LA CANTIDAD DE AL MENOS UN COMPONENTE SELECCIONADO DE UNA MEZCLA DE FLUIDOS"

(71) SOLICITANTE (S)

MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY (U.S.S.N. 836.760 ; File 914.120)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)

John Allen Trine y David Lloyd Braun

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.911)

jga

1 Este invento se refiere a un dispositivo mejorado para muestrear y analizar las cantidades de componentes seleccionados en mezclas de fluidos.

5 En la actualidad, la legislación exige el análisis de vapores orgánicos y otros gases y vapores en las atmósferas industriales para determinar el grado de exposición de los trabajadores a las mismas. El método recomendado por la Administración de la Seguridad y la Salud en el Trabajo (OSHA) de los EE.UU. para conseguir la vigi-  
10 lancia de la existencia de vapores orgánicos, comprende las siguientes operaciones: (1) recogida de vapores orgánicos en un adsorbente; (2) desorción de la muestra desde el adsorbente; (3) análisis de la muestra recogida por cromatografía de gas; (4) análisis cuantitativo de los  
15 vapores orgánicos recogidos.

Un método típico de recoger vapores disolventes hace uso de tubos de carbón vegetal del tipo descrito en el Boletín nº 769, "Determinación de vapores orgánicos en atmósferas industriales", editado por la Supelco, Inc.;  
20 de Bellefonte, Pennsylvania, Estados Unidos de América. Los tubos están hechos de vidrio y contienen carbón vegetal de corteza de coco como material adsorbente para los vapores orgánicos. El aire ambiente que se encuentra cerca de la zona en que respira la persona sobre la que se  
25 está ejerciendo la vigilancia es bombeado a través del tubo con carbón vegetal durante el período de muestreo. Cuando se ha recogido la muestra, se tapan los extremos del tubo con carbón y se envía la muestra a un laboratorio para su análisis.

30 La retirada de la muestra recogida desde el car-

1 -bón se consigue por desorción con disulfuro de carbono  
(CS<sub>2</sub>) o algún otro eluyente. Esto exige romper el tubo de  
vidrio, retirar el carbón y colocarlo en un vial separado,  
y cerrar el vial. Se añade entonces el eluyente (CS<sub>2</sub>) al  
5 vial cerrado, de preferencia con una jeringuilla. Después  
de agitación, se retira una parte alicuota de la muestra  
y se inyecta la misma en un aparato de cromatografía.

Esta técnica usual adolece de varias desventajas.  
Al transferir el material de recogida a un vial separado,  
10 dicho material queda expuesto al aire, y puede perderse  
o contaminarse algo del material de recogida, introducién-  
dose por tanto errores en el análisis. Además, si el dispo-  
sitivo de muestreo está hecho de vidrio, por ejemplo, un  
tubo de vidrio que debe ser roto para conseguir la transfe-  
15 rencia, existe la posibilidad de que el técnico que reali-  
za la operación se produzca daños físicos.

Una mejora de la técnica general, destinada es-  
pecíficamente a vigilar la exposición al dióxido de nitró-  
geno gaseoso, ha sido sugerida por Schnakenberg en el Tech-  
20 nical Progress Report 95, de la Oficina de Minas, Depart-  
mento de Salud y de Seguridad de la Minería del Carbón,  
Organismo perteneciente al Departamento del Interior de  
los EE.UU., de Abril de 1976, titulado "Un dispositivo per-  
sonal pasivo de muestreo para dióxido de nitrógeno". El  
25 dispositivo de muestreo comprende un tubo de material acrí-  
lico que contiene tres tamices de acero inoxidable recu-  
biertos con trietanolamina en un extremo del mismo, rete-  
nidos en él mediante un tapón de polipropileno. El extremo  
opuesto del tubo tiene una tapa similar que es retirada  
30 durante el período de muestreo. Al final del período de

1 - muestreo se añade un reactivo al tubo, se agita el dispositivo de muestreo y se lee con un espectrofotómetro la capacidad de adsorción de la solución de color rosa resultante.

5                    Aunque este dispositivo y esta técnica eliminan la operación de transferir el material de recogida a un vial separado para desorción de la muestra y análisis subsiguiente, el dispositivo no proporciona un medio conveniente para introducir y retirar el eluyente con objeto de reducir al mínimo las pérdidas por evaporación o la contaminación de la muestra.

10                    El dispositivo del presente invento supera muchas de las deficiencias asociadas con los métodos de muestreo de la técnica anterior. Hace uso de los eficaces dispositivos de muestreo descritos en las patentes norteamericanas números 3.924.219 y 3.950.980, en combinación con medios preparatorios analíticos destinados para usarse con ellos.

15                    Esta combinación permite que la recogida de la muestra en el medio de recogida y la desorción de la muestra desde él se consiguen en la misma cámara. El invento elimina la necesidad de transferir el medio de recogida a un vial separado para realizar allí la operación de desorción, reduciéndose así la contaminación de la muestra, incrementándose la precisión y mejorándose la eficacia del proceso.

20                    De acuerdo con el presente invento, se proporciona un dispositivo para muestrear y analizar la cantidad de componentes seleccionados de una mezcla de fluidos, que comprende un cuerpo que tiene miembros de pared que definen una cámara somera y que tiene un extremo abierto. Una capa de recogida está dispuesta dentro de la cámara somera para

30

1 recoger los componentes seleccionados. Al menos una capa  
porosa está soportada por los miembros de pared junto al  
extremo abierto y cubre a éste para atenuar el flujo de  
los componentes seleccionados al interior de la cámara.  
5 Está prevista una tapa no porosa destinada a aplicarse con  
los miembros de pared para cerrar la cámara después que  
se han recogido los componentes seleccionados. Están pre-  
vistos medios en la tapa no porosa o en los miembros de  
pared para introducir, en, o retirar desde, la cámara un  
10 eluyente líquido para desorber el componente seleccionado  
desde la capa de recogida.

15 Cuando se completa el período de muestreo, pue-  
den retirarse, la capa o capas porosas, atenuadoras (de-  
pendiendo de su estructura y de su posición con respecto  
a los miembros de pared), y se coloca la tapa no porosa  
o "analizadora" sobre el extremo abierto del dispositivo,  
en relación de cierre con los miembros de pared, para impe-  
dir el contacto ulterior de la capa de recogida con el  
ambiente en que se está realizando el muestreo. Se añade  
20 entonces un eluyente líquido para desorber el componente  
seleccionado desde la capa de recogida. El eluyente líqui-  
do se añade en forma conveniente y, subsiguientemente, es  
retirado a través de medios previstos en la tapa analizad-  
ora o en los miembros de pared. La parte alícuota retirada  
25 de la cámara es analizada en forma usual.

30 El dispositivo es especialmente adecuado para el  
muestreo y el análisis de vapores orgánicos en ambientes  
industriales. Comúnmente se utilizan como capa de recogi-  
da: carbón vegetal activado, alúmina, gel de sílice y di-  
versos materiales sólidos cromatográficos, y los vapores

1 orgánicos recogidos pueden ser desorbidos convenientemente  
con disulfuro de carbono u otro eluyente líquido. Sin em-  
bargo, el dispositivo puede utilizarse para muestrear y  
5 analizar cualquier componente seleccionado de una mezcla de  
fluidos que pueda ser recogida por un medio de recogida y  
desorbida subsiguientemente desde él por un eluyente líqui-  
do.

En el presente invento se han observado mejoras  
importantes en cuanto a la conveniencia y la precisión glo-  
bal de las mediciones en relación con los dispositivos de  
10 la técnica anterior, en los que era necesario transferir  
el material de recogida a un vial de vidrio antes de pro-  
ceder a la desorción mediante el eluyente.

Se facilitará la comprensión del invento haciendo  
15 referencia a los dibujos anejos en los que:

la fig. 1 es una vista en planta superior par-  
cialmente en sección de un dispositivo de muestreo ilustra-  
do, listo para su uso;

20 la fig. 2 es una vista en sección transversal  
tomada a lo largo de la línea 2-2 de la fig. 1;

la fig. 3 es una vista en sección transversal del  
dispositivo de la fig. 1 que representa una realización de  
la tapa analizadora colocada en el dispositivo;

25 la fig. 4 es una vista en sección transversal  
del dispositivo, que ilustra la adición de eluyente al  
dispositivo de la fig. 3;

la fig. 5 es una vista en sección transversal  
del dispositivo representando una segunda realización de  
la tapa analizadora;

30 la fig. 6 es una vista en sección transversal

1 que ilustra la decantación del eluyente desde el dispositivo de la fig. 5;

la fig. 7 es una vista en sección parcial del dispositivo de la fig. 6 que representa unos medios de decantación alternativos;

5 la fig. 8 es una vista en sección parcial del dispositivo que representa una tercera realización de la tapa analizadora;

la fig. 9 es una vista en sección, en detalle agrandado, de la parte central superior de la tapa analizadora del dispositivo de la fig. 8;

10 la fig. 10 es una vista en sección transversal del dispositivo que representa una cuarta realización de la tapa analizadora y una segunda realización del dispositivo de muestreo;

15 la fig. 11 es una vista en planta desde arriba, parcialmente en sección, de otra realización del dispositivo de muestreo construida de acuerdo con el presente invento;

20 la fig. 12 es una vista en sección en detalle agrandado del dispositivo de la fig. 11, tomada a lo largo de la línea 12-12;

la fig. 13 es una vista en sección en detalle agrandado de otra realización de una tapa analizadora que representa una realización adicional del invento; y

25 la fig. 14 es una vista en planta en detalle, parcialmente en sección, de la tapa analizadora de la fig. 13.

30 El dispositivo de muestreo del presente invento está destinado a utilizarse para analizar la cantidad de un

1 — componente seleccionado en una mezcla gaseosa. Está destinado a ser utilizado por un individuo o a ser colocado en posición en el ambiente en que se están muestreando los componentes seleccionados.

5                    El dispositivo se ilustra en general en las figs. 1 y 2 y está designado con el número de referencia 15. Comprende un cuerpo 16 que es en general circular en vista en planta y tiene una pestaña 17 que se extiende desde el cuerpo circular, formada con una abertura 18 que permite  
10 que el dispositivo sea asegurado en forma adecuada en una posición seleccionada. El cuerpo tiene miembros de pared que definen una cámara somera que tiene un extremo circular abierto. Los miembros de pared comprenden una pared de base 20 y paredes laterales circulares 21 sobresalientes.  
15 Las paredes laterales 21 terminan en sus bordes libres en un reborde 22 que tiene un labio exterior con una parte redondeada lisa que ofrece un cierre entre el cuerpo 16 y un anillo 25 de retención de membrana o que permite unir en relación de cierre alrededor del mismo una tapa anali-  
20 zadora de acuerdo con una de las realizaciones que de la misma se describirán en lo que sigue. Dirigidas hacia abajo desde el reborde 22 de los miembros de pared 21 y extendiéndose en torno a ellos hay paredes circulares exteriores 26 que protegen a las paredes laterales de la cámara y que están formadas con una pestaña que se extiende  
25 hacia fuera, que está dispuesta en el mismo plano que la pestaña 17. La pared de base 20 está provista de un rebajo somero 27 dispuesto centralmente, que desemboca en la cámara.

30

Dispuesta dentro de la cámara somera formada por

1 - los miembros de pared hay una capa de recogida 30 situada  
junto a la pared de base 20, un miembro atenuador perfora-  
do 31 que comprende una placa circular 32 que tiene mínus-  
culos canales 33 y que está soportada sobre la capa detec-  
5 tora por una pluralidad de postes 34. Asimismo, en torno  
al reborde 22 hay dispuesta una membrana microporosa 35  
retenida mediante el anillo 25, cuya membrana forma otra  
capa atenuadora para un fluido que está siendo muestreado.  
La gran abertura central del anillo 25 deja al descubierto  
10 una gran área de la membrana 35.

La capa de recogida 30 puede comprender cualquier  
material que absorba, adsorba, reaccione con, o recoja de  
otro modo, el componente seleccionado que está siendo  
muestreado. Un ejemplo de una capa detectora adecuada para  
15 muestrear vapores orgánicos es el carbón vegetal activado  
u otro material sorbente contenido en una matriz formada  
por politetrafluoroetileno, tal como se ha descrito en la  
solicitud de patente norteamericana nº 836763 cedida al  
cesionario de la presente solicitud.

20 Después de que el dispositivo 15 ilustrado en  
las figs. 1 y 2 ha sido expuesto durante un intervalo de  
tiempo predeterminado al fluido que está siendo muestrea-  
do en busca del componente seleccionado, el anillo de re-  
tención 25 y la capa atenuadora 35 son retirados del re-  
25 borde 22 del cuerpo 16, y se coloca la tapa analizadora  
sobre él para permitir que un eluyente sea retenido dentro  
de la cámara somera con el fin de desorber el componente  
seleccionado desde la capa de recogida. La tapa analizado-  
ra permite llevar a cabo las operaciones de muestreo y de  
30 desorción dentro del dispositivo de vigilancia. Esto evi-

1 ta la contaminación y la pérdida de precisión que pueden  
tenerse como resultado en caso de que se retire la capa de  
recogida del dispositivo de vigilancia y se coloque la mis-  
ma en un vial externo con el propósito de desorber el compo-  
5 nente seleccionado. Así, se mejora también en gran manera  
la eficacia del proceso de análisis.

En la fig. 3 se describe una realización de la  
tapa analizadora, realización que está designada en general  
con el número de referencia 40. Esta tapa comprende una pla-  
10 ca de cubierta 41 en general circular, en forma de cúpula,  
con una pestaña circundante 42 que casa con el labio de ob-  
turación del reborde 22 del cuerpo 16. La tapa analizadora  
está formada con una abertura 44 y un tapón 45 que cerrará  
con rozamiento la abertura. El tapón 45 está asegurado por  
15 una banda flexible 46 a la pestaña de la tapa, para evitar  
que se produzcan pérdidas durante el desplazamiento del  
tapón 45 desde la abertura 44.

Haciendo referencia ahora a la fig. 4, después  
de que la tapa analizadora ha sido colocada sobre el miem-  
bro de cuerpo 16, puede retirarse el tapón 45 de la fig.  
20 3 de la posición de obturación en la abertura 44, y puede  
colocarse una aguja 49 unida a una jeringuilla 50; a través  
de la abertura 44. La aguja 49 es luego dirigida a través  
del canal 33 de la placa 32 y a través de la capa colecto-  
25 ra 30, o de un orificio correspondiente en la capa colecto-  
ra 30, al interior del rebajo 27 para descargar en la cámara  
somera un eluyente líquido con el fin de desorber el  
componente seleccionado desde la capa de recogida o para  
retirar una parte alicuota de la mezcla desde ella.

30 Haciendo referencia ahora a la fig. 5, en ella se

1 ilustra una segunda realización de una tapa analizadora 55,  
que es en general similar a la tapa analizadora 40 de la  
fig. 3, que tiene una placa de cubierta 41 en forma de cú-  
pula y una pestaña en general circular 42 que cierra con  
5 el labio en el reborde 22 del miembro de cuerpo 16. La ta-  
pa 55 se diferencia de la tapa 40 de la fig. 3 por tener  
un pico de vertido posicionado junto al borde de la tapa.  
Este pico está formado por un corto miembro de pared cilín-  
10 drico 53 que define un paso cilíndrico desde el interior  
de la cubierta circular hasta una abertura circular exte-  
rior. Esta abertura está dotada de un tapón 56 que está  
unido a la cubierta 55 mediante una banda 57. El pico for-  
mado por la pared cilíndrica 53 permite que el eluyente sea  
15 decantado del cuerpo del dispositivo de muestreo como se  
ilustra en la fig. 6 al retirar el tapón 56 e inclinar el  
miembro de cuerpo para posicionar el pico en su lado infe-  
rior, permitiendo que la parte alicuota salga cayendo a un  
receptáculo tal como un tubo de ensayo 58.

20 En la fig. 7 se ilustra un accesorio 54 en forma  
de boquilla para el pico de vertido. El accesorio 54 ajusta  
por rozamiento en el pico de vertido para ampliar su longi-  
tud. La punta del accesorio 54 puede ser colocada dentro de  
la boca del receptáculo 58 de manera que no se pierda nada  
de líquido durante la decantación. El accesorio 54 es espe-  
25 cialmente útil cuando se decantan eluyentes que tienen una  
pequeña tensión superficial.

La fig. 8 ilustra una tercera realización de la  
tapa analizadora, designada en general con 60. Esta tapa es  
también similar a las tapas anteriores 40 de la fig. 3 y  
30 55 de la fig. 5; sin embargo, la abertura 44 y el tapón 45

1 han sido retirados de la parte central de la placa de cubierta 41 y la abertura está configurada para recibir y re-  
tener de manera imperdible un diafragma 61. La abertura  
modificada de la tapa analizadora 60 se representa con de-  
5 talle en la fig. 9, en la que se ilustra una abertura 62  
definida por una pestaña 63 que está provista de un resal-  
to 64 que soporta el diafragma 61. El diafragma está posi-  
cionado entre el resalto 64 y un labio opuesto 65 que re-  
tiene de manera imperdible el diafragma en posición sobre  
10 la abertura 62. El diafragma 61 está formado por una pie-  
za discoidal de material autoobturador, inerte, elástico  
y flexible, tal como caucho de silicona, que puede ser  
atravesado por una aguja para permitir que el eluyente sea  
depositado en la cámara del dispositivo analizador. Cuan-  
15 do el diafragma es atravesado y se inyecta el eluyente en  
la cámara, debe retirarse el tapón 56 del pico 53 para per-  
mitir la igualación de presiones dentro de la cámara. A  
continuación de la desorción del componente seleccionado  
desde la capa de recogida, puede ser retirado el eluyente  
20 a través del diafragma 61 con una aguja y una jeringuilla,  
o alternativamente, el eluyente puede ser decantado a tra-  
vés del pico de vertido, suponiendo que el diafragma sea  
puesto en comunicación con la atmósfera introduciendo una  
aguja para permitir el paso de un volumen de aire igual al  
25 volumen de líquido decantado.

En la fig. 10, se ilustra el dispositivo analiza-  
dor con una nueva modificación para representar una reali-  
zación alternativa. En este dispositivo, la pared de base  
20 del cuerpo 16 está formada con una abertura 68 que se  
extiende a su través en vez de tener el rebajo 27 de la  
30

1 fig. 4. Posicionada en la abertura y asentada contra unos  
resaltos formados en ella hay una membrana 69 o una delgada  
sección de polímero moldeada de una pieza con ella, que  
cierra normalmente la abertura 68. La capa 60 está forma-  
5 da con una abertura central correspondiente a la abertura  
44 y está cerrada normalmente por un tapón 45. Formada de  
manera enteriza con la tapa y posicionada en la superfi-  
cie interior de la misma, hay una estructura 73 en forma  
de aguja que está constituida por una estructura en gene-  
10 ral cilíndrica que termina en su extremo interior en un  
borde biselado para formar un extremo 74 aguzado. Después  
de que el eluyente ha sido inyectado en la cámara a través  
del orificio realizado en la tapa retirando el tapón 45,  
se vuelve a colocar el tapón y se permite que el aluyente  
15 desorba el componente seleccionado desde la capa de reco-  
gida. El eluyente es extraído luego desde el miembro de  
cuerpo aplicando contra el tapón 45 una fuerza de magnitud  
suficiente para que la placa de cubierta 41 flexione lo  
bastante para permitir que la punta 74 de la estructura 73  
20 en forma de aguja perfora la membrana 69, formando en ella  
una abertura a través de la cual puede ser extraído el elu-  
yente por la abertura 68 de la pared de base del miembro  
de cuerpo. El pico de vertido de la fig. 6 puede utilizar-  
se para facilitar la transferencia del eluyente con fines  
25 de análisis.

En la fig. 11 se ilustra una modificación del  
cuerpo 16. En esta realización, la pared lateral 21 del  
miembro de cuerpo está formada con una abertura que está  
provista de un diafragma que puede ser atravesado y auto-  
30 obturable y una estructura que es autoventilable en torno

1 al margen del diafragma cuando la presión del gas dentro  
de la cámara formada por el miembro de cuerpo y la tapa  
analizadora supera un valor de presión predeterminado. Co-  
mo se ilustra en la fig. 12, esta abertura es en general  
5 circular y está definida por una pestaña 80 que se extien-  
de dentro de la abertura en el lado interior de la pared  
lateral 21 que forma un resalto para sostener el diafrag-  
ma 81. El resalto está provisto de un nervio circular 82  
que forma el cierre con el diafragma 81. La abertura es  
10 en general circular, pero está provista de pasos 84 que  
se extienden axialmente, espaciados en torno a la perife-  
ria de la misma para formar pasos de alivio para el gas  
después de que éste ha desplazado el diafragma 81 desde su  
condición de aplicación de cierre con el nervio 82. El  
15 diafragma 81 está retenido normalmente en posición de ob-  
turación mediante un anillo tórico 85 que está posiciona-  
do dentro de la abertura y retenido contra el diafragma  
81 mediante un anillo de retención 86 posicionado en la  
abertura y retenido por labios 87 formados en el exterior  
20 de la pared lateral 21. El anillo 86 está provisto de di-  
minutas aberturas 83 que se alinean con los pasos 84 posi-  
cionados alrededor de la abertura para permitir que escape  
el gas desde el miembro de cuerpo a través de un paso 84  
y de la abertura del anillo.

25 Una abertura de autoventilación, como la repre-  
sentada en la fig. 12, puede estar prevista también en la  
tapa analizadora. Cuando está situada en la tapa, la aber-  
tura de autoventilación puede formar la única abertura de  
la misma, permitiendo así que el eluyente sea introducido  
30 a través del diafragma atravesable y que dicho eluyente

1 sea retirado a través del diafragma mediante el uso de la  
aguja y la jeringuilla. La estructura de la abertura y la  
estructura de autoventilación son similares a la estructu-  
ra descrita para la pared lateral del miembro de cuerpo  
5 16 como se ilustra en la fig. 12, y en la estructura se  
han utilizado los mismos números de referencia que se mues-  
tran en la tapa analizadora 90 de las figs. 13 y 14.

El invento puede ilustrarse adicionalmente por  
referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

10

#### EJEMPLO 1

##### Preparación analítica externa

15

Este ejemplo proporciona una base de comparación  
para ejemplos posteriores. En este ejemplo, la capa de re-  
cogida es transferida a un vial separado para preparación  
analítica.

20

Los monitores de la fig. 1 fueron moldeados por  
inyección utilizando resina de nylon DuPont Zytel 66. La  
membrana microporosa (número de referencia 35) era de  
Celgard<sup>®</sup> 2400, un polipropileno microporoso. Se prepara-  
ron obleas de carbón unidas a una matriz porosa de Teflon  
de acuerdo con los métodos descritos en la solicitud de  
patente norteamericana N° 836763, cedida al cesionario de  
esta solicitud. Las obleas tenían 3,05 cm de diámetro y  
25 0,05 cm de grueso y consistían en una mezcla de carbón ac-  
tivado, 20% de Teflon y 20% de caolín. Las obleas pesaban  
unos 200 mg cada una.

30

Se montaron doce monitores y se expusieron a  
121 ppm de tolueno. Los cuatro monitores fueron retirados  
después de tres horas y se cerraron con una tapa analizadora

13108

1 - ra como la de la fig. 3. En forma similar, otros cuatro  
 monitores fueron retirados y tapados después de cinco ho-  
 ras. Después de ocho horas, fueron retirados los últimos  
 cuatro monitores, que se dejaron destapados. Para los fi-  
 5 nes de este ejemplo, la tapa analizadora se empleó solamen-  
 te para impedir la ulterior exposición de la capa de reco-  
 gida.

Todos los monitores se analizaron 12 horas más  
 tarde retirando cada oblea de carbón del monitor e intro-  
 10 duciéndola en un vial de vidrio cerrado y desorbiendo el  
 tolueno a temperatura ambiente en 1,0 ml de disulfuro de  
 carbono (CS<sub>2</sub>) durante un mínimo de 30 minutos. Se inyectó  
 una parte alicuota (3 µl) en un cromatógrafo de gas  
 Hewlett-Packard HP-5830A. Los datos obtenidos se presentan  
 15 en lo que sigue:

Exposición a 121 ppm de tolueno, se-  
 guida por preparación analítica externa

Número de monitores	Período de exposición (hrs)	Media de tolueno recogido (µg)	Desviación normal (µg)
4	3	1489	45,3
4	5	2443	46,3
4	8	3815	89,1

25 La cantidad media de tolueno recogida por hora, para los  
 períodos de tres, cinco y ocho horas, fué de 496, 489 y  
 478, respectivamente. Estos valores son esencialmente igua-  
 les porque la mínima desviación normal es más del doble de  
 la máxima diferencia entre períodos de horas.

1

EJEMPLO 2Preparación analítica interna utilizando un dispositivo de polipropileno

5 Los monitores de la fig. 1 fueron moldeados por inyección a partir de polipropileno Profax 6523, de Hercules. Una serie de discos de carbón activado, formados por troquelado de piezas de 3,5 cm de una lámina de tela de fundición Brand Pluton, de 3M, se utilizaron como capas de recogida. El carbón tenía un área de aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/gr y los discos tenían 0,5 mm de grueso y pesaban aproximadamente 160 mg cada uno.

10

15

20

Se montaron doce monitores y se les expuso a la acción de 375 ppm de metil etil cetona (MEK). Los monitores se retiraron del ensayo después de períodos de tiempo variables y se taparon con tapas analizadoras como la ilustrada en la fig. 3. Se añadió 1 ml de disulfuro de carbono de calidad reactiva, directamente a cada monitor, a través del orificio para la jeringuilla y se volvió a colocar el tapón. Después de un período de elución estrictamente fijado a 30 minutos, se retiraron partes alícuotas (3 µl) y se las inyectó en un cromatógrafo HP-5830A para análisis. Los resultados se muestran abajo:

Exposición a 375 ppm de MEK seguida por preparación analítica interna

25

<u>Número de monitores</u>	<u>Periodo de exposición (hrs)</u>	<u>Microgramos de MEK recogidos como media</u>
3	1,0	528
3	2,0	934
3	3,0	1551
3	4,0	2118

30

13108

1 El incremento en microgramos de la metil etil cetona recogida está relacionado directamente, según se ha encontrado, con los períodos de tiempo de exposición incrementales.

5 En este ejemplo, el período de elución se fijó en 30 minutos para impedir la variabilidad debida a la permeación del  $CS_2$  en el polipropileno. Tal permeación podría dar lugar a errores. No obstante, el polipropileno y otros materiales que permiten la permeación del eluyente son útiles, en tanto el período de tiempo de permeación sea fijo y se tenga en cuenta la velocidad de permeación.

10

### EJEMPLO 3

#### Preparación analítica interna con alta precisión

15 Se prepararon monitores como el de la fig. 1, al igual que en el Ejemplo 1 y se colocaron tapas analizadoras, como la representada en la fig. 3, sobre ellos después del período de exposición. Se empleó grasa de grifos con silicona para unir en relación de cierre la pestaña 42 de la tapa analizadora de la fig. 3 al reborde 22 del cuerpo 16. Se utilizó una película de grasa de unos 0,0025 cm de grueso.

20

25 Ocho monitores fueron expuestos a aproximadamente 100 ppm de tolueno durante cuatro horas, y luego fueron tapados. Se inyectó un ml de  $CS_2$  directamente en el monitor a través del orificio para la jeringuilla y se volvió a colocar el tapón. Se inclinó varias veces suavemente el monitor en un ángulo de no más de  $5^\circ$  respecto a la horizontal, para favorecer el mezclado del eluyente y la mues-

30

1 tra. Se analizó el eluyente como se ha descrito en el  
Ejemplo 2. Los resultados son los siguientes:

Exposición a 100 ppm de tolueno, seguida  
por preparación analítica interna

5

<u>Monitor</u>	<u>Tolueno recogido (ug)</u>	Media = 1655
		Desv. normal (D.S.)
		= 42,96
1	1723	
2	1659	
3	1674	
10 4	1663	
5	1647	
6	1660	
7	1650	
8	1567	

15

La desviación normal es superior a la mejor des-  
viación encontrada en el Ejemplo 1, cuando se utilizó pre-  
paración analítica externa.

EJEMPLO 4

20

Comparación directa de preparaciones  
analíticas interna y externa

25

Doce monitores como el descrito en el Ejemplo 3  
fueron expuestos a metil etil cetona (MEK), a aproximada-  
mente 185 ppm, durante 7,5 horas. Después de la exposición,  
se analizaron seis monitores retirando la oblea de carbón  
y transfiriéndola a un vial separado, como en el Ejemplo  
1, y se analizaron seis monitores con la técnica de pre-  
paración analítica interna como en el Ejemplo 3. Los resul-  
tados fueron los siguientes:

30

13108

	<u>Preparación externa</u> <u>Microgramos de MEK</u>	<u>Preparación interna</u> <u>Microgramos de MEK</u>
1	1 - 3529,9	1 - 3503,4
	2 - 3567,3	2 - 3524,3
5	3 - 3693,1	3 - 3511,8
	4 - 3593,4	4 - 3467,4
	5 - 3650,5	5 - 3613,6
	6 - 3553,2	6 - 3609,9
10	Media = 3597,9	Media = 3538,4
	D.S. = 62,3	D.S. = 59,9
	Margen = 162,2	Margen = 146,2

15 Estos datos indican que la técnica de preparación analítica interna da como resultado un valor medio esencialmente equivalente y una desviación normal ligeramente superior, así como un margen inferior.

20 Tres de los monitores en los que se utilizó preparación analítica interna fueron analizados nuevamente después de varias horas. El número medio de microgramos encontrado estaba dentro del margen del 4,0% de los valores originales.

#### EJEMPLO 5

#### 25 Preparación analítica interna

Se construyeron monitores de vapores orgánicos como los representados en las figs. 1 y 3. El miembro atenuador perforado 31, el cuerpo 16 y la tapa analizadora 40 estaban moldeados por inyección en resina de nylon Zytel<sup>®</sup> 66, de DuPont.

1                    Se consiguió una unión en relación de cierre en  
entre el reborde 22 del cuerpo 16 y el anillo de retención  
25, y entre el reborde 22 y la pestaña 42 de la tapa ana-  
lizadora frotando una capa de menos de 0,0025 cm de espe-  
5                    sor de grasa para alto vacío de la Dow Corning sobre las  
partes, antes de unir estas entre sí.

                  La membrana microporosa<sup>35</sup> era de Celgard<sup>®</sup> 2400,  
una lámina de polipropileno microporoso de 0,0025 cm de  
grueso. La membrana fué mantenida en posición comprimiéndo  
10                    la entre el anillo retenedor 25 y el reborde 22 del cuer-  
po; se tuvo un cuidado especial en evitar pliegues en la  
cara expuesta del Celgard<sup>®</sup>.

                  La capa de recogida era un lecho de carbón acti-  
vado suspendido en una matriz de politetrafluoroetileno,  
15                    tal como se describe en la solicitud de patente norteameri-  
cana nº 836763. Cada sustrato contenía  $210 \pm 20$  mg de car-  
bón activado y tenía unos 0,04 cm de grueso y 3,05 cm de  
diámetro. Una serie de monitores de vapores orgánicos como  
los antes descritos fueron expuestos a diferentes vapores  
20                    orgánicos. Después de exposición, los vapores recogidos fue-  
ron desorbidos desde la capa de recogida con 1,0 ml de  
CS<sub>2</sub>, y se analizó una parte alícuota como en el Ejemplo 2.  
Los resultados se tabulan en lo que sigue.

25

30

13108

1

Exposiciones de una variedad de vapores orgánicos seguida por preparación analítica interna

<u>Vapor</u>	<u>Concentración aproximada</u>	<u>Ug/hr + D.S.</u>
Metil /etil cetona	125 ppm	415 ± 11,8
5 Tolueno	100 ppm	343 ± 8,51
Clorobenceno	75 ppm	267 ± 6,66
Tricloroetileno	100 ppm	575 ± 14,3
Etilbenceno	100 ppm	395 ± 5,14
10 Ciclohexeno	350 ppm	1226 ± 37,7

10

Este ejemplo demuestra los resultados sumamente precisos que se obtienen utilizando la preparación analítica interna. Las desviaciones normales (D.S.) están en el margen de desde 1,5% a 3,0% de la media. La mejor precisión obtenida con la preparación analítica externa en el Ejemplo 1 fue de 46,3 o 1,9% de la media.

15

EJEMPLO 6

Opción de decantación

20

Se fabricaron tapas analizadoras como la representada en la fig. 5 utilizando nylon Zytel 66 de DuPont. Para ensayar el pico de vertido para decantación, se fabricaron monitores utilizando el dispositivo de la fig. 1 y las tapas analizadoras de la fig. 5. Se añadió un ml. de eluyente de CS<sub>2</sub> al monitor a través del orificio para la jeringuilla. Durante el período de elución de 30 minutos, se dejaron en su sitio los tapones del orificio para la jeringuilla y del pico de vertido para decantación. Después del tiempo de elución, se abrió el pico de vertido y se abrió el orificio para la jeringuilla, para permitir

25

30

1 - la ventilación. La boca de un vial de vidrio de 1,0 ml  
fué colocada sobre el pico de vertido y se invirtió el mo-  
nitor para recoger el líquido libre. Se recogieron aproxi-  
madamente 0,52 ml, reteniéndose el eluyente restante en  
5 la capa de recogida (lámina compuesta de politetrafluoro-  
etileno - carbón vegetal activado, como se describió en  
el Ejemplo 1).

Los 0,52 ml recogidos constituyeron una muestra  
para uso en un muestreador automático HP 7671A. Se llegó  
10 a la conclusión de que la preparación interna de la mues-  
tra, combinada con la capacidad de decantación, permite a  
un individuo analizar automáticamente el eluyente sin ne-  
cesidad de manipular la capa de recogida ni utilizar la  
jeringuilla para transferir el eluyente desde el monitor  
15 después de elución. Se reduce por tanto al mínimo la con-  
taminación de la muestra. Además, se proporciona la posi-  
bilidad de almacenar durante largo tiempo la muestra.

#### EJEMPLO 7

##### 20 Tapa analizadora con diafragma unido

El objeto de este ejemplo es mostrar que los  
diafragmas unidos pueden proporcionar acceso a la muestra  
contenida en el monitor. En los Ejemplos 1 a 6, este acce-  
so se lograba abriendo el orificio para la jeringuilla.

25 Se fabricaron cinco monitores como el de la fig.  
5, con excepción de que, en cada uno de ellos, se taladró  
un orificio de 2 mm en cada tapa, a lo largo del orificio  
para la jeringuilla, para obtener un monitor funcionalmen-  
te equivalente al de la fig. 7. Luego, se unió un diafrag-  
ma de caucho de silicona (Supelco Cat. nº 02-0448) a la  
30

1 - tapa, sobre el orificio.

5 Similarmente, en los otros cinco monitores se utilizaron diafragmas con superficie de Teflon (Supelco Cat. nº 02-0459). Se emplearon como controles tres monitores sin diafragma.

10 En cada monitor se inyectaron aproximadamente 7500 microgramos de tricloroetileno. Después de 12 horas, los monitores se analizaron de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 2. Los resultados fueron los siguientes:

Exposición a 7500 microgramos de tricloroetileno seguida por preparación analítica interna

Grupo	Monitor	Tipo de muestra	Microgramos de tricloroetileno	Media, D.S.
15	A 1	Control	7875	7714, 162
	2	Control	7716	
	3	Control	7551	
20	B 4	Silicona	8451	7483, 608
	5	Silicona	6966	
	6	Silicona	6998	
	7	Silicona	7359	
25	8	Silicona	7641	7497, 290
	C 9	Silicona/Teflon	7114	
	10	Silicona/Teflon	7379	
30	11	Silicona/Teflon	7658	
	12	Silicona/Teflon	7452	
	13	Silicona/Teflon	7882	

30 En estos resultados, la máxima diferencia entre medias es la diferencia del 3,0% entre el Grupo A y el

1 Grupo B, que se encuentra dentro de límites aceptables.  
Por tanto, se llegó a la conclusión de que los diafragmas  
proporcionan un medio útil de acceso a la muestra.

5 EJEMPLO 8

Diafragma autoventilable

Se fabricó la disposición de diafragma autoventilable de las figs. 13 y 14 a partir de una barra de aluminio mecanizada taladrando una cavidad en la barra. Se  
10 emplearon un diafragma Hewlett-Packard (con 11 mm de diámetro y 2,5 mm de grueso) y un anillo compresible con  
0,7937 cm de diámetro interior y 0,1587 cm de grueso en  
forma de anillo tórico de caucho. El conjunto de diafragma autoventilable cerraba el extremo abierto de la cavidad  
15 de aluminio. El anillo 86 retenido de manera imperdible podría ser ajustado para variar la magnitud de la compresión en el anillo compresible y en el diafragma.

El diafragma autoventilable debe conservar el  
cierre cuando la presión dentro de la cámara cae por debajo de la presión ambiente o es igual a ella. Los aumentos  
20 de presión dentro de la cámara deben ir acompañados por una ventilación controlada, con el fin de igualar la presión.

Para ensayar el comportamiento del diafragma, se  
25 aplicaron vacío y una presión positiva, alternativamente, a la cámara insertando la aguja (1,5 cm x 0,2 mm) de una jeringuilla de vidrio rectificado de 10 cc, TOMAC, a través del diafragma. Todos los ensayos se iniciaron en la marca de 6,0 cc de la jeringuilla. El ensayo de vacío consistió en la retracción del émbolo hasta la posición de  
30

1 10,0 cc, seguida por la liberación del émbolo y su recuperación a una posición de equilibrio igual a la marca de  
6,0 cc o mayor. Posiciones superiores a la de 6,0 cc indicaban la magnitud de la fuga. Las lecturas que se dan en  
5 la siguiente tabla bajo el epígrafe "Ensayo de vacío" indican las lecturas de la jeringuilla. Así, el ensayo número 1 muestra una fuga de  $0,3 \text{ cm}^3$  ( $6,3 - 6,0 = 0,3$ ).

Para demostrar la característica de ventilación del diafragma, se forzó el émbolo desde la posición de  
10 los 6,0 cc hasta la posición de 0,0 cc y se le retuvo en ella durante un período de tiempo medido (tiempo de relajación), después del cual se permitió que el émbolo se moviese hacia fuera, desde la posición de 0,0 cc. El aire no ventilado era indicado por la posición resultante de la  
15 jeringuilla. La columna encabezada como "Ensayo de ventilación" indica la cantidad de gas no ventilado. Así, el ensayo número 4 muestra  $1,2 \text{ cm}^3$  de fluido no ventilado.

Se realizaron ajustes axiales del anillo 86 con el fin de estudiar el efecto de la compresión o de la relajación del diafragma y del anillo compresible. Se empleó  
20 un micrómetro para medir el desplazamiento respecto de un cero arbitrario. El ajuste del cero arbitrario es un punto situado justamente más allá del punto de contacto inicial. El punto de partida para desplazamiento está designado con  
25 0,000 y los desplazamientos positivos (+) indican compresión y los desplazamientos negativos (-) son indicativos de una relajación de la fuerza de compresión.

1 Ensayo de comportamiento del diafragma autoventilable

	<u>Ensayo</u>	<u>Desplazamien- to (cms)</u>	<u>Ensayo de vacío (cm<sup>3</sup>)</u>	<u>Ensayo de ventila- ción (cm<sup>3</sup>)</u>	<u>Tiempo de relajación (segs)</u>
5	1	+ 0,015	6,3		
	2	+ 0,015	6,2		
	3	+ 0,015	6,2		
	4	+ 0,015	6,3	1,2	5
	5	+ 0,010	6,2	0,5	5
10	6	+ 0,010	6,2	0,3	5
	7	+ 0,005	6,1	0,0	5
	8	+ 0,005	6,1	0,0	5
	9	- 0,000	6,1	0,0	5
	10	- 0,000	6,1	0,0	5
15	11	- 0,005	6,2	0,0	3
	12	- 0,005	6,3	0,0	2
	13	- 0,010	6,7	0,0	1

20 Los resultados del ensayo de vacío menores que o iguales a 6,3 cm<sup>3</sup> fueron considerados como indicadores de un cierre adecuado, porque las fugas alrededor del vidrio rectificado de la jeringuilla dan como resultado lecturas de unos 6,1 cm<sup>3</sup>. Por tanto, una lectura de 6,1 cm<sup>3</sup> indica un cierre completo.

25 Una ventilación completa queda demostrada por una lectura de 0,0 en el ensayo de ventilación, la cual indica que no se produjo movimiento hacia fuera del émbolo después del período de tiempo indicado. En el ensayo nº 4, la lectura de 1,2 para el Ensayo de Ventilación quiere decir que, después de 5 segundos, quedaban sin ventilar 1,2

1 cm<sup>3</sup> de los 6,0 cm<sup>3</sup> originales.

5 Los ensayos 5 a 12 mostraron el margen de comportamiento adecuado, ilustrando los ensayos 7 a 10 un comportamiento superior, en el que la ventilación y el cierre resultan completos.

#### EJEMPLO 9

10 En el Ejemplo 5, la mejor precisión obtenida fue de, aproximadamente, un 1,5% de la media. Reduciendo la holgura entre el reborde 22 y el área de obturación 42 de la tapa 40 de la fig. 3 a un ajuste con interferencia suave, se eliminó la necesidad de emplear la grasa para alto vacío del Ejemplo 5, y se observó una precisión superior a la obtenida en el Ejemplo 5.

15 Se fabricaron los monitores de las figs. 1 y 3 como en el Ejemplo 5, excepto en que se eliminó la grasa para alto vacío. Se proporcionó el cierre reduciendo la holgura en el área de cierre de la tapa con el cuerpo. Cuatro monitores fueron expuestos a vapor de benceno, a 20 4,22 ppm, durante 6 horas y 2 minutos. Al mismo tiempo, se tomaron tres muestras utilizando tubos de carbón del tipo descrito en el Boletín 769, "Determinación de vapores orgánicos en la atmósfera industrial", de la Supelco, Inc., de Bellefonte, Pensilvania, EE.UU. Los resultados fueron 25 los siguientes:

	<u>Muestras de tubo de carbón con preparación externa (µg de benceno)</u>	<u>Monitores de las figs. 1-3 con preparación interna (µg de benceno)</u>
1	13,3	197,0
	13,3	195,0
5	14,4	194,0
		192,0
	<hr/> Media = 13,67	<hr/> Media = 194,5
	°D.S. = 0,64	D.S. = 2,08

10

La desviación normal relativa de los monitores del presente invento es del 1,06% de la media en comparación con el 4,68% para los tubos de carbón. Esto demuestra la superior precisión de la preparación analítica interna.

15

20

25

30

13108

## - REIVINDICACIONES -

1  
5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un dispositivo para muestrear y analizar la cantidad de al menos un componente seleccionado de una mezcla de fluidos, que comprende un cuerpo que tiene miembros de pared que definen una cámara que tiene un extremo abierto, una capa de recogida dispuesta dentro de dicha cámara para recoger dicho componente seleccionado, al me-  
15 nos una capa atenuadora porosa soportada en dicha cámara junto a dicho extremo abierto y que cubre dicho extremo abierto, caracterizado porque tiene una tapa no porosa destinada a encontrarse en aplicación con dichos miembros de pared para cerrar dicha cámara en dicho extremo abierto,  
20 y medios, en uno de entre dicha tapa no porosa y dichos miembros de pared, para introducir y retirar un eluyente líquido desde dicha cámara para desorber dicho componente seleccionado desde dicha capa de detección, para análisis.

25 2ª.- El dispositivo de la reivindicación 1ª, en el que dichos miembros de pared incluyen una pared de base opuesta a dicho extremo abierto y paredes laterales erectas, caracterizándose dicha pared de base por un somero rebajo dispuesto centralmente en ella.

30 3ª.- El dispositivo de la reivindicación 1ª, en el que dicha capa atenuadora porosa comprende una placa que

1 tiene canales a su través y medios que separan dicha placa de dicha capa de detección.

4ª.- El dispositivo de la reivindicación 2ª, en el que dicha tapa no porosa comprende una placa de cubierta con una abertura y un tapón retirable para introducir y retirar un eluyente líquido en y desde dicha cámara.

5 5ª.- El dispositivo de la reivindicación 4ª, en el que dicha abertura se alinea con un rebajo en dicha pared de base.

10 6ª.- El dispositivo de la reivindicación 4ª, en el que dicha tapa no porosa contiene un pico de vertido y un tapón retirable.

15 7ª.- El dispositivo de la reivindicación 1ª, en el que dicha tapa no porosa comprende una placa de cubierta que tiene un diafragma autoobturable en ella para ser atravesado por una aguja para introducir un eluyente líquido en dicha cámara, y medios de ventilación para aliviar la presión existente dentro de dicha cámara.

20 8ª.- El dispositivo de la reivindicación 7ª, en el que dichos medios de ventilación comprenden una estructura de válvula que incluye un diafragma retenido elásticamente sobre una abertura en dicha tapa, siendo movable dicho diafragma a una posición abierta cuando la presión dentro de dicha cámara alcanza un valor predeterminado, permitiendo el escape de gas a través de pasos posicionados alrededor de la periferia de dicho diafragma.

25 9ª.- El dispositivo de la reivindicación 7ª, en el que dichos medios de ventilación comprenden una estructura de válvula que incluye un diafragma retenido elásticamente, mediante un anillo de elastómero, sobre una abertu-

30

1 tura anular en dicha tapa, siendo movable dicho diafragma  
a una posición abierta cuando la presión dentro de dicha  
cámara alcanza un valor predeterminado, permitiendo el  
escape de gas a través de pasos posicionados alrededor de  
5 la periferia de dicho diafragma y que se extienden axial-  
mente con relación a dicha abertura.

10 10<sup>a</sup>.- El dispositivo de la reivindicación  
2<sup>a</sup>, en el que dichas paredes laterales tienen un diafrag-  
ma autoobturable en ellas para ser atravesado por una agu-  
ja para introducir un eluyente líquido en dicha cámara,  
teniendo dicha cámara medios de ventilación para aliviar  
la presión dentro de dicha cámara.

15 11<sup>a</sup>.- El dispositivo de la reivindicación  
4<sup>a</sup>, en el que dichos miembros de pared lateral incluyen  
una pared de base opuesta a dicho extremo abierto, tenien-  
do dicha pared de base una abertura a su través que está  
cerrada por una delgada membrana permeable, y en el que  
dicha placa de cubierta tiene una estructura hueca, en ge-  
neral cilíndrica, enteriza con ella y que comunica con di-  
20 cha abertura en dicha placa de cubierta, terminando dicha  
estructura a modo de aguja en su extremo alejado con una  
parte aguzada dispuesta en relación alineada con dicha  
abertura de la pared de base, para perforar dicha membrana  
al flexionarse dicha placa de cubierta.

25 12<sup>a</sup>.- Un dispositivo para muestrear y anali-  
zar la cantidad de al menos un componente seleccionado de  
una mezcla de fluidos.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede, representado en los dibujos que se acompañan y  
con los fines que se han especificado.

1

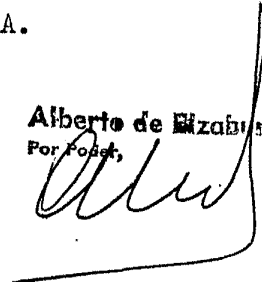
Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 07.MAY 1979

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Postal



10

15

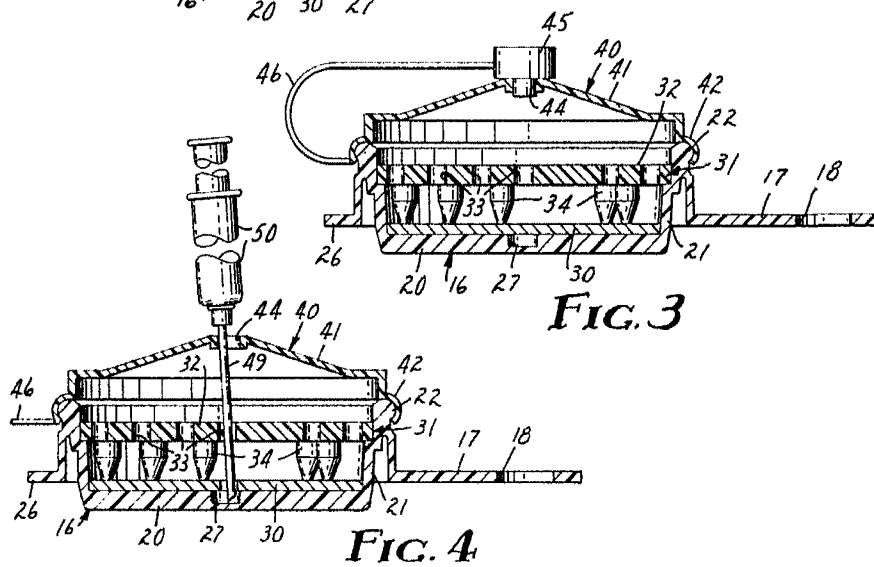
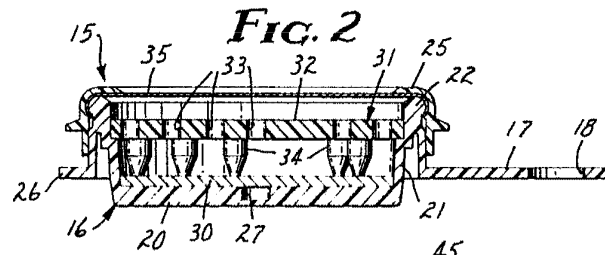
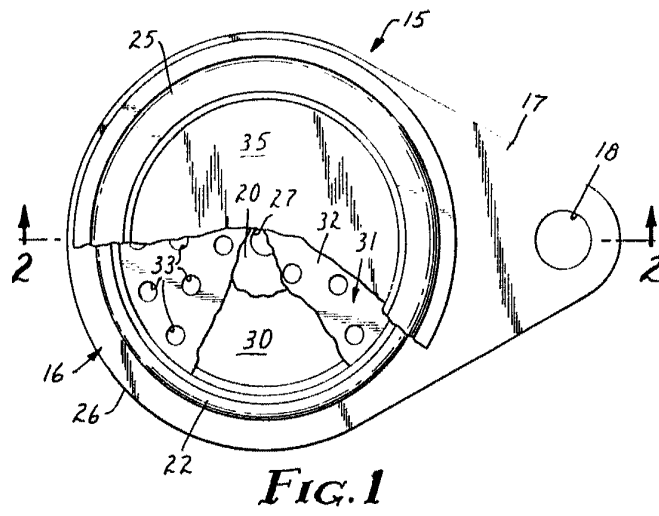
20

25

30

03059

JL/.



Albergo & Co.  
or Patent

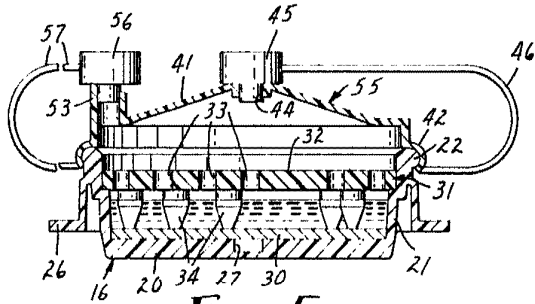


FIG. 5

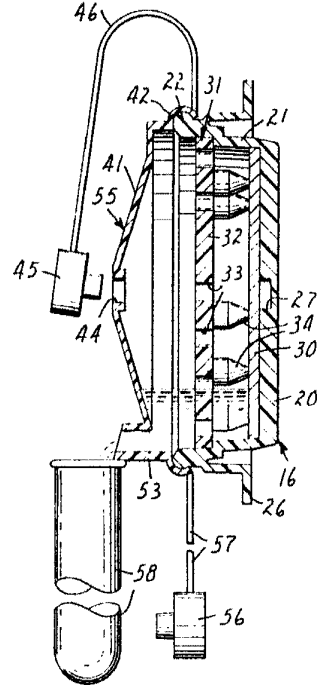


FIG. 6

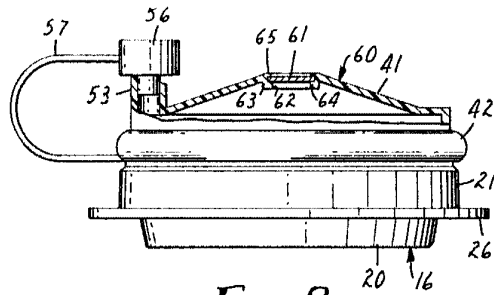


FIG. 8

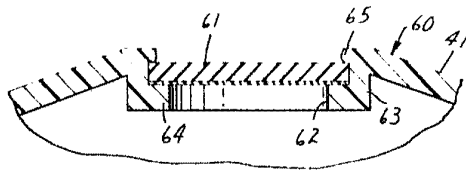


FIG. 9

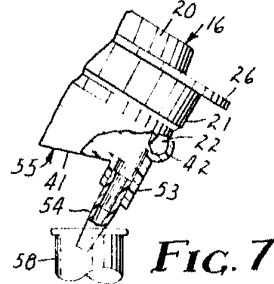


FIG. 7

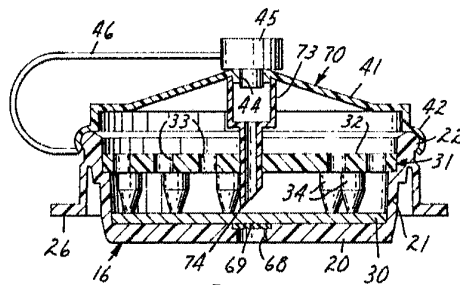


FIG. 10

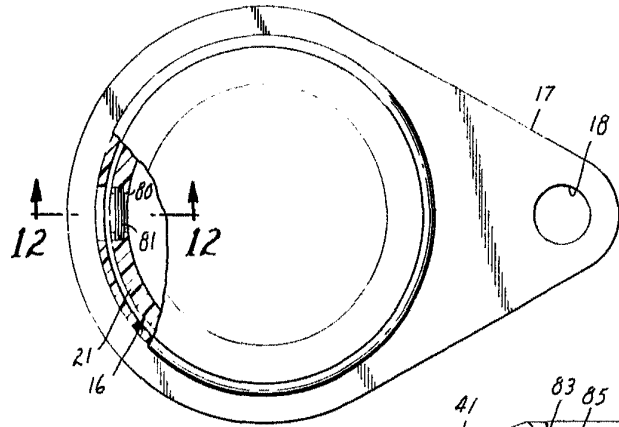


FIG. 11

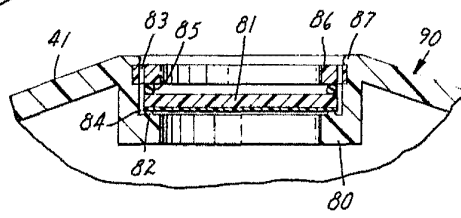


FIG. 13

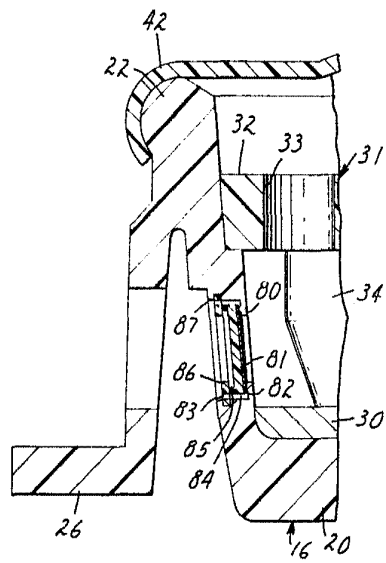


FIG. 12

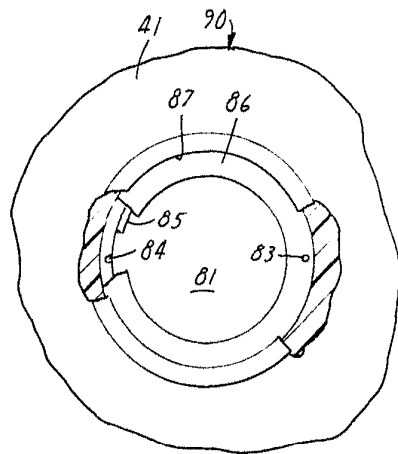


FIG. 14,