



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ N.º de publicación: **ES 2 079 993**

⑫ Número de solicitud: 9201729

⑤① Int. Cl.⁶: G01N 30/00

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫② Fecha de presentación: **10.07.92**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.96**

⑫③ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.01.96

⑦① Solicitante/s: **Universidad de Salamanca
Patio de Escuelas Menores n.º 1
37007 Salamanca, ES**

⑦② Inventor/es: **Salvador Palacio, Francisco y
Merchán Moreno, M. Dolores**

⑦④ Agente: **Gómez-Acebo Pombo, J. Miguel**

⑤④ Título: **Procedimiento y aparato de desorción térmica programada.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento y aparato de desorción térmica programada, que comprende el calentamiento de la muestra a desorber en una cámara de desorción (4) y el arrastre de la sustancia desorbida, mediante un líquido, hasta una zona de análisis. En la cámara de desorción se mantiene una presión elevada, con objeto de que el líquido de arrastre permanezca en todo momento en fase líquida para disolver la sustancia desorbida.

El procedimiento se lleva a cabo mediante un aparato que incluye una bomba de alta presión (2), un horno de calentamiento (5) en el que se aloja la cámara de desorción (4), un baño termostático (9) para el enfriamiento parcial del líquido de arrastre y un estrechamiento o reducción de sección (10) para conseguir presiones elevadas, situado por delante del detector (11) donde se efectúa el análisis.

ES 2 079 993 A1

DESCRIPCION

Procedimiento y aparato de desorción térmica programada.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la desorción térmica programada y a un aparato de constitución sencilla y fácil montaje, que permite llevar a cabo dicho procedimiento.

La desorción termoprogramada (TPD) es una técnica de análisis extensamente utilizada en la que las moléculas de gas adsorbidas sobre una superficie sólida, son arrancadas por calentamiento térmico. Desde sus inicios en los años 1940 sólo se ha aplicado a la desorción de gases. En 1990 la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) la recoge como una técnica experimental para la caracterización de superficies (Pure and Applied Chemistry vol 62, N° 12 pp 2297-2322, 1990) y también, sólo hace referencia a la desorción de gases. La presente invención puede considerarse como el primer equipo descrito que permite los análisis de TPD en disolución, con lo que se abre la posibilidad de extender esta técnica a un gran número de estudios.

Estado de la técnica

En un experimento típico de desorción termoprogramada, una pequeña cantidad de un sólido con un gas adsorbido es introducido en un reactor, colocado en un horno. El reactor es calentado, siguiendo generalmente, un aumento lineal de la temperatura con el tiempo, mediante un programador. Con el aumento de la temperatura el gas adsorbido se desorbe. Un gas inerte, generalmente helio, fluye a través del reactor arrastrando las moléculas del gas desorbidas hasta un detector. Otras veces estas moléculas son arrastradas por vacío.

Un pequeño termopar insertado en el reactor, mide la temperatura y el detector conectado a la corriente del gas portador, analiza la concentración del gas desorbido. La respuesta del detector es proporcional a la velocidad de desorción. Esta velocidad crece con la temperatura, pasa por un valor máximo, y vuelve a cero cuando la superficie queda totalmente vacía.

El espectro de desorción (termograma) es el registro de la concentración del gas desorbido como una función de la temperatura. Normalmente el espectro puede presentar más de un máximo (pico).

El número de picos, su forma y posición, así como el área que encierra el termograma, contienen numerosa información acerca del gas, de la superficie, y de la interacción entre ambos.

Los inicios del método de termodesorción, fueron los años 30 cuando URBACH en sus experimentos sobre luminiscencia observaba la velocidad de escape de electrones de un material calentado de forma continua. Sin embargo, la aplicación de esta idea al estudio de la interacción entre gases y sólidos tiene lugar algo más tarde.

Los primeros trabajos que se refieren a desorción propiamente dicha, fueron realizados por APKER en sus estudios publicados en 1948 sobre métodos existentes para medir bajas presiones. En ellos, se describe la dificultad de utilizar manómetros de ionización como consecuencia de

la contaminación de la superficie del filamento por la absorción de gases, comprobando no obstante que cuando éste era sometido a un calentamiento brusco, flash, tenía lugar un aumento repentino de la presión debido a la desorción de dichos gases.

En 1953 HAGSTRUM, en los laboratorios Bell Telephone, (Murray, New Jersey), diseña y construye varios aparatos para el estudio de arranque de electrones de superficies metálicas por bombardeo con iones positivos. En estos experimentos, se pone de manifiesto la importancia de trabajar con superficies atómicamente limpias. Un índice de esta contaminación venía dado por el incremento de presión que tenía lugar cuando dichas superficies eran calentadas rápidamente a altas temperaturas 1750 K(Mo) ó 2200 K (W). Además, observó también que este incremento no era uniforme con la temperatura, sino que podía presentar valores máximos.

La comprobación de la dependencia de la velocidad de desorción del gas con la temperatura, fue realizada en los mismos laboratorios. El experimento lo llevó a cabo en un sistema de vacío en el que un filamento auxiliar de W ó Mo era calentado con una corriente continua. El diseño de un circuito electrónico le permitía registrar el incremento de presión frente a la temperatura en la pantalla de un osciloscopio. Se consigue de este modo el primer termograma de desorción, es decir, la representación de una variable relacionada con la cantidad desorbida frente a la temperatura.

A partir de esta fecha, la flash desorción se empieza a desarrollar ampliamente, realizando calentamientos que oscilaban entre los 10 y 1200 K/s. En general, los equipos utilizados y la forma de proceder, eran muy similares. El sólido bajo investigación estaba inmerso en un gas conectado a un sistema de vacío, en el que existía un dispositivo capaz de producir un calentamiento rápido. La cantidad de gas desorbido desde la muestra, durante el proceso de calentamiento, podía determinarse por el aumento de presión en el sistema, generalmente por medio de un manómetro de ionización⁴⁻⁷. El equipo quedaba nuevamente listo para otro experimento de desorción, cuando durante el proceso de enfriamiento del filamento, posterior al flash, se hacía pasar una corriente de gas que se adsorbía sobre su superficie.

Con equipos de flash desorción como el descrito anteriormente, se han realizado múltiples trabajos: los primeros, se centraron en el estudio de los estados de absorción de gases diatómicos sobre W, a la vez que se iba desarrollando la teoría necesaria para la evaluación cuantitativa de los experimentos. Posteriormente, dichos experimentos abarcaron fenómenos de interacción e intercambio entre gases adsorbidos sobre una superficie. Hacia 1963, la técnica de flash desorción estaba ya bastante perfeccionada. Entre los muchos trabajos revisados podríamos destacar el realizado por AMENOMIYA y CVETANOVIC, sobre el estudio de la interacción de etileno con la superficie de alúmina. El aparato estaba equipado con un controlador que permitía varias velocidades de calentamiento lineal, Y de un termistor tipo conductividad térmica, para detectar el etileno desorbido y arrastrado por una corriente

de helio. Debido a que se trataba de una superficie no metálica, las velocidades de calentamiento eran mucho mas pequeñas, estando comprendidas entre 0,5 y 40 K/min. La velocidad de desorción registrada, aumentaba con la temperatura, para posteriormente comenzar a decrecer como consecuencia del agotamiento del gas adsorbido, con lo que el pico quedaba dibujado. Simultáneamente, la temperatura del sistema era recogida por otro registrador conectado al termopar.

Desde el punto de vista experimental, la necesidad de determinar presiones parciales en la fase gaseosa del sistema, estimuló el empleo de varios tipos de espectrómetros de masas, encontrando una clara aplicación de este tipo de detectores en el estudio de reacciones de intercambio isotópico sobre superficies, así como, para el estudio de fenómenos de descomposición de sustancias absorbidas sobre superficies.

Otra contribución destacada en el campo de la termodesorción, es la de CZANDERNA consistente en seguir el proceso de desorción por pesada directa, mediante el empleo de una microbalanza. De este modo, se hace posible la obtención de una medida mas directa así como el poder trabajar a altas presiones. En esta misma línea se encuentran los estudios de FARNETH acerca del mecanismo de oxidación de alcoholes sobre MoO_3 , en el que el proceso de desorción era seguido simultáneamente mediante una balanza y un espectrómetro de masas.

Más recientemente, la técnica de desorción por temperatura programada, encontró una aplicación importante en el estudio de los procesos catalíticos. Por supuesto, fueron necesarias algunas modificaciones con respecto a los equipos comentados anteriormente y al modo de proceder, debido principalmente, a la estructura porosa de los materiales catalíticos, en contraposición con la superficie relativamente uniforme de los materiales metálicos utilizados hasta entonces.

En los primeros trabajos destacan los de CVETANOVIC Y AMENOMIYA.

En el primero de ellos, se recogen las modificaciones necesarias de un equipo de flash-desorción. Se utilizó un horno para aumentar la temperatura del catalizador y un gas inerte, helio, que arrastraba la muestra desorbida, la cual era analizada en un cromatógrafo. Las velocidades de calentamiento se hicieron mucho mas lentas entre 10 y 30 K/min con lo que el sistema se mantenía próximo al equilibrio de adsorción-desorción.

Una vez modificado el equipo, en los restantes trabajos estos autores abordan el estudio de diferentes sistemas catalíticos: buteno-alúmina³², propileno-alúmina³³, etileno-alúmina³⁵.

Posteriormente, se han ido introduciendo ligeras modificaciones, principalmente en la forma de realizar la detección de la especie desorbida. Tal es el caso del equipo diseñado y puesto a punto por MENON, en el cual se utiliza un cromatógrafo como detector en el estudio del sistema n-pentano sobre $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$, al igual que ANDERSON en su trabajo de termodesorción de hidrógeno desde los catalizadores Pt y Au. Otro tipo de detección, lo hemos encontrado en el trabajo de TOPSOE en el que se estudia la de-

sorción de amoníaco y piridina desde zeolitas, ambos utilizan la espectroscopía de infrarrojos como técnica de identificación. Las velocidades de calentamiento oscilaban entre 5 y 40 K/min.

Una modificación mas sofisticada la realización los investigadores LATZEL y KAES, construyendo un aparato en el que la muestra desorbida era arrastrada por vacío, y que podía funcionar de una manera automática. Tanto el horno como el tipo de calentamiento estaban regulados por un ordenador, el cual también controlaba el espectrómetro de masas utilizado como detector, a la vez que recogía y almacenaba todos los datos tales como m/e, intensidades, tiempo, temperatura, etc.

Al comienzo de la década de los ochenta, los equipos experimentales están ya bastante perfeccionados, por lo que desde entonces existen muy pocas modificaciones, y los trabajos de termodesorción describen fundamentalmente los resultados obtenidos o consideraciones teóricas acerca de esta técnica. Un esquema típico de un aparato de esta época aparece recogido en el trabajo de FALCONER.

Antes de concluir, dos aspectos merecen ser comentados: uno, la evolución de la velocidad de calentamiento, y otro, el aumento en la complejidad de las superficies a estudiar.

En los comienzos, flash-desorción, los calentamientos eran muy bruscos y poco controlados, oscilando entre 10 y 1200 K/s⁴⁰. Esta velocidad fue disminuyendo a medida que los equipos se perfeccionaban. Por ejemplo, RIGBY trabajó con velocidades de calentamiento entre 5 y 32 K/s, y años después AMENOMIYA y CVETANOVIC lograron trabajar con velocidades de 0,5 a 40 K/min. Esta disminución llevó consigo la modificación de la técnica de detección de la temperatura ya que la sensibilidad proporcionada por los termopares, resultaba insuficiente, así como la resolución del problema de los gradientes de temperatura que se establecían en el absorbente.

Cabe destacar también la introducción de programas de calentamiento no lineales, tales como aquellos en los que la temperatura y el tiempo varían recíprocamente (calentamiento hiperbólico). El calentamiento hiperbólico supone una mayor complejidad desde el punto de vista experimental sin embargo introduce la posibilidad de una mejor resolución del termograma, así como, una mayor simplificación en el tratamiento de las ecuaciones.

En 1962 REDHEAD publica un trabajo en el que recoge los aspectos teóricos de la determinación de la energía de activación, constante de velocidad y órdenes de reacción para los dos tipos de calentamiento, el lineal y el hiperbólico, haciendo un estudio comparativo.

En años mas recientes, estudios sobre la desorción termoprogramada de amoníaco retenido por zeolitas en los que se utilizó calentamiento hiperbólico, han puesto de manifiesto que los parámetros cinéticos obtenidos por este procedimiento son mas precisos que los obtenidos con calentamientos lineales, y evitan el inconveniente, bastante frecuente de la dependencia que a veces se observa de estos parámetros con la velocidad de calentamiento.

En lo referente a las superficies estudiadas, la técnica ha experimentado una larga evolución. Inicialmente, como ya se ha comentado, esta surge con ánimo de eliminar del filamento de los manómetros de ionización los contaminantes adsorbidos, sin embargo, en poco tiempo, el interés se centró en la adsorción de estos gases sobre superficies metálicas, existiendo un elevado número de trabajos relacionados con la adsorción de nitrógeno, hidrógeno, y monóxido de carbono sobre metales, en su gran mayoría W. La razón de este continuo interés, en su directa relación con la catálisis.

Posteriormente, la técnica se aplicó al conocimiento de fenómenos superficiales mas complejos tales como a la desorción de las especies descompuestas sobre la superficie, o las formadas por efectos catalíticos. Este es el caso de la desorción de algunos compuestos orgánicos (etano, metano, benceno) adsorbidos sobre superficies metálicas tales como W, Ir ó Pt.

Una vez se consiguieron las modificaciones necesarias del equipo, y se extendió el uso de la técnica al conocimiento de los efectos catalíticos, los estudios se fueron ampliando a catalizadores porosos. En este sentido destaca el estudio de los procesos de adsorción-desorción de hidrocarburos y alcoholes sobre catalizadores como alúmina, carbón, silica gel, óxidos de magnesio, etc.

En los últimos años la desorción termoprogramada se ha utilizado también para la caracterización de metales soportados. Actualmente, la técnica se aplica ampliamente tanto a catalizadores porosos como metálicos, o a catalizadores de óxidos metálicos y constituye una herramienta muy valiosa en el estudio de los fenómenos superficiales de adsorción-desorción así como los de catálisis. Por último, como se pone de manifiesto en lo expuesto hasta ahora, la aplicación de esta técnica solo se ha realizado en fase gaseosa, pero nunca en fase condensada. Quizás esto sea debido a la dificultad de alcanzar, en estas condiciones, temperaturas necesarias para conseguir la desorción, o también, a los escasos trabajos y lo poco desarrollada que se encuentra la investigación de la adsorción en disolución. En este sentido el equipo diseñado viene a ampliar el campo de la desorción termoprogramada.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la desorción térmica programada, basado en el uso de un líquido capaz de disolver la sustancia desorbida y arrastrarla en esta forma para su análisis.

La invención tiene también por objeto un aparato para llevar a cabo el procedimiento de desorción térmica programada en disolución, de constitución sencilla, costo relativamente reducido y de fácil manejo, respecto a los aparatos utilizados en la desorción termoprogramada de gases.

El procedimiento de la invención, al igual que los procesos tradicionales, comprende el calentamiento de la muestra a desorber en una cámara y el arrastre de la sustancia desorbida hasta una zona de análisis, caracterizándose dicho proceso por el uso de un líquido capaz de disolver la sustancia desorbida. El líquido se hace circular a través de la cámara de desorción, durante la fase

de calentamiento. La circulación de este líquido a través de la cámara de desorción se efectúa a presión elevada, suficiente para mantenerlo en estado líquido durante el tiempo de calentamiento, con el fin de que la desorción se efectúa en fase líquida. La sustancia desorbida es arrastrada en estado disuelto hasta la zona de análisis.

El líquido portador con la sustancia desorbida disuelta se somete, a la salida de la cámara de desorción, a un proceso de enfriamiento parcial, antes de alcanzar la zona de análisis.

Para llevar a cabo este procedimiento se utiliza un aparato que comprende una cámara de desorción, medios de calentamiento de dicha cámara, y un detector en el que se efectúa el análisis de la sustancia desorbida. De acuerdo con la invención, el aparato incluye además medios para suministrar a presión un líquido a la cámara de desorción, para el arrastre de la sustancia desorbida; medios de calentamiento para el líquido de arrastre, antes de su entrada en la cámara de desorción; medios para mantener la presión elevada del líquido de arrastre, al menos durante su circulación a través de la cámara de desorción; y medios de enfriamiento parcial del líquido de arrastre, situados entre la cámara de desorción y el detector analítico de la sustancia desorbida.

Todas las características de la invención, tal y como quedan recogidas en las reivindicaciones, se expondrán seguidamente con mayor detalle, con ayuda del dibujo adjunto, en el que se muestra, de forma esquemática y a título de ejemplo no limitativo, un aparato para la realización del procedimiento de la invención.

En el dibujo adjunto se representa un aparato para la desorción térmica programada en disolución, que comprende un depósito 1 encargado de almacenar el líquido de arrastre, una bomba de alta presión 2 que impulsa el líquido de arrastre a través de un precalentador 3 y de la cámara de desorción 4. El precalentador 3 está constituido por un serpentín que se encuentra, junto con la cámara de desorción 4, situado dentro de un horno 5 dotado de un programador de temperatura 6. A continuación de la cámara de desorción 4 y ya fuera del horno 5, existe un enfriador 7 que puede adoptar forma de serpentín y que va sumergido en un baño termostático 9. A continuación del enfriador 7 va dispuesto un filtro protector 8 y ya fuera del baño 9 un tramo 10 que incluye una reducción de sección y que puede consistir por ejemplo en un tubo capilar o bien en una válvula graduable. A continuación de este tramo 10 va situado el detector 11 donde se llevará a cabo el análisis de la sustancia desorbida. Los datos facilitados pueden ser recogidos y representados gráficamente en un registrador 12 y también procesador a través de un ordenador 13. La parte mas singular del aparato es la comprendida entre la bomba 2 y el tramo de reducción de sección 10, que constituirá la zona de alta presión, ya que la idea fundamental del procedimiento de la invención es mantener la cámara de desorción 4 a presiones elevadas, durante todo el proceso de calentamiento, con el fin de que la desorción se realice en disolución y no en fase gaseosa. Estas condiciones de presión pueden conseguirse au-

mentando la pérdida de carga del líquido portador después de haber atravesado la cámara de desorción, bien con la utilización de un tubo capilar 10 o bien mediante una válvula graduable, tal y como ya se ha indicado. No obstante, la presión también estará controlada y dependerá del caudal elegido para el líquido de arrastre.

En el aparato, el líquido de arrastre, almacenado en el depósito 1, es impulsado por la bomba de alta presión a través del precalentador 3, que desemboca en la cámara de desorción 4, la cual posee discos filtrantes, para impedir el arrastre de partículas del soporte,

La cámara 4 y el precalentador 3 están introducidos en el interior del horno 5 que dispone o se conecta a un programador de temperatura 6, con lo que se consiguen diferentes velocidades de calentamiento.

El refrigerante 7 puede también adoptar forma de serpentín y va colocado en el interior del baño térmico 9. Su misión es enfriar y mantener la sustancia desorbida y arrastrada por el líquido portador, a una temperatura constante, antes de que llegue al detector 11. El filtro 8 servirá para retener las posibles partículas sólidas accidentalmente arrastradas por el líquido, protegiendo así el tubo capilar 10.

La señal del detector 11 es recogida gráficamente, junto con la temperatura (termograma) en el registrador gráfico 12, pudiendo ser procesada y tratada también informáticamente.

El volumen de todo el sistema deberá ser reducido, con objeto de que el consumo de líquido de arrastre sea pequeño y de que la sustancia desorbida pueda llegar inmediatamente al detector 11 y ser analizada.

La bomba 2 utilizada para el suministro del líquido a presión debe permitir obtener presiones elevadas. El límite máximo vendrá impuesto por la presión crítica del líquido portador. Además la bomba deberá disponer de un variado rango de caudales, que deben ser precisos y constantes. Lógicamente la bomba, así como la conducción y demás componentes, deberán ser inertes a los distintos disolventes utilizados como líquido portador.

El precalentador 3, será inerte al líquido portador y deberá resistir altas presiones y temperaturas, estando construido a base de un material con elevada conductividad térmica, con el fin de que el líquido de arrastre, durante su permanencia en el precalentador adquiriera la temperatura impuesta en el horno. Un precalentador sencillo podría consistir en un serpentín formado por un largo tubo de acero inoxidable, o de acero recubierto interiormente de vidrio.

También la cámara de desorción 4 deberá ser inerte al líquido portador y a la especie desorbida, resistir altas presiones y temperaturas y poseer una elevada conductividad térmica. Al mismo tiempo deberá ser capaz de retener la muestra sólida y dejar circular el líquido portador. La cámara 4 será de fácil apertura, para la colocación de la muestra y su volumen será el mas pequeño posible, justo para contener dicha muestra, presentando una sección estrecha, con objeto de que el líquido portador circule a una gran velocidad y arrastre las moléculas desorbidas, impidiendo

que vuelvan a ser adsorbidas. Un diseño sencillo para esta cámara de desorción 4 podría ser un pequeño cilindro de acero inoxidable, de unos pocos milímetros de diámetro interno, con cierres cónicos y placas filtrantes en los extremos, que impidan el paso de partículas sólidas del soporte, permitiendo el paso del líquido de arrastre.

El horno 5 puede ser de cualquier forma y tamaño, siendo conveniente que esté dotado de un dispositivo de convección forzada, con el fin de que no existan gradientes de temperatura locales, se consiga rápidamente una uniformidad en la temperatura impuesta por el programador 6 y se facilite y aumente la transmisión de calor a través del precalentador 3 y de la cámara de desorción 4. También es aconsejable que disponga de un dispositivo de refrigeración, por ejemplo un serpentín conectado a un criostato, que permita, por un lado enfriar rápidamente el horno después de cada experimento, y por otro el poder iniciar la desorción a temperaturas bajas, lo cual resulta conveniente en algunas ocasiones.

Por último, el horno 5 deberá disponer o ser fácilmente conectable a un programador 6 sensible y preciso, ya que en disolución, pequeñas variaciones en la velocidad de calentamiento son suficientes para producir cambios sustanciales en la velocidad de desorción.

El enfriador 7, al igual que el resto de los componentes del circuito, deberá ser inerte al líquido portador y a las sustancias desorbidas. También deberá ser resistente a las altas presiones y temperaturas y de una elevada conductividad térmica, para poder enfriar rápidamente la corriente del líquido portador. Esta parte del equipo podría estar constituida sencillamente por un largo y fino serpentín de acero, tal y como se representa en el dibujo, recubierto interiormente de vidrio, o de otro material inerte, sumergido en el baño termostático 9.

En el caso de que la reducción de sección para mantener la zona de alta presión consista en un tubo capilar 10, dicho tubo estará constituido de un material inerte al líquido portador y a las sustancias desorbidas. El tubo será además resistente a las altas presiones y su longitud y sección deberán ser tales que proporcionen en la cámara de desorción 4 y en el serpentín 7 de enfriamiento, la presión necesaria para que todo el sistema permanezca en fase líquida. Como ya se ha indicado anteriormente, el tubo capilar 10 podría sustituirse por una válvula graduable que cumpliera la misma misión.

El detector 11, donde se lleva a cabo el análisis de la sustancia desorbida, puede ser de cualquier tipo conocido que pueda medir directa o indirectamente la concentración de la sustancia desorbida en el flujo del líquido portador. Su elección estará condicionada en cada caso por la sustancia a analizar. Algunos detectores que pueden resultar de una utilidad bastante general son: los espectrofotométricos (ultravioleta, visible, infrarrojo, fluorescencia, etc), los de espectroscopia de masas, los de conductividad, los electroquímicos, etc.

Tanto el procedimiento como el aparato de la invención pueden ser de gran utilidad en cualquier laboratorio de investigación o industria donde

se trabaje con superficies sólidas y procesos de adsorción y catálisis, bien como un aparato de investigación, bien como un equipo de control de un proceso. Así, por ejemplo, podría ser-

vir para el control del teñido de fibras, para el control y recuperación de adsorbentes y catalizadores, para el control de la eliminación de contaminantes mediante adsorbentes, etc.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de desorción térmica programada, que comprende el calentamiento de la muestra a desorber en una cámara y el arrastre de la sustancia desorbida hasta una zona de análisis, **caracterizado** porque se hace circular a través de la cámara de desorción y durante la fase de calentamiento, un líquido capaz de disolver la sustancia desorbida; cuya circulación se efectúa a presión elevada, suficiente para mantener el estado líquido durante el tiempo de calentamiento, con el fin de que la desorción se efectúe en fase líquida, siendo arrastrada la sustancia desorbida disuelta hasta la zona de análisis.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el líquido portador con la sustancia desorbida disuelta se somete, una vez fuera de la cámara de desorción, a un proceso de enfriamiento parcial, antes de alcanzar la zona de análisis.

3. Aparato para la desorción térmica programada, que comprende una cámara de desorción a través de la que se hace circular un fluido, medios de calentamiento de la cámara de desorción, y un detector en el que se efectúa el análisis de la sustancia desorbida, **caracterizado** porque comprende además medios para suministrar a presión un líquido a la cámara de desorción, para el arrastre de la muestra desorbida; medios de calentamiento para el líquido de arrastre, antes de su entrada en la cámara de desorción; medios para mantener la presión elevada del líquido de arrastre, al menos durante su circulación a través de

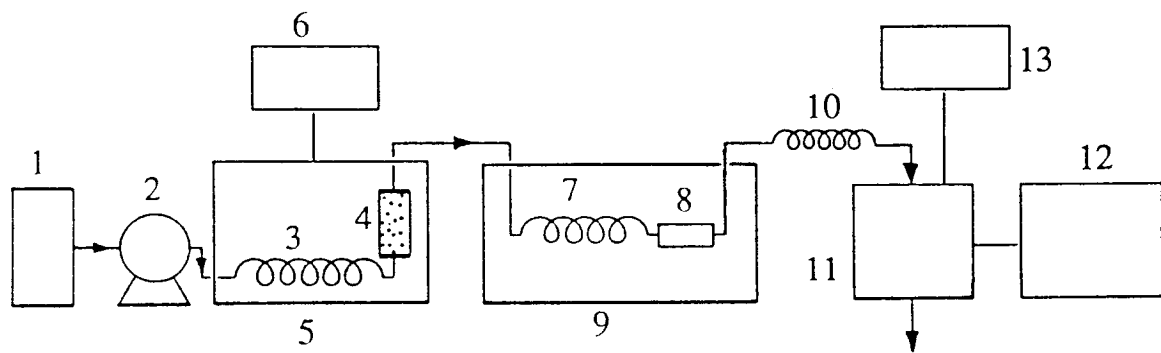
la cámara de desorción; y medios de enfriamiento parcial del líquido de arrastre, situados entre la cámara de desorción y el detector analítico de la especie desorbida.

4. Aparato según la reivindicación 3, **caracterizado** porque los medios para suministrar el líquido a presión consisten en una bomba de alta presión, que toma el líquido de un depósito que contiene el líquido de arrastre.

5. Aparato según la reivindicación 3, **caracterizado** porque los medios de calentamiento del líquido de arrastre consisten en un horno, en el que se aloja la cámara de desorción y parte del conducto por el que circular el líquido a presión hasta dicha cámara, estando esta parte del conducto configurada en forma de serpentín.

6. Aparato según la reivindicación 3, **caracterizado** porque los medios para mantener la presión elevada del líquido de arrastre consisten en una reducción de sección producida en el circuito del líquido a presión, situada entre la cámara de desorción y el detector analítico de la sustancia desorbida, preferentemente aguas arriba respecto de los medios de refrigeración parcial del líquido de arrastre, incluyendo el circuito un filtro protector situado antes de la reducción de sección citada.

7. Aparato según la reivindicación 3, **caracterizado** porque los medios de enfriamiento parcial del líquido de arrastre consisten en un baño termostático, a través del que se hace pasar un tramo del conducto por el que circular el líquido a presión con la sustancia desorbida, estando dicho tramo configurado en forma de serpentín.





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 079 993
⑫ N.º solicitud: 9201729
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: **10.07.92**
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁶: G01N 30/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES-8103003-A (UOP INC.) 16.05.81 * Página 42, líneas 23-30; página 43, líneas 1-10; reivindicaciones 7,8 *	1,3,4
A	US-2985589-A (BROUGHTON D.B. & GERHOLD C.G.) 23.05.61 * Columna 14, líneas 26-59; reivindicaciones 1,10,11 *	1,3,4
A	US-2818137-A (RICHMOND R.C. et al.) 31.12.57 * Columna 3, líneas 58-75; columna 4, líneas 1-15 *	1

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 n.º:

Fecha de realización del informe

14.12.95

Examinador

Fco. J. Haering Pérez

Página

1/1