



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 206**

51 Int. Cl.:
G01N 1/34 (2006.01)
B01D 15/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04000425 .1**
96 Fecha de presentación : **22.03.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1406077**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2004**

54 Título: **Colector para microextracción en fase sólida y análisis de sustancias.**

30 Prioridad: **26.03.1999 DE 199 13 809**
14.07.1999 DE 199 33 017

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

73 Titular/es: **Gerstel Systemtechnik GmbH & Co. KG.**
Aktienstrasse 232-234
45473 Mülheim, DE

72 Inventor/es: **Sandra, Patrik;**
Baltussen, Erik y
David, Frank

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 318 206 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Colector para la microextracción en fase sólida y análisis de sustancias.

5 La presente invención hace referencia a un colector para la microextracción en fase sólida y el análisis de las sustancias a estudiar.

10 La US 5,639,228 describe un dispositivo y un procedimiento para la ejecución de una microextracción en fase sólida (SPME). A la jeringuilla de una unidad de SPME habitual se le fija una fibra extraíble. La fibra sirve como agente extractor y puede extraer las sustancias a estudiar de un fluido. Para mejorar la extracción se prevé un vibrador, que haga vibrar la jeringuilla con la fibra. Para la extracción de las sustancias a analizar se introduce la jeringuilla con la fibra en un recipiente de muestras, atravesando la jeringuilla un septo. A continuación, el vibrador comienza a hacer vibrar la jeringuilla con la fibra. Mediante la vibración de la fibra se mejora la extracción de las sustancias a estudiar en la fibra. A continuación de la extracción se conduce la jeringuilla con un automuestreador a un aparato de análisis, por ejemplo, al inyector de un cromatógrafo de gases. Las sustancias a estudiar son desorbidas por la fibra y se analizan, a continuación, en el aparato de análisis.

20 Gracias a la WO 98/41855 A1 se conoce un procedimiento para la microextracción en fase sólida, en el que se fija una superficie extractora a una carcasa tubular. En la carcasa se prevén una calefacción y una refrigeración. En caso de empleo de la calefacción, escapa primero aire de la carcasa debido a la dilatación térmica. A continuación, se pone la carcasa en contacto con un fluido de soporte, particularmente aire, con sustancias a estudiar, y se conecta la refrigeración. De este modo se comprime el aire y se aspira otro fluido de soporte en la carcasa. De este modo, la superficie extractora absorbe las sustancias. A continuación se prevé una desorción de las sustancias a estudiar, para lo que se introduce la carcasa abierta en un inyector.

25 Gracias a la EP 0 523 092 B1 se conoce un procedimiento para la microextracción en fase sólida y el análisis de las sustancias a analizar, en el que se emplea una jeringuilla, que presenta una fibra extraíble a través de la aguja de inyección. La fibra convenientemente recubierta se pone en contacto con el líquido de soporte que contiene las sustancias a estudiar, que se agita al mismo tiempo, después de lo cual se retrae la fibra y se inserta la aguja de inyección en un dispositivo de alimentación de un aparato de análisis, a lo que le sigue una desorción de las sustancias adheridas con empleo de un gas de soporte. La fibra que sirve como colector es sólo muy limitadamente absorbente de las sustancias a estudiar y se mantiene además sólo en el líquido de soporte agitado, de forma que la sensibilidad del análisis deje mucho que desear incluso cuando se haga vibrar la fibra recubierta.

30 Es objetivo de la invención producir un colector para la microextracción en fase sólida y el análisis de las sustancias a analizar, que pueda emplearse de manera versátil y conlleve una sensibilidad considerablemente mejorada.

Este objetivo se resuelve con las características de la Reivindicación 1.

40 Un colector de este tipo puede emplearse tanto como muestreador pasivo como también como elemento agitador de un agitador magnético y/o en un líquido de soporte desplazado relativamente respecto al colector mediante ultrasonido, de forma que pueda utilizarse de manera versátil. Además, puede elevarse correspondientemente la precisión del análisis de manera totalmente considerable, siendo además posible emplear recipientes de gran volumen, aprox. recipientes de litro, para el líquido conteniendo las sustancias a estudiar.

45 Otras ordenaciones de la invención pueden deducirse de la siguiente descripción y de las subreivindicaciones.

La presente invención se describe a continuación más a fondo en base a los ejemplos de ejecución representados esquemáticamente en las Figuras adjuntas de un dispositivo para la ejecución del procedimiento y de muestreadores pasivos.

50 La Fig. 1 muestra esquemáticamente un dispositivo para la ejecución del procedimiento para la microextracción en fase sólida y el análisis de las sustancias presentes en un líquido de soporte.

55 Las Fig. 2 a 4 muestran diferentes modos de ejecución de muestreadores pasivos en sección.

La Fig. 5 muestra una comparación de dos curvas de equilibrio relativas al estado de la técnica y a la invención.

60 La Fig. 6 muestra esquemáticamente otro dispositivo para la ejecución del procedimiento para la microextracción en fase sólida y el análisis de las sustancias presentes en un líquido de soporte.

La Fig. 7 muestra esquemáticamente un recipiente de espacio de cabeza.

65 Conforme a la Fig. 1 se prevé un agitador magnético 1, que comprende un recipiente 3 tipo vaso de vidrio situado sobre una base 2, que puede sellarse convenientemente por arriba con un septo 4. El recipiente 3 absorbe, antes del cierre con el septo 4, un líquido de soporte con las sustancias a estudiar. El llenado y cierre del recipiente 3 puede efectuarse primero en un punto de toma de muestras. El líquido de soporte puede ser agua y/o un disolvente o mezcla orgánicos o gas licuado.

ES 2 318 206 T3

La base 2 contiene un motor eléctrico 5, cuyo eje porta excéntricamente una magneto 6. En el recipiente 3 hay una bola agitadora 7 de material ferromagnético como hierro o acero, encamisada convenientemente con vidrio y/o plástico y que puede tener un diámetro en el rango de pocos milímetros. Para el encamisado en plástico 7a puede emplearse, por ejemplo, politetrafluoroetileno u otro polímero hidrocarbonado fluorado. La bola agitadora 7 se encarga preferentemente con una fase activa 7b de la absorción/adsorción de las sustancias contenidas en el líquido de soporte. En este contexto puede tratarse de un recubrimiento del grupo comprendiendo polietilenglicol, silicona, poliimida, octadeciltriclorosilano, polimetilvinilclorosilano, poliacrilato cristalino líquido, capas monomoleculares injertadas auto-organizadas y materiales inorgánicos de recubrimiento.

La bola agitadora 7 se puede agitar durante un tiempo suficiente, durante el cual se pone en contacto íntimo con el líquido de soporte y, por tanto, con las sustancias allí contenidas y absorbe y/o adsorbe estas últimas, de forma que sirva como colector. Tras la conclusión de la agitación se agarra la bola agitadora 7 y se dispone en un dispositivo de extracción en fase sólida, preferentemente en un dispositivo de desorción 8. Este último comprende convenientemente una cánula de desorción 9 con una sección de diámetro, cuyo diámetro es algo mayor que aquél de la bola agitadora 7, a la que se conecta una sección de diámetro a través de una sección troncocónica, cuyo diámetro es menor que aquél de la bola agitadora 7. El dispositivo de desorción 8 es parte de un aparato de análisis 10, quizás de un cromatógrafo de gases, conectado a una toma de gas de soporte 11, de forma que gas de soporte pueda desplazarse a través de la cánula de desorción 9 en la bola agitadora 7 con desorción de las sustancias allí adheridas y estas últimas puedan suministrarse a un análisis. El dispositivo de desorción 8 comprende preferentemente un dispositivo calefactor 12, para poder llevar a cabo una termodesorción.

La bola agitadora 7 puede extraerse automáticamente del recipiente 3 por medio de un órgano de extracción 13 que atraviesa el septo 4, que puede configurarse en forma de gancho, aspirador o también como magneto, y disponerse en la cánula de desorción 9, que puede emplazarse entonces automáticamente en el dispositivo de desorción 8, de forma que puedan emprenderse automáticamente la microextracción total en fase sólida y el análisis. Para ello pueden disponerse recipientes 3 apropiados para varias muestras sobre un plato giratorio gradualmente rotatorio, debajo del cual se dispone en una posición la base 2 del agitador magnético 1.

Para poder medir de manera reproducible, son necesarios generalmente tiempos de agitación de aprox. 45 a 60 min.

En vez de un elemento agitador en forma de bola agitadora 7 se puede emplear también una en forma de varilla agitadora 14. Esta puede presentar un soporte 15 recubierto en forma de varilla de material ferro- o paramagnético, debiendo tener en este último caso una longitud mínima de aprox. 2 cm, mientras que en caso de empleo de un material ferromagnético también son posibles menores longitudes. Así puede tratarse de un soporte 15 en forma de varilla (Fig. 3), redondeado por los extremos y totalmente recubierto por la fase activa 15b, o también de uno de una sección de alambre metálico, rodeado por una camisa cilíndrica 16 de un material tipo tubo de la fase activa (Fig. 4). El soporte 15 en forma de varilla puede tener, por ejemplo, un diámetro de aprox. 3 a 6 mm.

Se puede lograr asimismo, si fuera necesario, un análisis mejorado, cuando el líquido de soporte que contiene las sustancias y situado en un recipiente conteniendo un colector, preferentemente una bola agitadora 7, se ponga en desplazamiento alternativa o adicionalmente por medio de ultrasonido. La Fig. 6 muestra un modo de ejecución de uno de estos dispositivos de agitación por ultrasonido como el tanque oscilante 17, en el que uno o varios emisores de ultrasonidos (agitadores) 19 apantallados por medio de la placa aislante 18 se incorporan por debajo y/o lateralmente en una carcasa 20. Una pared metálica 21, colocada antes del emisor de ultrasonidos 19 y con un espesor de pared de $d = n \cdot \lambda/2$ (λ : longitud de onda del sonido) transmite las oscilaciones a un fluido de acoplamiento 22 del tanque agitado 17, preferentemente agua, que se pone en movimiento. En el tanque oscilante 17 se introduce el recipiente con las sustancias a estudiar.

En este contexto puede emplearse también favorablemente un agitador magnético de este tipo como recipiente 3, agitándose por medio de la bola agitadora magnética recubierta 7 como colector, de forma que la exposición al ultrasonido se lleve a cabo adicionalmente a la agitación magnética.

Generalmente es posible una desorción térmica, líquida o una desorción por medio de gases supercríticos.

En vez de introducirse en un dispositivo de termodesorción 8, el elemento agitador puede disponerse por medio del órgano de extracción 13 en un recipiente de espacio de cabeza 23 (Fig. 7), cuyo diámetro es sólo un poco mayor que el diámetro de la bola agitadora 7. El recipiente de espacio de cabeza 23 se sella, a continuación, mediante un septo 24 y un anillo obturador 25 por medio de un instrumento de cierre y se inserta en un cabezal de espacio de cabeza 26. En este se precalienta el recipiente de espacio de cabeza 23 por medio de un calefactor 27 y conduce a una constitución de la presión, en la que se ajusta un equilibrio para las sustancias volátiles a estudiar con la fase gaseosa 28 por encima de la bola agitadora 7. Estas se pueden extraer con una jeringuilla que atraviesa el septo 24 y alimentarse a la columna separadora de un cromatógrafo de gases.

En vez de desorberse en un dispositivo de termodesorción 8, el elemento agitador puede introducirse también en un dispositivo de extracción conteniendo un líquido orgánico, empleándose como líquido orgánico uno, que tenga una alta interacción con las sustancias a estudiar y absorba estas últimas - si fuera necesario, con movimiento de agitación del elemento agitador frente a este líquido -, después de lo cual el líquido enriquecido en las sustancias a estudiar se

absorbe por medio de una jeringuilla y se alimenta a un dispositivo de alimentación, quizás de un cromatógrafo de gases, para introducirlo en un análisis por medio de un gas de soporte aprox. a través de una columna de separación cromatográfica de gases.

5 Debido al empleo de un elemento agitador en un agitador magnético y/o alternativa o adicionalmente en un dispositivo de agitación por ultrasonidos y su contacto intensivo con el líquido de soporte que contiene las sustancias a estudiar, se puede alcanzar una sensibilidad del análisis, que, en comparación con el empleo de la fibra conocida, es mejor en torno a órdenes de magnitud de, por ejemplo, aprox. 1000 veces. La Fig. 5 muestra un diagrama comparativo relativo al rendimiento (representado en ordenadas) de las sustancias absorbidas para una fibra recubierta con fase activa conocida (Curva A) y una varilla agitadora encamisada con fase activa, agitada por medio de agitadores magnéticos conformes a la invención (Curva B) para equilibrio de sustancias, representándose en abscisas el cociente de concentraciones ($K(o/w)$) de una sustancia en octanol y agua. Este coeficiente (para temperatura normal) puede extraerse de la literatura para un gran número de sustancias. Si este cociente de concentraciones asciende, por ejemplo, a 100, así puede reconocerse del diagrama de la Fig. 5, que en este contexto se origina un rendimiento relativo a la fibra recubierta de aprox. un 1% y conforme a la invención uno de aprox. el 50%. Para un coeficiente de concentraciones inferior a 100 no puede efectuarse generalmente ninguna medición eficaz a través de la fibra recubierta, mientras que el elemento agitador encamisado posibilita mediciones absolutamente fiables. Con el elemento agitador encamisado se mejora globalmente la precisión de la medida considerablemente, es decir, en torno a potencias de diez y se ensancha considerablemente el rango de medida, en la medida en la que la sensibilidad del análisis se mejore aprox. en torno a un factor de 1000. En el caso del elemento agitador encamisado no es generalmente necesaria una mejora de la sensibilidad del análisis mediante calentamiento del líquido que contiene las sustancias a estudiar, tal y como es necesario en muchos casos para una fibra recubierta y puede originar además errores de medida.

Adicionalmente, puede disponerse un elemento agitador de este tipo como muestreador pasivo en una atmósfera gaseosa que contenga, por ejemplo, éste cargado con las sustancias a estudiar o ser portado por una persona que opere en la atmósfera, exponiéndose el muestreador pasivo a la atmósfera un tiempo suficiente y sometiendo, a continuación, a las sustancias absorbidas y/o adsorbidas por éste a una extracción, después de lo cual se transportan las sustancias desorbidas por medio de un gas de soporte, a través de un dispositivo de alimentación, al análisis, quizás para controlar las exposiciones personales con contaminantes.

REIVINDICACIONES

1. Colector compuesto por un soporte en forma de varilla, provisto de un recubrimiento de material tipo tubo, absorbente y/o adsorbente respecto a las sustancias a analizar, **caracterizado** porque el colector se configura independientemente para una microextracción en fase sólida y análisis de las sustancias a analizar, particularmente para el empleo en un dispositivo de termodesorción de un cromatógrafo de gases.

2. Colector conforme a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque el soporte consiste en material magnético.

3. Colector conforme a la Reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el soporte es una sección de alambre metálico.

4. Colector según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el recubrimiento consiste en un material del grupo que integra polietilenglicol, silicona, poliimida, octadeciltriclorosilano, polimetilvinilclorosilano, poliacrilato cristalino líquido, capas monomoleculares injertadas auto-organizadas y materiales inorgánicos de recubrimiento.

5. Colector según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por formar un elemento agitador.

Fig. 1

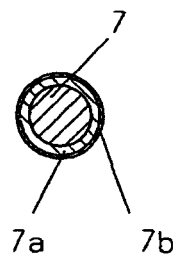
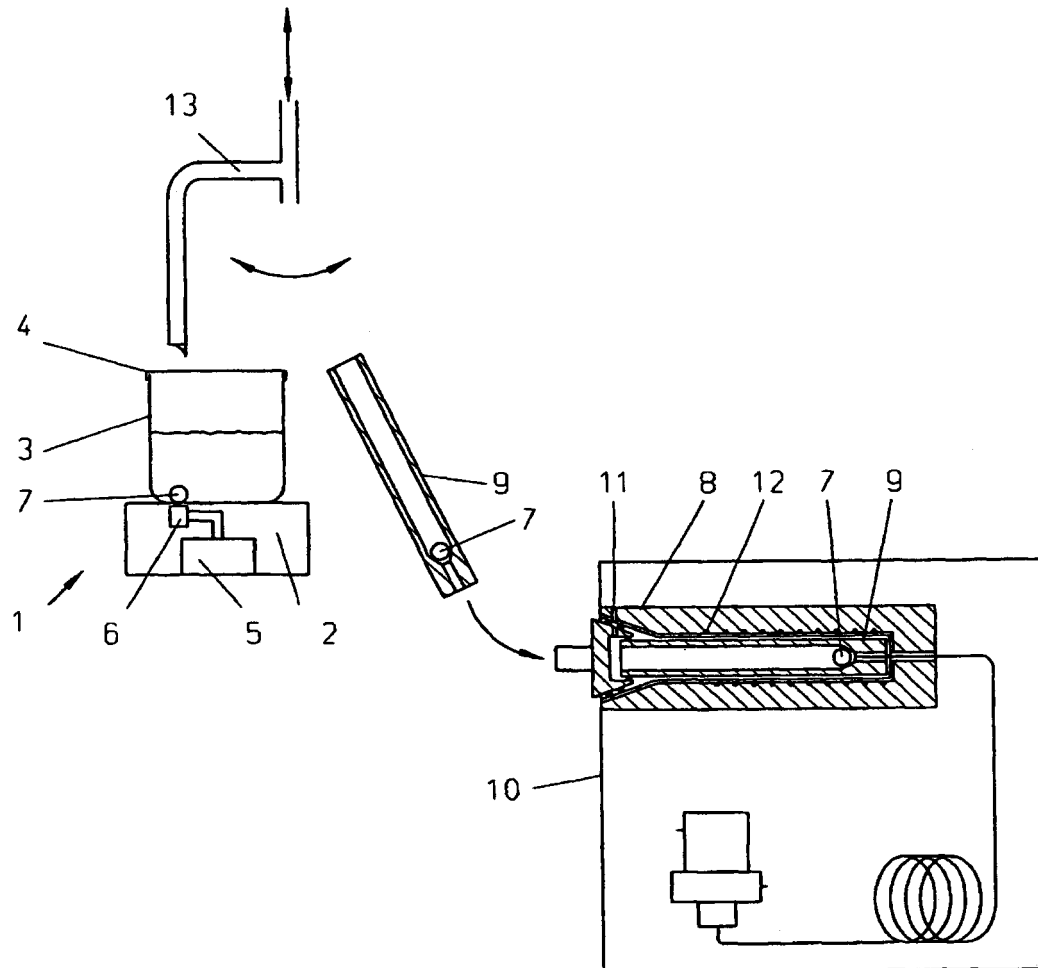


Fig. 2

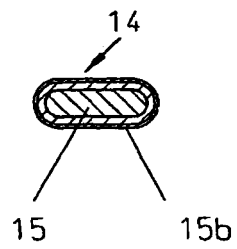


Fig. 3

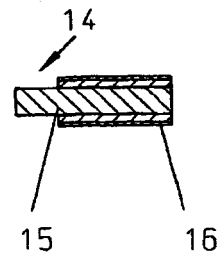


Fig. 4

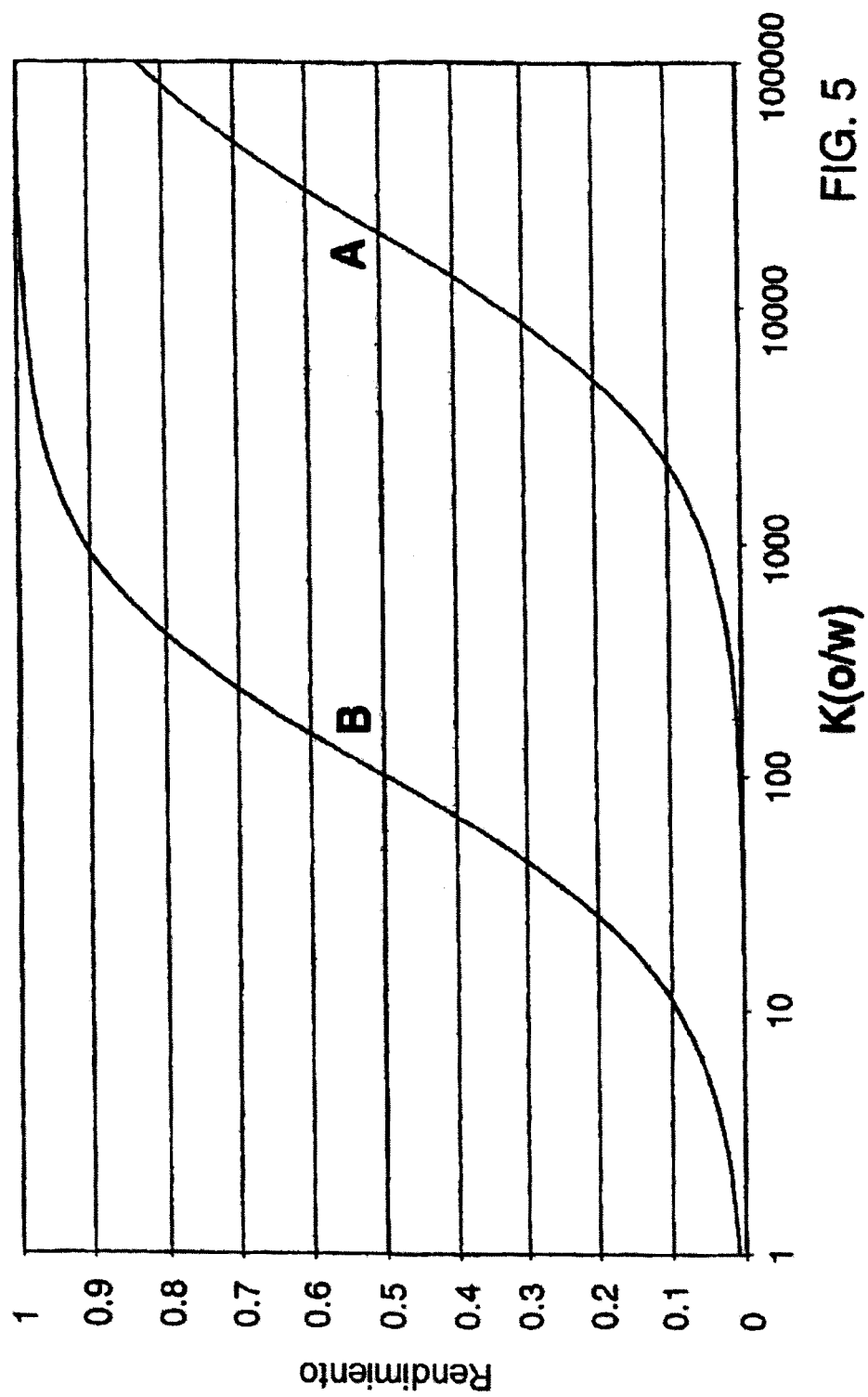


FIG. 5

