

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 117 537**

② Número de solicitud: 9500669

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>: G01N 30/00

⑫

ADICION A LA PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **04.04.95**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.98**

Fecha de concesión: **02.02.99**

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **01.03.99**

⑤ Fecha de publicación del folleto de patente: **01.03.99**

⑥ Número de solicitud de la patente principal: **9201729**

⑦ Titular/es: **Universidad de Salamanca  
Patio de Escuelas Menores, 1  
37007 Salamanca, ES**

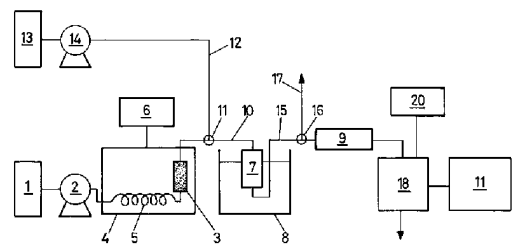
⑦ Inventor/es: **Salvador Palacios, Francisco;  
Merchán Moreno, M<sup>a</sup> Dolores y  
Sánchez Jiménez, Carmen**

⑦ Agente: **Dávila Baz, Angel**

⑤ Título: **Mejoras en la patente n° 9201729, presentada el 10 de julio de 1992, relativa a un "Procedimiento y aparato de desorción térmica programada".**

⑤ Resumen:

Mejoras introducidas en la patente n° 9201729, presentada el 10 de julio de 1992, relativa a un "Procedimiento y aparato de desorción térmica programada", cuyo procedimiento comprende el calentamiento de la muestra a desorber en una cámara (3) a través de la que se hace circular un líquido capaz de disolver las sustancias desorbidas, el cual se hace pasar por una zona de concentración (7) en la que se retienen las sustancias extraídas a lo largo del proceso, las cuales son posteriormente disueltas y arrastradas por un líquido, para su introducción en una columna de cromatografía líquida (9), donde son separadas para su ulterior análisis.



ES 2 117 537 B1

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

## DESCRIPCION

Procedimiento y aparato de desorción térmica programada.

La presente invención tiene por objeto unas mejoras introducidas en el procedimiento y aparato de desorción térmica programada objeto de la patente n° 9201729.

En la patente n° 9201729 se describe un procedimiento de desorción térmica programada, según el cual las sustancias desorbidas son disueltas por un disolvente líquido que las arrastra hasta una zona de análisis.

Este proceso, según se expone en dicha patente, es aplicable tanto al análisis de sustancias desorbidas, como a la recuperación de soportes sólidos adsorbentes, a la regeneración de catalizadores, al control del teñido de fibras, para controlar la eliminación de contaminantes, etc.

Sin embargo, el proceso descrito puede no resultar plenamente satisfactorio cuando, por ejemplo, son varias las sustancias a desorber y su concentración sobre el soporte sólido o la velocidad de desorción de los mismos es reducida, o bien cuando no se produce una desorción individualizada o selectiva en función de la temperatura aplicada a la cámara de desorción.

En estos casos podría ser difícil o prácticamente imposible obtener en la zona de análisis unos resultados fiables.

El objeto del presente certificado es introducir unas mejoras en el procedimiento de desorción descrito, de modo que el mismo sea aplicable, tanto para el análisis de mezclas de sustancias retenidas sobre un soporte sólido, como para la regeneración de este soporte, cualesquiera que sean las circunstancias en que se produzca la etapa de desorción.

De acuerdo con la invención, el líquido procedente de la cámara de desorción, que arrastra el producto desorbido, se hace pasar, antes de alcanzar la zona de análisis, por una zona de concentración en la que se separa del líquido de arrastre y se va reteniendo la sustancia desorbida, hasta finalizar el proceso. A continuación se hace circular por la zona de concentración un líquido capaz de disolver y arrastrar las sustancias retenidas, para su introducción en una columna de cromatografía, donde son separadas las distintas sustancias para su ulterior análisis.

La invención tiene también por objeto unas mejoras en el aparato descrito en la patente principal, mediante las cuales pueden llevarse a cabo las operaciones de concentración y análisis de sustancias.

El aparato descrito en la patente principal incluye una cámara de desorción, medios para suministrar a presión a esta cámara un líquido capaz de disolver y arrastrar las sustancias desorbidas; medios de calentamiento del disolvente líquido, situados antes de la cámara de desorción; medios de enfriamiento parcial del disolvente líquido, situados a continuación de la cámara de desorción, y un detector en el que se efectúa el análisis de la sustancia desorbida.

De acuerdo con las mejoras de la presente invención, el aparato incluye además una cámara de concentración de la sustancia desorbida, un

equipo suministrador de un disolvente auxiliar líquido a presión, capaz de disolver las sustancias desorbidas concentradas, y una columna de cromatografía líquida para separar dichas sustancias desorbidas concentradas. El concentrador va conectado a través de una válvula selectora de paso, a la salida de la cámara de desorción y al equipo suministrador del disolvente auxiliar. Por su parte, la columna de cromatografía va conectada a la salida del concentrador a través de una conducción en la que va dispuesta una válvula selectora de paso que permite eliminar el líquido procedente del concentrador o enviarlo hasta la columna.

Con las mejoras introducidas de acuerdo con la invención, tanto en el procedimiento como en el aparato, las sustancias extraídas en la cámara de desorción son arrastradas disueltas hasta la cámara de concentración, donde dichas sustancias son separadas del líquido de arrastre y retenidas. El disolvente sale de la cámara concentradora y es eliminado a través de la válvula selectora de paso situada antes de la columna de cromatografía. Cuando el proceso de desorción-extracción finaliza, se hace pasar a través de la cámara de concentración el disolvente auxiliar a presión, el cual disuelve y arrastra las sustancias retenidas en el concentrador, introduciéndolas seguidamente en la columna de cromatografía, donde son separadas y a continuación analizadas en el detector.

Todas las características y ventajas de la invención se expondrán seguidamente con mayor detalle, haciendo referencia al dibujo adjunto, en el que se muestra de forma esquemática y a título de ejemplo no limitativo un aparato mediante el cual puede llevarse a cabo el proceso de desorción-extracción térmica con las mejoras objeto de la presente invención.

En el dibujo se representa un aparato para llevar a cabo la extracción-desorción térmica en fase líquida desde una muestra sólida, el análisis de las sustancias extraídas y la recuperación o regeneración del soporte sólido. Este aparato comprende un depósito 1 encargado de almacenar un disolvente líquido, para el arrastre de la muestra desorbida, una bomba de alta presión encargada de impulsar el disolvente líquido contenido en el depósito 1 y una cámara de desorción 3 hasta la que llegará el disolvente líquido impulsado por la bomba 2. La cámara de desorción 3 se encuentra instalada dentro de un horno 4 en el que se monta también un serpentín 5 que constituye un precalentador para el disolvente líquido suministrado por la bomba 2. La temperatura del horno 4 se regula mediante un controlador de temperaturas 6. A continuación de la cámara de desorción 3 y ya fuera del horno 4, va dispuesto un concentrador 7 que va montado dentro de un baño termostático 8. A continuación del concentrador 7 va dispuesta una columna cromatográfica líquida 9.

En el conducto 10 que conecta la salida de la cámara de desorción 3 con la entrada del concentrador 7 va instalada una válvula de paso 11 a través de la que se conecta, mediante la conducción 12, un equipo suministrador de un disolvente líquido auxiliar a presión, compuesto por un depósito 13 contenedor del líquido y de una bomba 14 encargada de suministrar el disolvente

a presión.

En el conducto 15 que conecta la salida del concentrador 7 con la columna de cromatografía 9 va dispuesta una válvula selectora de paso 16 mediante la cual el líquido procedente del concentrador 7 puede eliminarse, a través de la salida 17 o bien dirigirse hacia la citada columna 9.

A continuación de la columna de cromatografía 9 va situado un detector 18, donde se llevará a cabo el análisis de la muestra. Los datos del cromatograma facilitados por el detector 18 pueden ser recogidos y representados gráficamente en un registrador 19 y también procesados a través de un ordenador 20.

Con la constitución expuesta, el líquido almacenado en el depósito 1 es impulsado por la bomba 2 a alta presión a través del precalentador 5, hasta alcanzar la cámara de desorción 3, la cual puede ir dotada de discos filtrantes para impedir el arrastre de partículas del soporte. Mediante la inclusión de la cámara 3 y el precalentador 5 en el horno 7 conectado al controlador de temperaturas 6, pueden conseguirse diferentes modalidades de calentamiento. El líquido suministrado por la bomba 2 circula a través de la cámara de desorción 3, disolviendo y arrastrando las sustancias desorbidas. La válvula 11 cierra el paso hacia la conducción 12 y abre el paso hacia la cámara de concentración 7. El disolvente que arrastra las sustancias extraídas circula a través de esta cámara de concentración 7, donde se retienen las sustancias y se enfría el líquido de arrastre, proporcionando una pérdida de carga suficiente para que la presión en la cámara de desorción 3 sea alta y el proceso de extracción tenga lugar en fase líquida.

La cámara de concentración 7 puede estar formada por una pequeña columna que contenga un sólido capaz de retener las sustancias extraídas, bien por adsorción o bien por precipitación. Esta precipitación se puede conseguir por diferentes procedimientos: modificando la solubilidad por enfriamiento, cambiando la constante dieléctrica del líquido portador por adición a través de la bomba 14 de otro disolvente, modificando el pH del medio, etc. En algunas ocasiones, el concentrador, por sus características adsorbentes, puede actuar como columna de separación, cuando se hace pasar el disolvente apropiado. En este caso se podría suprimir la columna de cromatografía 9.

Durante todo el proceso de extracción la válvula selectora de paso 16 se mantiene en una posición en la que cierra el paso hacia la columna 9, de modo que el líquido es eliminado a través de la conducción 17.

Una vez que ha finalizado la fase de extracción, se actúa sobre la válvula de paso 11 de modo que interrumpa la intercomunicación entre la cámara de desorción 3 y la cámara de concentración 7, mientras que pone a esta última en comunicación con la bomba 14 suministradora de un disolvente líquido a presión que se hace pasar a través de la cámara de concentración 7 y disuelve las sustancias retenidas en dicha cámara, las cuales son arrastradas hasta la columna de cromatografía líquida 9 donde son separadas las diferentes sustancias para ser a continuación analizadas en el detector 18.

El concentrador 7, al igual que el resto de los componentes del circuito, deberá ser inerte a los líquidos portadores y a las sustancias extraídas. 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.

El detector 18, donde se lleva a cabo el análisis de la muestra desorbida, puede ser de cualquier tipo conocido que pueda medir directa o indirectamente la concentración de las sustancias extraídas en el flujo del líquido portador. Su elección estará condicionada en cada caso por la muestra a analizar. Algunos detectores que pueden resultar de utilidad general son: los espectrofotométricos (ultravioleta, visible, infrarrojo, fluorescencia, etc.), los de espectroscopia de masas, los de conductividad, los electroquímicos, etc.

El procedimiento descrito es muy efectivo en la regeneración de adsorbentes y catalizadores, habiéndose comprobado eficacias del 100% en la séptima etapa de regeneración de carbones activos.

En general, la extracción en fase líquida a altas temperaturas, puede tener aplicaciones en aquellos campos en los que participa una etapa de extracción convencional.

Tanto el procedimiento como el aparato de la invención son de gran utilidad a la hora de analizar componentes retenidos o constituyentes en soportes sólidos.

La extracción líquida en línea con una separación cromatográfica, proporciona un procedimiento analítico altamente sensible, capaz de detectar en algunos casos concentraciones de partes por billón.

El procedimiento de la invención puede ser utilizado, por ejemplo, para el análisis de contaminantes altamente tóxicos en suelos o de fertilizantes y pesticidas, así como para el análisis en muestras sólidas, aguas, etc.

## REIVINDICACIONES

1. Mejoras en la patente n° 9201729, presentada el 10 de Julio de 1992, relativa a un "Procedimiento y aparato de desorción térmica programada", cuyo procedimiento comprende el calentamiento de la muestra a desorber en una cámara a través de la que se hace circular, a presión elevada, un líquido capaz de disolver las sustancias desorbidas y arrastrarlas hasta una zona de análisis; **caracterizadas** porque el líquido procedente de la cámara de desorción se hace pasar, antes de alcanzar la zona de análisis, por una zona de concentración en la que se retienen las sustancias extraídas a lo largo del proceso de desorción, hasta la finalización del mismo, haciendo entonces circular por la zona de concentración un líquido capaz de disolver y arrastrar las sustancias retenidas, para su introducción en una columna de cromatografía líquida donde son separadas para su ulterior análisis.

2. Mejoras en el objeto de la patente n° 9201729, presentada el 10 de Julio de 1992, relativa a un "Procedimiento y aparato de desorción térmica programada", cuyo aparato com-

prende una cámara de desorción; medios para suministrar a presión a la cámara de desorción un líquido capaz de disolver y arrastrar las sustancias desorbidas; medios de calentamiento del disolvente líquido, situados antes de la cámara de desorción; medios de enfriamiento parcial del disolvente líquido, situados a continuación de la cámara de desorción; y un detector en el que se efectúa el análisis de las sustancias desorbidas, **caracterizadas** porque el aparato incluye además un concentrador de las sustancias extraídas, un equipo suministrador de un disolvente auxiliar líquido a presión, capaz de disolver las sustancias extraídas concentradas, y una columna de cromatografía líquida para separar dichas sustancias concentradas; cuyo concentrador va conectado, a través de una válvula selectora de paso, a la salida de la cámara de desorción y al equipo suministrador del disolvente auxiliar; y cuya columna va conectada a la salida del concentrador a través de una conducción en la que va dispuesta una válvula selectora de paso que permite eliminar el líquido procedente del concentrador o enviarlo hasta la columna de cromatografía.

5

10

15

20

25

30

35

40

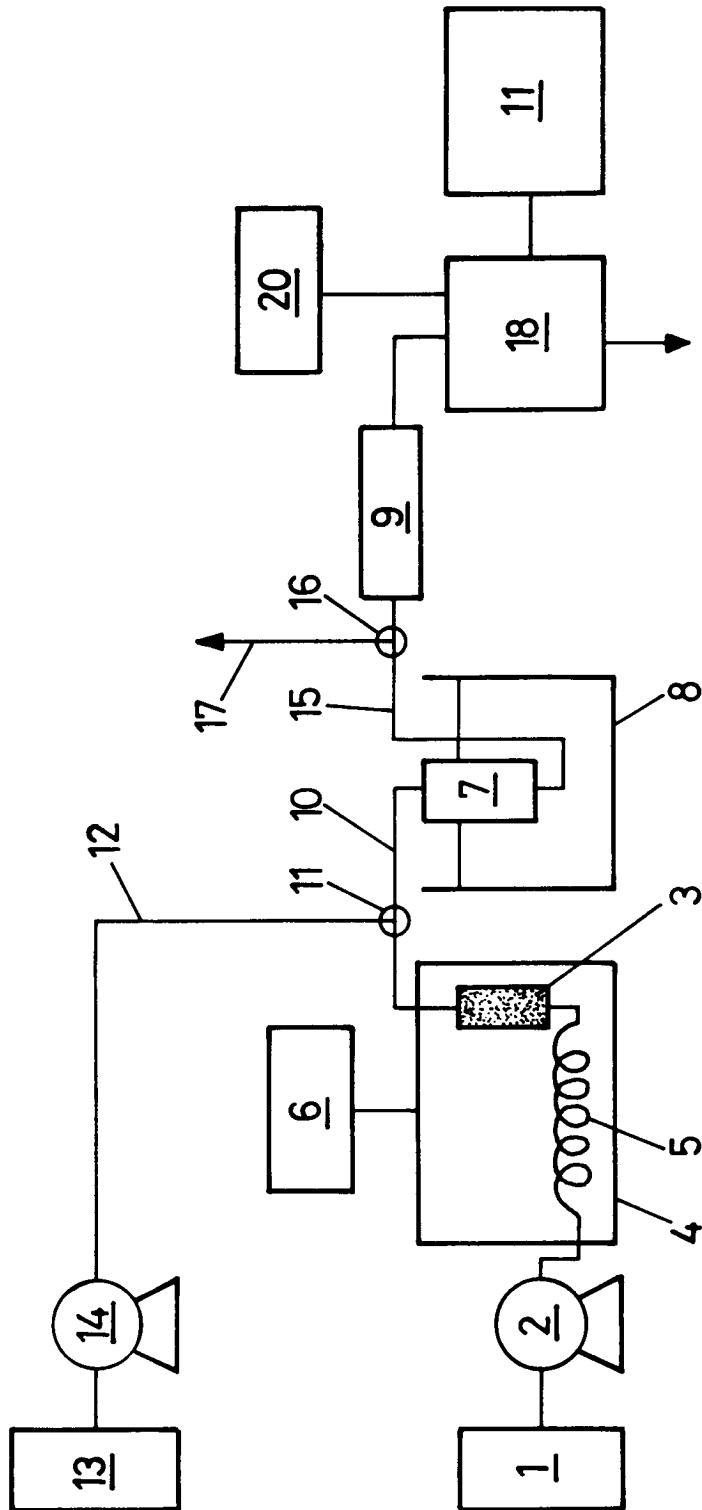
45

50

55

60

65





## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>: G01N 30/00

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US-5087360-A (WRIGHT et al.) 11.02.1992 * Todo el documento *	1,2
A	US-4829008-A (ZAROMB) 09.05.1989 * Todo el documento *	1,2
A	US-4594135-A (GOLDSTEIN) 10.06.1986 * Todo el documento *	1,2

#### 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

23.06.98

Examinador

J. Vera Roa

Página

1/1