



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 345 597**

② Número de solicitud: 200900912

⑤ Int. Cl.:
G01N 1/22 (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **25.03.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
27.09.2010

⑦ Solicitante/s: **Universitat de València**
Avda. Blasco Ibáñez, 13
46010 Valencia, ES

⑦ Inventor/es: **Pastor García, Agustín;**
Guardia Cirugeda, Miguel de la y
Esteve Turrillas, Francesc

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Procedimiento para el muestreo pasivo de contaminantes atmosféricos mediante el dispositivo "VERAM".**

⑤ Resumen:

Procedimiento para el muestreo pasivo de contaminantes atmosféricos mediante el dispositivo "VERAM". En la presente invención se describe un procedimiento versátil, fácil y de manejo rápido para la determinación de contaminantes orgánicos en aire mediante un dispositivo de muestreo pasivo formado por una membrana semipermeable plana de tipo tubo polimérico de tamaño variable rellena de una fase sólida o mezcla de fases sólidas (VERAM). La utilización de este dispositivo garantiza una determinación directa de los contaminantes adsorbidos mediante la aplicación de la técnica de desorción térmica seguida de la técnica de inyección de espacio de cabeza con cromatografía de gases y espectrometría de masas. (HS-GC-MS). Además, la presente invención describe el desarrollo de modelos matemáticos que correlacionen la cantidad absorbida por el muestreador con la concentración promedio del contaminante en el aire durante el periodo de muestreo.

ES 2 345 597 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el muestreo pasivo de contaminantes atmosféricos mediante el dispositivo “VERAM”.

5 **Campo técnico de la invención**

La presente invención se refiere a un dispositivo de muestreo pasivo de contaminantes atmosféricos que utiliza membranas semipermeables planas de tipo polimérico, rellenas de fases sólidas, de aquí en adelante, dispositivo VERAM de la invención. Por lo tanto, la presente invención puede englobarse dentro del campo del medio ambiente y de la química.

10 **Estado de la técnica**

Los compuestos benceno, tolueno, etilbenceno, así como los isómeros orto-, meta- y para-xileno, todos ellos conocidos como BTEX, son contaminantes comunes, ubicuos y ampliamente distribuidos en el ambiente, ya sea por fuentes antropogénicas y/o naturales [1]. Estos compuestos se encuentran frecuentemente cerca de sitios contaminados debido a su uso extensivo en pinturas industriales, adhesivos, aerosoles y desengrasantes. Los contaminantes BTEX se emiten como productos secundarios de la combustión de madera, gasolina, combustibles, etc, siendo éste uno de los principales motivos por los que el tráfico urbano se considera una de las fuentes más importantes de producción de contaminantes orgánicos volátiles, tipo BTEX, tanto en contaminación interior como exterior [2]. Uno de estos contaminantes tipo BTEX, el benceno, es un conocido cancerígeno humano, y junto con el humo del tabaco, los combustibles, las pinturas almacenadas y las emisiones de los automóviles en los garajes, son las principales fuentes de BTEX en interiores [3].

La concentración de contaminantes orgánicos volátiles (COV) en el aire se puede cuantificar mediante dos tipos de procedimientos, activo y pasivo. Los muestreadores activos permiten la determinación directa de la cantidad de contaminantes en un volumen prefijado de aire. Se basan principalmente en el empleo de espumas de poliuretano (PUF) o tubos de vidrio rellenos de fase sólida por los que se hace pasar un flujo determinado del aire a muestrear. Los muestreadores pasivos determinan la concentración promedio integrada de los contaminantes presentes en el aire durante un tiempo de muestreo determinado [4]. El muestreo pasivo de contaminantes atmosféricos tiene una creciente aceptación gracias a la simplicidad de su construcción y mantenimiento, sin olvidar que en el caso de los muestreadores activos se requiere una calibración previa para la determinación de los resultados en el laboratorio que no es necesaria en los pasivos. En la actualidad existen diferentes dispositivos para el muestreo pasivo de contaminantes atmosféricos (Tabla 1). Entre los más empleados se pueden citar:

- 35 • Monitor de vapor orgánico 3M (OVM) [5]: muestreador basado en soportes sólidos que emplea el principio de difusión para absorber los vapores orgánicos.
- Tipo botón (BADGE): muestreadores basados en soportes sólidos encapsulados [6-7].
- 40 • Radiello: muestreadores basados en soportes sólidos o líquidos que presentan una absorción radial de los contaminantes [8-11].
- SPMDs rellenos de trioleína: muestreadores basados en el uso de un tubo plano de polipropileno de baja densidad (LDPE) relleno de trioleína y sellado [12].

TABLA 1

Dispositivos empleados para el muestreo de contaminantes BTEX en aire

50	Muestreador	Soporte	Determinación analítica	Aire muestreado (lugar)	Ref.
55	Tubos de Adsorción	Carbón grafitizado/Carboxeno Tenax/Carbón grafitizado	Desorción térmica	Urbano/Industrial (España)	[13]
60	Tubos de Adsorción	Carbón activo/PUF	Extracción mediante Diclorometano	Urbano (Brasil)	[14]
60	Tubos de Adsorción	Carbón activo	Extracción mediante Disulfuro de carbono	Urbano (Egipto)	[15]
65	Tubos de Adsorción	Cromosorb 106	Desorción térmica	Urbano (Australia)	[2]
65	Tubos de Adsorción	Fullereno Tenax TA C ₁₈	Elución mediante Etil- acetato	(España)	[16]

	Monitor orgánico de vapor 3M	Carbón activo	Extracción mediante Disulfuro de carbono	Interiores (Alemania)	[17]
5	Tipo Bagde	Carbón activo	-	Interiores (Polonia)	[18]
	Radiello	Carbón activo	Extracción mediante Disulfuro de carbono	(Italia)	[19]
10	Radiello	Carbón grafitizado	Desorción térmica	(Italia)	[20]
	INCAT	Carbón activo	Desorción térmica	(Canadá)	[18]
15	SPME	PDMS/Carboxeno	Desorción térmica	Interiores (Francia)	[20]
	SPMD	Trioleína	Espacio de cabeza*	Lugar de trabajo (España)	[21]

20 INCAT: trampa de adsorción capilar mediante aguja; SPME: microextracción mediante fase sólida; SPMD: dispositivo de membrana semipermeable; PUF: espuma de poliuretano.

* El empleo del espacio de cabeza es una aportación original de los firmantes de esta solicitud.

25 La cuantificación de los contaminantes atrapados en los muestreadores antes mencionados se puede hacer, principalmente mediante dos metodologías: desorción térmica o extracción con disolventes (por lo general con disulfuro de carbono), dependiendo de la toma de muestras realizada, así como de la instrumentación disponible en los laboratorios de análisis. La técnica de la desorción térmica consiste en la utilización de altas temperaturas para separar mediante evaporación (gracias a la presencia y flujo de un gas inerte) los contaminantes retenidos en los muestreadores. Se-
30 guidamente esos contaminantes se introducen en un sistema analítico para averiguar el tipo de contaminantes de que se trata y su concentración en los muestreadores. Generalmente el sistema analítico es un cromatógrafo de gases. La técnica de extracción mediante disolventes requiere mayor tiempo que la técnica de desorción térmica. La inyección de espacio de cabeza supone una alternativa muy rápida y de bajo coste, además, la ausencia del uso de disolventes evita la posible contaminación de los blancos por los disolventes utilizados y simplifica la determinación.

35 El empleo de muestreadores de tipo SPMD ha ido en aumento, considerándose hoy en día como uno de los muestreadores pasivos más utilizados para la determinación de contaminantes orgánicos en aguas. Sin embargo, a pesar que Petty y col en 1993 extendieron el uso para el muestreo de aire [12] hoy en día su uso no está tan extendido como para el muestreo de agua. La configuración estándar de los SPMDs consiste en un tubo plano de polipropileno de
40 baja densidad (LDPE), 70-90 μm de espesor de pared, lleno de trioleína y sellado. La trioleína es capaz de disolver y concentrar los contaminantes no-polares que traspasan el LDPE. Es importante remarcar y tener en cuenta el coste de los dispositivos que contienen trioleína. Por este motivo se han evaluado diferentes estrategias para evitar el uso de trioleína en los muestreadores, entre ellas, el uso de tiras de LDPE libres de relleno para muestreo de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) en aire y agua [22]. Otras alternativas también implican el reemplazo de la trioleína por
45 otros disolventes [23, 24].

50 En los últimos años se han obtenido excelentes resultados mediante el muestreo de contaminantes orgánicos en aire utilizando muestreadores de tipo SPMD y se han obtenido datos sobre contaminación de pesticidas piretroides, pesticidas organofosforados y BTEX [25]. Recientemente se ha desarrollado una metodología de análisis directo de los SPMDs, empleando un inyector de espacio en cabeza (HS) acoplado a las técnicas de cromatografía de gases (GC) y espectrometría de masas (MS) (HS-GC-MS), para la determinación de BTEX presente en muestreadores del tipo SPMD clásicos, rellenos de trioleína, sin ningún tipo de tratamiento previo del muestreador [21]. Mediante este método de análisis se ha reducido considerablemente el tiempo del mismo, evitándose además el uso de disolventes. Como queda reflejado a lo largo de esta memoria, existen diferentes documentos que describen la utilización de dispositivos
55 SPMD rellenos de sorbentes líquidos, principalmente trioleína, pero en ningún caso se propone el uso de rellenos con sorbentes sólidos.

60 En la presente invención se describe un muestreador al que dé aquí en adelante denominaremos VERAM (*Versatile, Easy and Rapid Atmospheric Monitor*), versátil, de manejo fácil y rápido, así como su procedimiento de fabricación, para la determinación de contaminantes orgánicos en aire mediante muestreo pasivo. El muestreador VERAM descrito en la presente invención está formado por una membrana semipermeable plana de tipo tubo polimérico de tamaño variable rellena de una fase sólida y/o mezcla de diferentes fases sólidas (SPMS). El material polimérico dependerá del tipo de contaminantes a determinar. Para el análisis de los contaminantes adsorbidos mediante el dispositivo VERAM se utiliza una determinación directa mediante desorción térmica haciendo uso de la técnica de inyección de espacio
65 en cabeza seguida de la inyección del aire directamente en la columna cromatográfica acoplada a la espectrometría de masas (HS-GC-MS). La técnica de inyección del espacio en cabeza consiste en una extracción sólido-gas. Cuando se trabaja en cromatografía de gases, la extracción de espacio en cabeza es una alternativa más rápida a dicha extracción, que además evita el uso de disolventes y la pérdida de los componentes más volátiles.

Mediante el dispositivo VERAM se consigue un muestreo multidireccional, frente a otros muestreadores que usan sorbentes sólidos encapsulados y que sólo permiten un muestreo radial o unidireccional (muestreadores tipo BADGE). Además, se incrementa la versatilidad de los muestreadores, que en el caso de la trioleína está muy limitada por el carácter apolar de los analitos, y en el caso de los muestreadores de tipo Radiello y BADGE, se han desarrollado para aplicaciones concretas, exigiendo el empleo de un muestreador diferente para cada analito o grupo de analitos. En cambio, mediante el dispositivo VERAM se puede trabajar con una mezcla de fases que permiten el muestreo de todos los posibles contaminantes presentes en el aire o, al contrario, buscar un muestreo específico para una familia de compuestos en función de su polaridad o reaccionabilidad. Por lo tanto, el empleo de diferentes membranas y fases sólidas puede dar como resultado una gran variedad combinatoria de los muestreadores. También es capaz de aumentar la capacidad de adsorción respecto a los SPMDs, gracias a las fases sólidas y a la combinación de las mismas, que permite mejorar aún más la sensibilidad analítica incluso reduciendo los tiempos de muestreo. Mediante el muestreador VERAM se evita el contacto de la fase sólida con el operador o el medio de muestreo, ya que ésta se encuentra en el interior del tubo polimérico, además se evita el uso de disolventes, cuando se emplea la estrategia de desorción térmica en espacio en cabeza para el análisis de los componentes volátiles muestreados en aire, evitándose, así mismo los problemas de contaminación de los blancos por la trioleína u otros disolventes. La técnica de desorción térmica mediante espacio en cabeza además, reduce el tiempo de análisis de los contaminantes. El muestreador VERAM es un sistema más sostenible y medioambientalmente inocuo que los descritos anteriormente debido a la ausencia de disolventes y de sistemas de preparación y limpieza de los extractos. También presentan la ventaja de que son muestreadores pequeños, planos y flexibles, adecuados para su empleo como muestreadores personales. Por lo tanto, el muestreador VERAM de la invención proporciona el sistema más versátil y fácil de los propuestos hasta la fecha y permite el monitoreo durante períodos de tiempo cortos y largos de cualquier contaminante volátil o semivolátil presente en el aire, con tan sólo emplear los rellenos sólidos adecuados y establecer los modelos de transferencia adecuados de los datos obtenidos en los muestreadores.

25 Descripción de la invención

Breve descripción de la invención

30 En la presente invención se describe un muestreador VERAM, así como su procedimiento de fabricación, uso y análisis de datos, para la determinación de contaminantes orgánicos en aire mediante muestreo pasivo. El muestreador de la invención está formado por una membrana semipermeable plana de tipo tubo polimérico de tamaño variable rellena de una fase sólida y/o mezcla de diferentes fases sólidas. El material polimérico dependerá del tipo de contaminantes a determinar. Mediante este dispositivo se realiza una determinación directa de los contaminantes adsorbidos mediante la aplicación de desorción térmica mediante la técnica de inyección de espacio en cabeza seguida de las técnicas de cromatografía de gases y espectrometría de masas. (HS-GC-MS). Además, la presente invención describe el desarrollo de modelos matemáticos que correlacionan la cantidad absorbida por el muestreador con la concentración promedio del contaminante en el aire durante el periodo de muestreo.

40 Descripción de las figuras

Figura 1. (A) Recuperación de compuestos BTEX mediante la técnica espacio en cabeza en muestreadores VERAM que presentan diferentes concentraciones de carbón activo. En el eje de ordenadas se representan los porcentajes de recuperación de cada compuesto. (B) Absorción de compuestos BTEX mediante la técnica de absorción estándar (concentración de 1.75 mg/m³ de BTEX, muestreo durante 24 horas y a una temperatura de 25°C) en muestreadores VERAM. En el eje de ordenadas se representan los porcentajes de absorción de cada compuesto. En los ejes de abscisas se representan los distintos contaminantes analizados, 1: Benceno; 2: Tolueno; 3: Etilbenceno; 4: meta-, para-xileno y 5: orto-xileno.

50 Figura 2. Absorción de contaminantes BTEX en cada uno de los muestreadores presentados en la figura mediante el procedimiento de absorción estándar (concentración de 1.75 mg/m³ de BTEX, muestreo durante 24 horas y a una temperatura de 25°C). Para los muestreadores de Radiello se empleó aire enriquecido con 87 mg/m³. En el eje de ordenadas se representan los porcentajes de absorción para cada compuesto de cada uno de los muestreadores empleados. La barra 1 corresponde a Benceno, la barra 2 corresponde a Tolueno; la barra 3 corresponde a Etilbenceno; la barra 4 corresponde a meta- y para-xileno y la barra 5 corresponde a orto-xileno.

60 Figura 3. Isotermas de absorción de muestreadores SPMD con trioleína (A) e isotermas de absorción de muestreadores VERAM rellenos de carbón activo y Florisil (B) para compuestos BTEX a 25°C y 1.75 mg/m³ de concentración de aire. En los ejes de ordenadas se representan los resultados de absorción de cada muestreador expresados como porcentaje. En los ejes de abscisas se representa el tiempo de muestreo expresado en horas. ♦ Benceno; ■ Tolueno; ▲ Etilbenceno; ● meta-, para-xileno; y × orto-xileno.

65 Figura 4. Variación de la absorción de contaminantes en la fase de equilibrio para muestreadores VERAM rellenos de carbón activo y Florisil (A) y muestreadores SPMD rellenos de trioleína (B). En el eje de ordenadas se representa el porcentaje de absorción y en el eje de abscisas la temperatura en °C. ♦ Benceno; ■ Tolueno; ▲ Etilbenceno; ● meta-, para-xileno; y × orto-xileno.

Figura 5. Variación de la constante R_s (medida en L/h) en función de la temperatura para muestreadores VERAM rellenos de carbón activo y Florisil (A) y muestreadores SPMD rellenos de trioleína (B). En el eje de ordenadas se muestra la velocidad de muestreo R_s expresada como (L/h) y en el eje de abscisas se representa la temperatura en °C. ♦ Benceno; ■ Tolueno; ▲ Etilbenceno; ● meta-, para-xileno; y × orto-xileno.

5

Descripción detallada de la invención

El primer objeto de la presente invención se refiere a un muestreador pasivo de contaminantes atmosféricos que consiste en un dispositivo de membrana semipermeable plana de tipo tubo polimérico rellena con al menos una fase sólida.

10

En una realización preferida el muestreador pasivo de contaminantes atmosféricos se caracteriza porque los contaminantes medidos son compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, que se seleccionan entre propilbenceno, etilmetilbenceno, trimetilbenceno, pesticidas y explosivos y preferentemente benceno, tolueno, etilbenceno, orto-, meta- y para-xileno, pudiendo incluirse otros COVs.

15

En otra realización preferida, el muestreador de la presente invención se caracteriza porque el tubo polimérico empleado se puede adaptar al tipo de contaminante a determinar y se selecciona entre un tubo de poliétersulfona, polioximetileno, siliconas, polidimetilsiloxano, polipropileno, polietileno de baja densidad, acetato de celulosa u otros polímeros.

20

En otra realización preferida el muestreador pasivo de contaminantes atmosféricos descrito en la presente invención se caracteriza porque la fase sólida se selecciona entre: AC, GCB, DE, CH, C₈, C₁₈, PH, NH₂, SAX, 2-OH, CN, TX, AL, FL, SI, siendo preferentemente una mezcla de AC y FL.

25

El segundo objeto de la presente invención se refiere al procedimiento de monitorización de contaminantes atmosféricos mediante muestreo pasivo con el muestreador descrito anteriormente y que comprende los siguientes pasos:

30

a) Relleno de la membrana semipermeable plana de tipo tubo polimérico con al menos una fase sólida.

b) Sellado de la membrana semipermeable plana de tipo tubo polimérico.

35

c) Puesta en contacto del muestreador con los contaminantes atmosféricos en los lugares y durante los tiempos apropiados.

d) Recogida de la membrana del muestreador y extracción de los contaminantes presentes en la misma mediante desorción térmica con un inyector de espacio en cabeza.

40

e) Separación de los contaminantes de la muestra extraída de la etapa d) mediante cromatografía de gases.

f) Identificación y cuantificación de los contaminantes separados en la etapa e) mediante espectrometría de masas.

45

g) Cálculo de las concentraciones en aire a partir de la cantidad de contaminantes determinada en el muestreador, la temperatura media, el tiempo de muestreo y las constantes R_s y/o K_{MA} determinadas a partir de las isothermas de adsorción.

Ejemplos

Los ejemplos que se exponen a continuación tienen el objetivo de ilustrar la invención sin limitar el alcance de la misma. Se describen ejemplos en los que se muestra detalladamente el procedimiento de fabricación de los muestreadores, la toma de muestras con los mismos y el análisis de los datos. Los resultados obtenidos mediante los muestreadores VERAM descritos en la presente invención se compararon con los obtenidos mediante el muestreo realizado en las mismas condiciones y al mismo tiempo con muestreadores de tipo Radiello y SPMD relleno con trioleína, con el fin de evidenciar las ventajas del dispositivo VERAM que se propone.

55

Ejemplo 1

Preparación de los muestreadores

Para el desarrollo de los muestreadores VERAM descritos en la presente invención, se han tomado como modelo de partida los dispositivos de membrana semipermeables (SPMD) diseñados por Huckins y col en 1990 [26-27], pero con la característica de que los dispositivos descritos en la presente invención están formados por membranas semipermeables planas de tipo tubo polimérico rellenas de fase/s sólidas.

Para tener ejemplos comparativos de las mediciones obtenidas de contaminantes BTEX, se utilizaron además de los muestreadores VERAM, muestreadores de tipo SPMD rellenos de trioleína y muestreadores de tipo Radiello. Los muestreadores SPMDs se fabricaron con tubos planos de LDPE cortados en segmentos de 11 cm, sellados en un extremo y rellenos de trioleína (0.1 ml). La trioleína se aplastó dentro de la membrana formando una película continua

ES 2 345 597 A1

y posteriormente se selló el otro extremo del tubo de LDPE (la longitud efectiva fue de 9 cm). Los muestreadores VERAM se fabricaron de igual manera que los SPMD, pero en lugar de introducir trioleína, se rellenaron con diferentes fases sólidas disponibles comercialmente (Tabla 2), a una concentración inicial de 50 mg, que se puede modificar en función de las aplicaciones que se requieran. Una vez fabricados, los muestreadores se envolvieron, de manera individual, en papel de aluminio y posteriormente se guardaron en un recipiente cerrado para evitar la contaminación antes de su uso y a una temperatura de -20°C. Los muestreadores Radiello se compraron a la casa comercial Supelco.

TABLA 2

Fases sólidas empleadas en la presente invención

Casa Comercial	Nombre	Estructura	Abreviatura
Panreac	Carbón animal	Carbón Activo	AC
Varian	Supelclean Envicarb	Carbón negro grafitizado	GCB
	GCB		
	ChemElut CE1020	Diatomeas de tierra	DE
	BondElut CH	-Si-C ₆ H ₁₁	CH
	BondElut C8	-Si-(CH ₂) ₈	C8
	BondElut C18	-Si-(CH ₂) ₁₈	C18
	BondElut PH	-Si-C ₆ H ₅	PH
Supelco	BondElutNH ₂	-Si-(CH ₂) ₃ -NH ₂	NH ₂
	Bondesil SAX	-Si-(CH ₂) ₃ -N ⁺ -(CH ₃) ₃	SAX
	Supelclean LC-Diol	-Si-(CH ₂) ₃ -O-CH ₂ -CHOH-CH ₂ OH	2OH
Fluka	Supelclean LC-CN	-Si-(CH ₂) ₃ -CN	CN
	Tenax TA	Poli (2,6-oxido de difenileno)	TX
Acros	Alumina	Al ₂ O ₃	AL
Merck	Florisil	MgO·SiO ₂	FL
	Volaspher	-Si-OH	SI

Nota: el dispositivo VERAM puede rellenarse con cualquier otro tipo de fase sólida o mezclas de estas fases.

Ejemplo 2

Selección de fases sólidas

En primer lugar, se realizó un estudio de recuperación de compuestos BTEX en cada muestreador enriquecido con 5 µL de mezclas de estándares de BTEX (1 g/L) que se añadieron directamente dentro del tubo plano, antes de proceder al último sellado para la cuantificación de los contaminantes.

Todas las fases sólidas mostraron recuperaciones similares de BTEX, analizados mediante la técnica espacio de cabeza (HS), excepto en el caso de las fases compuestas de carbón activo (CA), para los que los compuestos BTEX apenas pudieron extraerse de las membranas para su cuantificación. Este contratiempo se debió a la fuerte capacidad del carbón activo para secuestrar estos compuestos, por lo que en posteriores experimentos se procedió a utilizar diferentes concentraciones de carbono activo (2, 5, 10 y 15 mg) y se analizó la recuperación de BTEX a cada una de las concentraciones utilizadas, eligiéndose como óptima la concentración de 5mg para lograr un buen muestreo y una buena liberación de los contaminantes muestreados durante la etapa de análisis (Figura 1A).

En la Figura 1B se muestra un ejemplo de los porcentajes de recuperación obtenidos con muestreadores VERAM que contienen diferentes concentraciones de carbón activo frente a una muestra de aire contaminado, el procedimiento de absorción de cada uno de ellos se llevó a cabo de manera estándar para poder comparar los resultados obtenidos en función de la diferente concentración de carbón activo presente en cada uno de los muestreadores. Así, se enriqueció el aire presente en una botella de vidrio, 2.85 L, con 1.75 mg/m³ de BTEX y se colocó dentro una serie de muestreadores VERAM con diferentes cantidades de CA durante 24 h a 25°C. Como se observa en la figura 1B, el muestreador VERAM que tenía una cantidad de 5 mg de carbón activo proporcionó la mayor absorción de BTEX (Figura 1B), por lo tanto esta cantidad de carbón activo se seleccionó como la más apropiada. Cantidades mayores de carbón activo retienen en exceso los compuestos BTEX y proporcionan resultados no reproducibles en la etapa de análisis.

Se compararon diferentes muestreadores tipo VERAM rellenos de diferentes fases sólidas frente a otros tipos de muestreadores como por ejemplo, SPMD rellenos de trioleína, LDPE, Radiello, etc, para averiguar si mediante los muestreadores descritos en la presente invención se conseguían mayores porcentajes de absorción que los conseguidos con los otros muestreadores antes mencionados. Como se muestra en la Figura 2, los mayores porcentajes de absorción de compuestos BTEX se obtuvieron en muestreadores VERAM que tenían fases sólidas de carbón activo (AC), Florisil (FL) y Tenax (TX), con valores de absorción cercanos al 25% para el benceno, y del 60 al 90% para los xilenos. Además, podemos observar en la figura 2 que la absorción de BTEX mostrada por los muestreadores VERAM rellenos de fases sólidas, fue al menos de 2 a 3 veces superior que la que presentaron los muestreadores SPMD rellenos de trioleína.

Con el fin de obtener un dispositivo de bajo coste (descartándose así las fases sólidas de Tenax) y con un porcentaje óptimo de absorción de los contaminantes analizados (debido al alto porcentaje de absorción obtenido con las fases sólidas compuestas de carbón activo y Florisil), se estudio la posibilidad de combinar diferentes fases sólidas para demostrar la existencia de posibles efectos aditivos o sinérgicos. Se preparó un muestreador VERAM con una composición de fases sólidas que contenía 5 mg de carbón activo y 50 mg de Florisil y se empleó para el muestreo pasivo de aire enriquecido con BTEX, de acuerdo al procedimiento descrito en la presente invención (1.75 mg/m³ BTEX, 24 h, 25°C). De aquí en adelante a dicho muestreador lo llamaremos ACFL-VERAM. Los resultados de absorción de contaminantes BTEX obtenidos mediante dicho muestreador se compararon con los obtenidos utilizando el muestreador de tipo Radiello, enriquecido con 87 mg/m³ de BTEX. En la Figura 2 se muestra el resultado de absorción obtenido en un estudio comparativo realizado con diferentes muestreadores: LDPE, SPMD con trioleína, Radiello, ACFL-VERAM y distintos muestreadores VERAM rellenos con diferentes fases sólidas. Como se puede observar, se obtuvo una gran mejora en los porcentajes de absorción de los muestreadores Radiello y ACFL-VERAM, frente a los que presentaron los muestreadores SPMD con trioleína o incluso frente a simples membranas de LDPE, debido a la mayor absorción alcanzada y a la menor desviación estándar de los datos (ver barras de error), si se comparan con los experimentos llevados a cabo con fases sólidas de carbón activo y Tenax principalmente. La obtención de estos mejores porcentajes de absorción de los muestreadores ACFL-VERAM respecto al resto podría deberse a una mejor distribución de las partículas de carbón activo por todo el tubo plano de LDPE cuando se mezcla con Florisil (que tienen un mayor tamaño de partícula) y a la absorción adicional de la fase sólida proporcionada por el Florisil (efecto aditivo).

La absorción conseguida con los muestreadores ACFL-VERAM es mejor que la obtenida con los muestreadores formados por una fase sólida de Tenax y muy similar a la obtenida con los muestreadores de Radiello, lo que sugiere que los muestreadores ACFL-VERAM son una buena alternativa frente a los dispositivos convencionales, para el muestreo de compuestos orgánicos (por ejemplo, BTEX) en el aire. Además, como se ha comentado anteriormente los muestreadores de tipo Radiello se han desarrollado para aplicaciones concretas, exigiendo el empleo de un muestreador diferente para cada tipo de analito o grupo de analitos, y por otro lado este tipo de muestreador sólo es capaz de captar los analitos del aire de forma radial. En cambio los muestreadores VERAM rellenos de fases sólidas presentan la ventaja de realizar un muestreo multidireccional, aparte de incrementar la versatilidad de dichos muestreadores gracias a la mezcla de fases sólidas que permite analizar todos los contaminantes presentes en el aire o, realizar un muestreo específico en función de la polaridad o funcionalidad de los contaminantes que se quieran analizar.

Ejemplo 3

Características del método de análisis utilizando los diferentes muestreadores estudiados

Se obtuvieron curvas de calibración de BTEX para cada uno de los muestreadores utilizados. Se añadieron 5 µL de diferentes mezclas de estándares de BTEX (disueltos en acetona) a las concentraciones de 10, 100, 1000, 10000 y 100000 mg/L para cada compuesto.

En el caso de los muestreadores VERAM descritos en la presente invención y ejemplificado en el muestreador ACFL-VERAM, las curvas de calibración obtenidas se mantuvieron lineales para una amplia gama de las concentraciones que fueron desde 50 ng a 500 µg, con coeficientes de correlación de 0,9996 a 0,9999. Esta gran linealidad permite el empleo de estos muestreadores tanto en ambientes limpios como en atmósferas altamente contaminadas.

Los valores del límite de detección (LOD) de los contaminantes estudiados empleando estos muestreadores se establecieron en función de la relación señal/ruido repetida tres veces, y posteriormente dichos LODs se calcularon utilizando el software Xcalibur (Thermo Finnigan; Waltham, MS, USA). La repetibilidad del procedimiento desarrollado se evaluó en función de la desviación estándar relativa (RSD) de cinco mediciones realizadas con membranas enriquecidas con 50 ng de la mezcla de estándares de BTEX. Los LOD obtenidos para los compuestos estudiados fueron de 1 ng por muestreador y la RSD fue inferior al 7% en todos los casos. En la Tabla 3 se muestran los principales parámetros analíticos obtenidos para cada uno de los muestreadores analizados, ACFL-VERAM, SPMD con trioleína y Radiello. Se puede observar que se produce una ligera mejora en la sensibilidad y el límite de detección en el caso de los muestreadores ACFL-VERAM en comparación con los muestreadores SPMD con trioleína. La enorme mejora de sensibilidad respecto de los muestreadores Radiello, se puede explicar por el empleo de la extracción de los contaminantes con disolventes, si bien se debe tener en cuenta que la sensibilidad de los muestreadores de Radiello se puede incrementar en el caso de dispositivos de desorción térmica a alta temperatura que permitirían mejorar la relación señal ruido.

TABLA 3

Parámetros analíticos empleados para los tres muestreadores pasivos evaluados

Parámetro	ACFL-VERAM	SPMDs	Radiello
Cantidad de relleno	5 mg AC+50 mg FL	100 µL trioleína	500 mg CA
Extracción	HS	HS	Solvente
Disolventes	-	0.1 mL trioleína	2 mL CS ₂
Automatización	Sí	Sí	No
Coste aproximado (€)	0.1	1.5	20
LOD (ng/muestra)	1	1	1000 ^a
LOD _{25°C,24h} (µg/m ³)			
B	1.7	6.3	9 ^b
T	0.7	2.4	9 ^b
E	0.4	1.1	10 ^b
(m,p)-X	0.3	1.0	10 ^b
o-X	0.3	0.8	11 ^b
LOD _{25°C,1h} (µg/m ³)			
B	41	56	208 ^b
T	17	21	225 ^b
E	11	10	245 ^b
(m,p)-X	8	9	238 ^b
o-X	7	8	256 ^b

LOD: Límite de detección inferior; B: benceno; T: tolueno; E: etilbenceno; m,p,o-X: meta-, para-, orto-xileno; ^a Protocolo Radiello recomendado para la extracción con 2 mL CS₂ y 1 µL de inyección; ^b Se debe tener en cuenta que LOD mejoraría con el uso de Radiello con desorción térmica.

Ejemplo 4

Establecimiento de los parámetros de absorción

La absorción de contaminantes del aire con los muestreadores pasivos se explica en tres etapas sucesivas [25], en primer lugar una captación de absorción lineal, posteriormente una captación curvilínea y finalmente un estado de equilibrio. Todos los compuestos retenidos deberían seguir un modelo lineal o de equilibrio, empleando un modelo u otro en función principalmente del tiempo de muestreo empleado y en algunos casos de la temperatura del aire [28].

Mediante isotermas de absorción se estudiará el comportamiento de absorción de cada analito así como el coeficiente de partición muestreador-aire en el equilibrio (K_{MA}) y velocidad de muestreo (R_S), que nos sirven para obtener datos cuantitativos de los compuestos orgánicos volátiles en atmósfera empleando tiempos de muestreos medios o bajos respectivamente, para poder transferir a concentración en aire las cantidades determinadas en el muestreador. Con el fin de obtener los correspondientes parámetros de calibración, K_{MA} y R_S para los compuestos BTEX utilizando tanto los muestreadores SPMDs con trioleína, como los muestreadores de la presente invención, ACFL-VERAM, se añadieron 5 µL de estándares de BTEX (1 g/L) disueltos en acetona a un trozo de papel de filtro (2 cm²) el cual se colocó dentro de botellas de vidrio cerradas de una capacidad aproximada de 2,85±0,01 L. Por lo tanto, la concentración de aire en las botellas, si suponemos que la cantidad completa de BTEX está en la fase gaseosa, fue de 1,75 mg/m³ en todos los casos, dato utilizado para los posteriores análisis. Posteriormente, cada uno de los muestreadores se colocó dentro de diferentes botellas y se mantuvieron durante diferentes tiempos de exposición, 1, 3, 5, 7, 24 y 48 horas. No se testaron tiempos más largos ya que el objetivo de esta invención es obtener una herramienta rápida para la monitorización de contaminantes en aire. Este procedimiento se llevó a cabo por triplicado, en una habitación con

temperatura controlada de 14, 20 y 25°C y, además, dentro de una nevera a 8°C. Los cambios de temperatura fueron menores de 0,5°C en todos los casos. Se realizaron estudios comparativos, como hemos mencionado anteriormente, con muestreadores SPMD con trioleína, en las mismas condiciones de tiempos y temperatura, con el fin de obtener las constantes correspondientes.

5 El comportamiento de captación de compuestos BTEX mostrado por los muestreadores testados en este ejemplo. ACFL-VERAM y SMPD con trioleína, fue diferente. En el caso del muestreador SPMD con trioleína la fase de equilibrio se alcanzó después de 6-8 horas, pero con los muestreadores ACFL-VERAM, objeto de la presente invención, la fase de equilibrio no se alcanzó antes de las 24 horas. La variación de la temperatura, de 8 a 25°C, no produjo cambios
10 en los tiempos utilizados por los muestreadores para llegar a la fase de equilibrio. Por lo tanto, si realizamos un muestreo de contaminantes BTEX de 24 horas, deberemos utilizar un modelo de equilibrio para la cuantificación mediante SPMD con trioleína y un modelo de lineal para el caso de los muestreadores ACFL-VERAM. En el caso de realizar muestreos a tiempos cortos, por ejemplo de 1 hora, se deberá utilizar un modelo lineal para analizar la absorción de contaminantes en ambos muestreadores. En la Figura 3 se muestra el perfil de captura para cada uno de los componentes BTEX con cada muestreador a una temperatura de 25°C. El porcentaje de absorción de los muestreadores ACFL-VERAM (Figura 3B) es mayor, dos a tres veces superior que el de los muestreadores SPMD con trioleína (Figura 3A), mejorando por tanto el muestreador objeto de la presente invención, VERAM, el rendimiento de los muestreadores de membrana estándar.

20 Ejemplo 5

Variación de los parámetros de calibración R_s y K_{ma} frente a la temperatura

25 Como hemos mencionado anteriormente, los parámetros de calibración se calcularon independientemente para cada uno de los muestreadores analizados, ACFL-VERAM y SPMD con trioleína y a diferentes temperaturas 8, 14, 20 y 25°C.

30 En las figuras 4 y 5 se muestra la variación respecto a la temperatura de los valores de R_s y K_{MA} para cada uno de los muestreadores analizados. En el caso de los análisis realizados en la fase de equilibrio de los muestreadores se observa que la absorción de los BTEX se incrementó a medida que aumenta la temperatura cuando el muestreo se realiza con los muestreadores ACFL-VERAM, pero en el caso de los muestreadores SPMD con trioleína, sucedió lo contrario, la absorción de los BTEX disminuye a medida que aumenta la temperatura, lo que podrá explicarse por la mejor retención de los analitos en la fase sólida rellena, así, una vez atrapado un contaminante en el muestreador será más difícil su desorción a temperaturas bajas cuando se emplea VERAM que cuando se emplea SPMDs. El comportamiento observado de los muestreadores SPMDs con trioleína está en consonancia con anteriores estudios que muestran la absorción de naftaleno, o-clorofenol y p-diclorobenceno varía en función de la temperatura del aire, desde -16 a 40°C [28].

40 La variación de los valores de las constantes R_s y K_{MA} , fueron similares en función de los muestreadores utilizados. Así en el caso de los muestreadores ACFL-VERAM, ambas constantes aumentan con la temperatura (Figura 4A y 5A) y en el caso de los muestreadores SPMDs con trioleína, ambas constantes disminuyen en función de la temperatura (Figura 4B y 5B). Estas variaciones no se pueden introducir en un modelo simple que tenga en cuenta la variación de la temperatura, por lo tanto, se realizó una interpolación entre los gráficos obtenidos para distintas temperaturas de referencia, con el fin de obtener los correspondientes valores de R_s para cada temperatura específica. El comportamiento observado para ACFL-VERAM fue similar al observado para otros muestreadores pasivos basados en fases sólidas de carbón activo y muestreadores difusivos de Radiello [29].

50 Ejemplo 6

Estudios comparativos de los muestreadores ACFL-VERAM con muestreadores SPMD y Radiello en aparcamientos y salas de calderas

55 Se evaluó la contaminación del aire de diferentes aparcamientos y salas de calderas de tanques de gasóleo mediante el empleo de los muestreadores ACFL-VERAM, SMPD con trioleína y Radiello mediante el uso de una triple de toma de muestras. Los lugares de muestreo se seleccionaron debido a su alta contaminación por gasolina o diesel. La temperatura del aire en los sitios de muestreo varía de 4 a 24°C.

60 Los muestreadores se colocaron 2 m por encima del suelo en diferentes aparcamientos cerrados y habitaciones con caldera de gasóleo, y se mantuvieron durante 24 horas para evaluar la contaminación por BTEX del aire inhalado por los clientes y residentes de las zonas de muestreo. Transcurrido dicho tiempo, cada uno de los muestreadores se analizó mediante la correspondiente metodología: determinación directa mediante HS-GC-MS para los dispositivos de membrana (SPMD con trioleína y ACFL-VERAM) y en el caso de los dispositivos de Radiello, una extracción mediante CS₂ seguida de una medida por GC-MS. Se realizó también la medida de contaminantes en blancos de SPMDs con trioleína y ACFL-VERAM, que no se expusieron a contaminantes ambientales y se procedió a su medición para confirmar la ausencia de contaminaciones en el proceso de fabricación y transporte de los muestreadores.

ES 2 345 597 A1

La medida de los contaminantes presentes en los muestreadores ACFL-VERAM se realizó mediante desorción térmica utilizando un inyector de espacio en cabeza, HS2000 (Finnigan; Waltham, MS, USA). La vaporización de los contaminantes BTEX presentes en las membranas de los muestreadores se llevó a cabo a 150°C durante 20 min, al igual que se hizo en estudios anteriores (15). La temperatura de la jeringa se fijó a 150°C, con un flujo constante de aire. Se inyectó en el cromatógrafo de gases Finnigan Trace (Finnigan; Waltham, MS, USA) un volumen de 2 ml de la fracción HS (división de flujo 1:10) a 200°C, empleando helio como gas portador a un flujo constante de 1 mL/min. Los compuestos volátiles se separaron en la columna cromatográfica utilizando un programa de temperaturas en el que se fijó 40°C durante 10 min., aumentando a un ritmo de 20°C/min hasta llegar a una temperatura final de 200°C, la cual se mantuvo durante 2 min. Posteriormente estos contaminantes se analizaron en el detector de espectrometría de masas Finnigan Polaris Q. La línea de transferencia y la fuente se mantuvieron a temperaturas de 300°C y 250°C, respectivamente. Se empleó un flujo de impacto de electrones de ionización de 70 eV y un intervalo de barrido de masas que varía desde 75 a 110 m/z, para conseguir un análisis completo de los iones obtenidos. La medición de los analitos se llevó a cabo a las relaciones masa/carga de 77 y 78 m/z para el benceno, 91 y 92 m/z para el tolueno y 91 y 106 m/z para el etilbenceno y los isómeros del xileno [1].

Para la medida de la concentración de BTEX obtenida mediante los muestreadores Radiello, se siguieron las instrucciones del proveedor. Se inyectó 1 µL de extracto de la muestra y se emplearon los mismos parámetros cromatográficos y espectrométricos que los empleados para los análisis de los contaminantes presentes en los muestreadores ACFL-VERAM mencionados arriba.

Los valores medios en el tiempo (TWA) de la concentración de los compuestos BTEX se calcularon basándose en las constantes experimentales de calibración obtenidas para cada uno de los muestreadores y en función del tiempo de exposición de cada muestreador. La correlación entre la cantidad de contaminantes encontrados en los muestreadores ACFL-VERAM y la concentración media de compuestos en función del tiempo (TWA), de los contaminantes en el aire se estableció a partir de la fórmula 1 [25].

$$C_{AIR} = \frac{N_s}{R_s t} \quad \text{(Fórmula 1)}$$

donde C_{AIR} (ng/m³) es la concentración TWA de los compuestos BTEX en el aire, N_s (ng) es la cantidad de compuestos BTEX encontrada en los muestreadores; R_s (m³/h) es la velocidad de muestreo de los compuestos estudiados, y t (h) es el tiempo de muestreo.

La concentración TWA de contaminantes en el aire evaluada mediante muestreadores SPMDs con trioleína se calculó mediante el modelo de equilibrio mostrado en la fórmula 2 [25],

$$C_{AIR} = \frac{N_s}{K_{MA}} \quad \text{(Fórmula 2)}$$

donde K_{MA} (L) es el coeficiente de partición muestreador/aire en la fase de equilibrio de los muestreadores SPMD.

El modelo de calibración y los respectivos parámetros para los muestreadores de Radiello se obtuvieron de la ficha técnica proporcionada por el proveedor, con valores de R_s de 80 ml/min para el benceno, 74 ml/min para tolueno, 68 ml/min para etilbenceno, 70 ml/min para (m, p)-xileno y 65 ml/min para o-xileno [29]. Los valores de R_s antes mencionados son muy altos debido al alto contenido en CA en los muestreadores de Radiello, 530 mg frente a 5 mg empleados en ACFL-VERAM.

Los resultados obtenidos para la concentración TWA de los contaminantes BTEX medida con los muestreadores de Radiello, SPMDs con trioleína y ACFL-VERAM fueron equivalentes, si se tienen en cuenta las grandes diferencias entre los muestreadores empleados y sus correspondientes modelos matemáticos utilizados para evaluar la concentración de aire medida con cada muestreador, lo que pone de manifiesto que, con las ventajas antes indicadas de bajo coste, versatilidad, ausencia de empleo de disolventes para su análisis y sensibilidad, el modelo VERAM que se propone proporciona una alternativa a los ya existentes para el monitoreo de contaminantes en aire.

Las ecuaciones de regresión entre las concentraciones obtenidas de BTEX empleando cada uno de los muestreadores utilizados en los diferentes puntos de muestreo fueron:

$$C_{ACFL-SPMS} = (20 \pm 20) + (1,03 \pm 0,05) \text{ frente a } C_{Radiello} \text{ (n=55, } R^2=0,978) \text{ y}$$

$$C_{ACFL-SPMS} = (10 \pm 20) + (1,00 \pm 0,05) \text{ frente a } C_{SPMD} \text{ (n = 55, } R^2=0,973)$$

En estas ecuaciones los valores de ordenada en el origen y de pendiente fueron estadísticamente comparables a 0 y 1, respectivamente, para un nivel de probabilidad del 95%. Por lo tanto, se puede concluir que los resultados obtenidos con los muestreadores ACFL-VERAM son estadísticamente comparables con los obtenidos mediante el uso de muestreadores SPMDs con trioleína o Radiello.

Es de destacar que también se detectaron otros compuestos derivados del petróleo en este muestreo, como propilbenceno, etil-metil-bencenos y trimetilbencenos, incrementando la utilidad de la metodología propuesta por VERAM para el muestreo de otros compuestos volátiles o semivolátiles en aire.

10 Bibliografía

- [1] FA. **Esteve-Turrillas**, S. *et al. Anal. Chim. Acta*; 2007; 587: 89-96.
- [2] A.L. **Hinwood**, C *et al; Chemosphere*, 2007; 66:533-541.
- 15 [3] U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov>
- [4] A. **Kot-Wasik**, B *et al; Anal. Chim. Acta*. 2007; 602:141-163
- 20 [5] K. **Booij**, H.E. *et al. Environ. Sci. Technol.* 2003; 37:361
- [6] US2007163436
- [7] US2002148355
- 25 [8] WO2008015031;
- [9] WO2008015030;
- [10] WO2008015029;
- 30 [11] ES2117353T
- [12] J.D. **Petty**, J.N. *et al. Chemosphere*. 1993; 27:160938
- 35 [13] M.R. **Ras-Mallorqui**, R.M. *et al. Talanta*. 2007, 72:941-950
- [14] E.M. **Martins**, G. *et al. Chemosphere* 67 (2007) 2096-2103.
- [15] M.I. **Khoder**, *Atmospheric Environment* 41 (2007) 554-566.
- 40 [16] A. **Serrano**, M. **Gallego**, *J. Sep. Sci.* 2006; 29:33-40.
- [17] P. **Schneider** P, *et al. J. Exposure Anal. Environ. Epidemiology*. 1999, 9:282-292.
- 45 [18] S. **Shojania**, *et al. Talanta*. 1999, 50:193-205.
- [19] B. **Zabiegala**, T *et al. Atmos. Environ.* 2002; 36:2907-2916;
- [20] P. **Bruno**, M *et al. Atmos. Environ.* 2005; 39:1347-1355;
- 50 [20] V. **Larroque**, *et al. J. Environ. Monitor.* 2006, 8:106-111.
- [21] F.A. **Esteve-Turrillas**, *et al. Anal. Chim. Acta*. 2007, 593:108-116
- [22] K. **Booij**, *et al. Chemosphere*, 2002, 46:1157.
- 55 [23] A.W. **Leonard**, *et al. Environ. Toxicol. Chem.* 2002, 21:2591
- [24] W.Y. **Zhao**, *et al. Chemosphere*, 2006, 62:1623
- 60 [25] F.A. **Esteve-Turrillas**, *et al. Talanta*. 2008, 74:443-457
- [26] US5098573
- [27] CA2037320
- 65 [28] A. **Cicenaite** *et al. Atmos Environ.* 2007, 41:2844-2850
- [29] Radiello technical sheet nº 130-01-2006. www.radiello.com

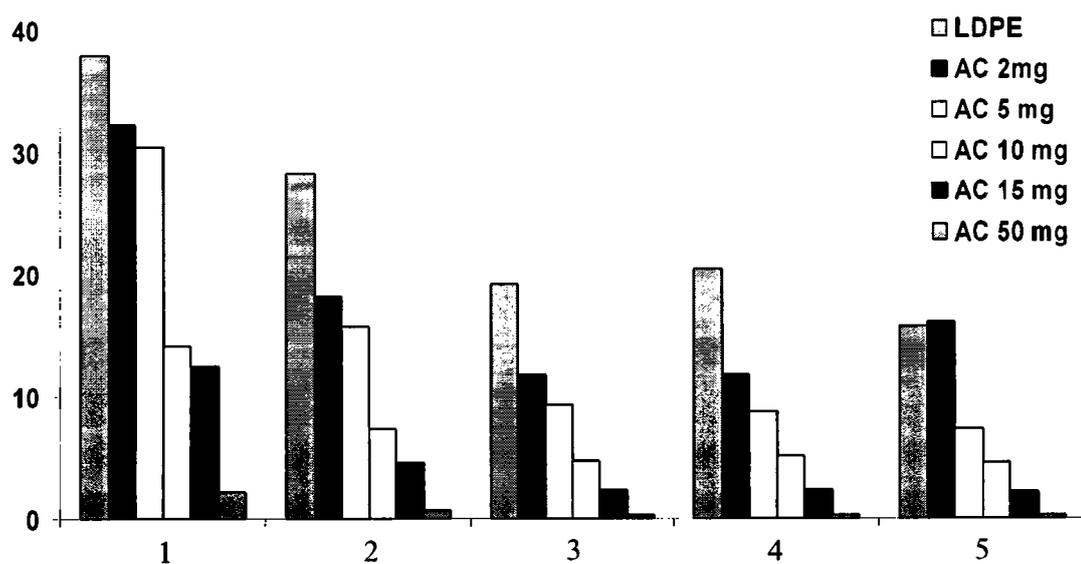
ES 2 345 597 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Muestreador pasivo de contaminantes atmosféricos que consiste en un dispositivo de membrana semipermeable plana de tipo tubo polimérico rellena con al menos una fase sólida.
2. Muestreador según la reivindicación 1 **caracterizado** porque los contaminantes medidos son compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles.
- 10 3. Muestreador según la reivindicación 2 **caracterizado** porque los compuestos orgánicos volátiles se seleccionan entre propilbenceno, etilmetilbenceno, trimetilbenceno y preferentemente benceno, tolueno, etilbenceno, orto-, meta- y para-xileno.
- 15 4. Muestreador según la reivindicación 2 **caracterizado** porque los compuestos orgánicos semivolátiles se seleccionan entre pesticidas y explosivos.
5. Muestreador según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el tubo polimérico empleado depende del tipo de contaminante a determinar.
- 20 6. Muestreador según la reivindicación 5 **caracterizado** porque el tubo polimérico empleado se selecciona entre un tubo de poliétersulfona, polioximetileno, siliconas, polidimetilsiloxano, polietileno de baja densidad, poliprolileno, acetato de celulosa u otros polímeros.
- 25 7. Muestreador según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la fase sólida se selecciona entre: AC, GCB, DE, CH, C₈, C₁₈, PH, NH₂, SAX, 2-OH, CN, TX, AL, FL, SI o combinaciones de las mismas.
8. Muestreador según la reivindicación 7 **caracterizado** porque la fase sólida es preferentemente una mezcla de carbón activo y Florisil.
- 30 9. Procedimiento de monitorización de contaminantes atmosféricos mediante muestreo pasivo con el muestreador de las reivindicaciones 1-8, que comprende los siguientes pasos:
- 35 a) Relleno de la membrana semipermeable plana de tipo tubo polimérico con al menos una fase sólida.
- b) Sellado de la membrana semipermeable plana de tipo tubo polimérico.
- c) Puesta en contacto del muestreador con los contaminantes atmosféricos en los lugares y durante los tiempos apropiados.
- 40 d) Recogida de la membrana del muestreador y extracción de los contaminantes presentes en la misma mediante desorción térmica con un inyector de espacio en cabeza.
- e) Separación de los contaminantes de una muestra extraída de la etapa d) mediante cromatografía de gases.
- 45 f) Identificación y cuantificación de los contaminantes separados en la etapa e) mediante espectrometría de masas.
- g) Cálculo de las concentraciones en aire a partir de la cantidad de contaminantes determinada en el muestreador, la temperatura media, el tiempo de muestreo y las constantes R_S y/o K_{Ma} determinadas a partir de las isothermas de adsorción.
- 50
- 55
- 60
- 65

FIGURA 1

A)



B)

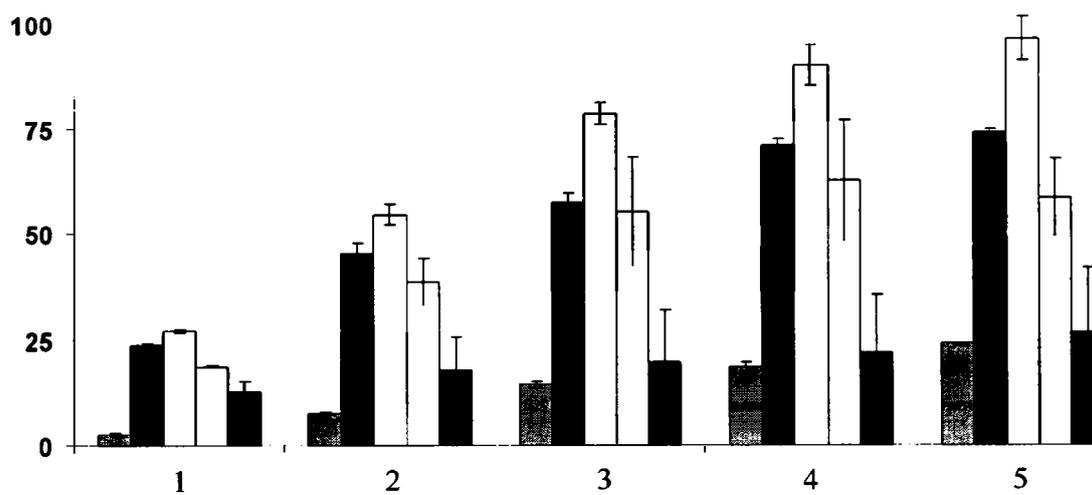


FIGURA 2

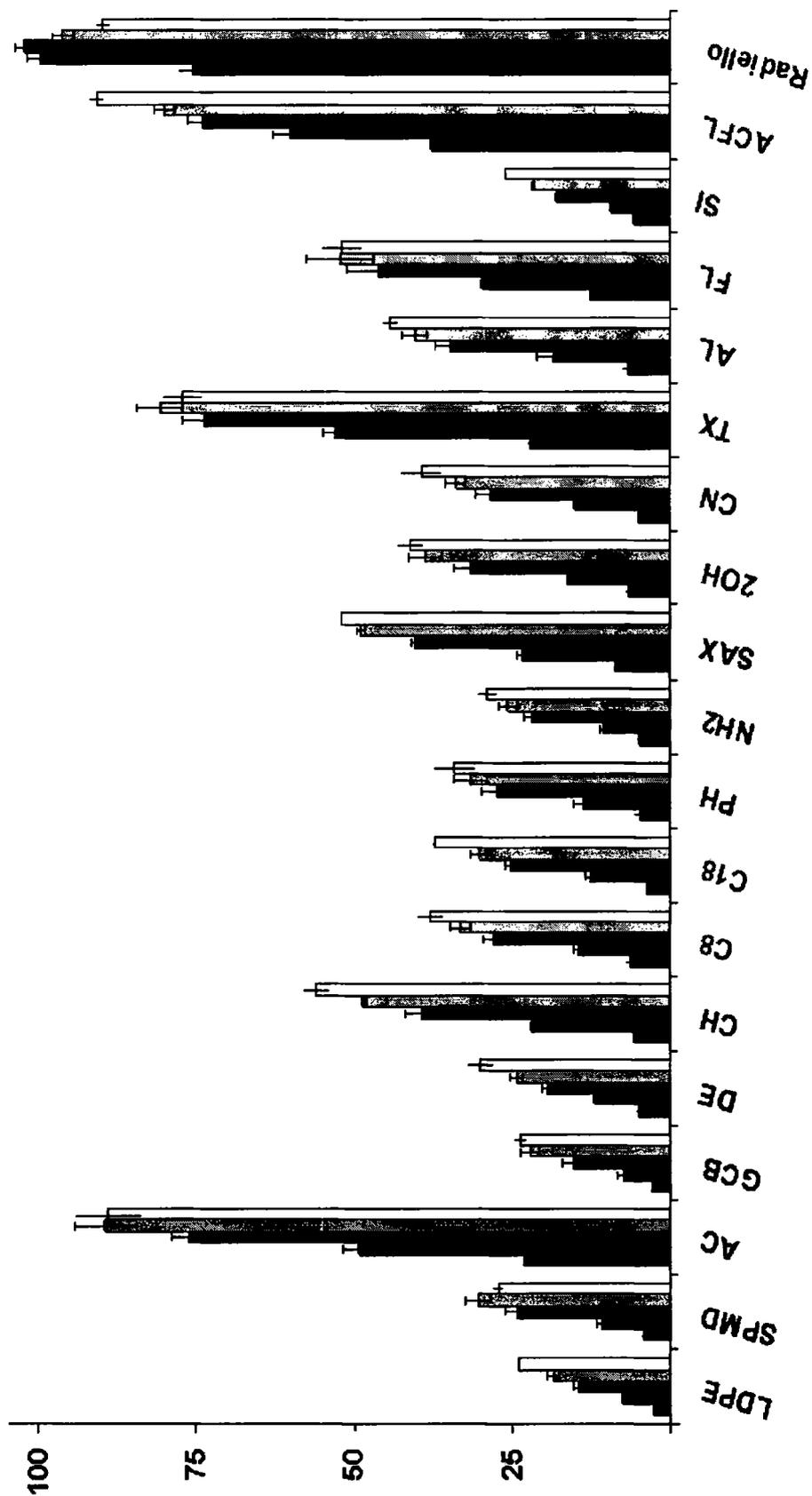


FIGURA 3

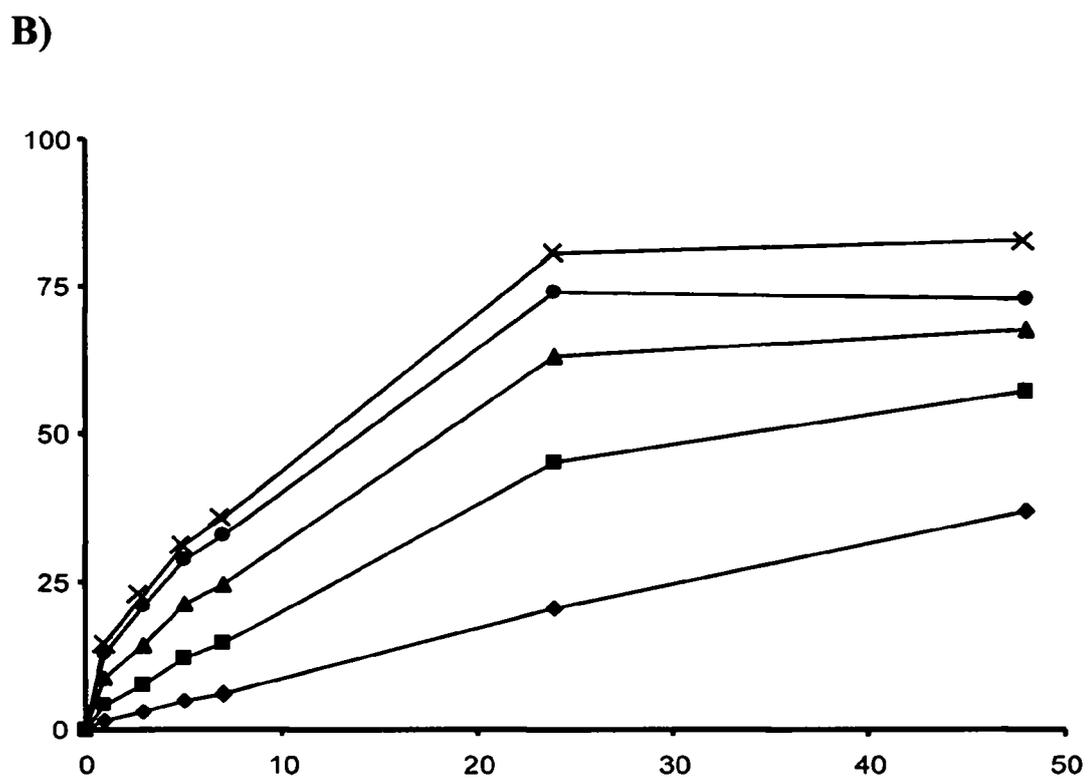
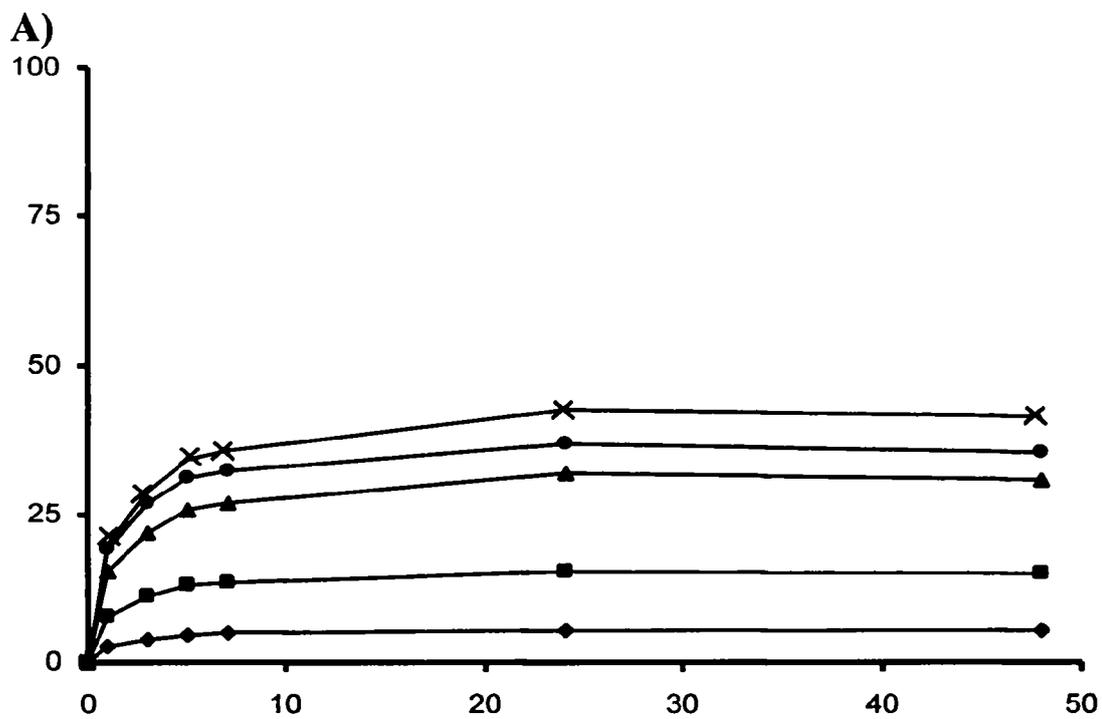


FIGURA 4

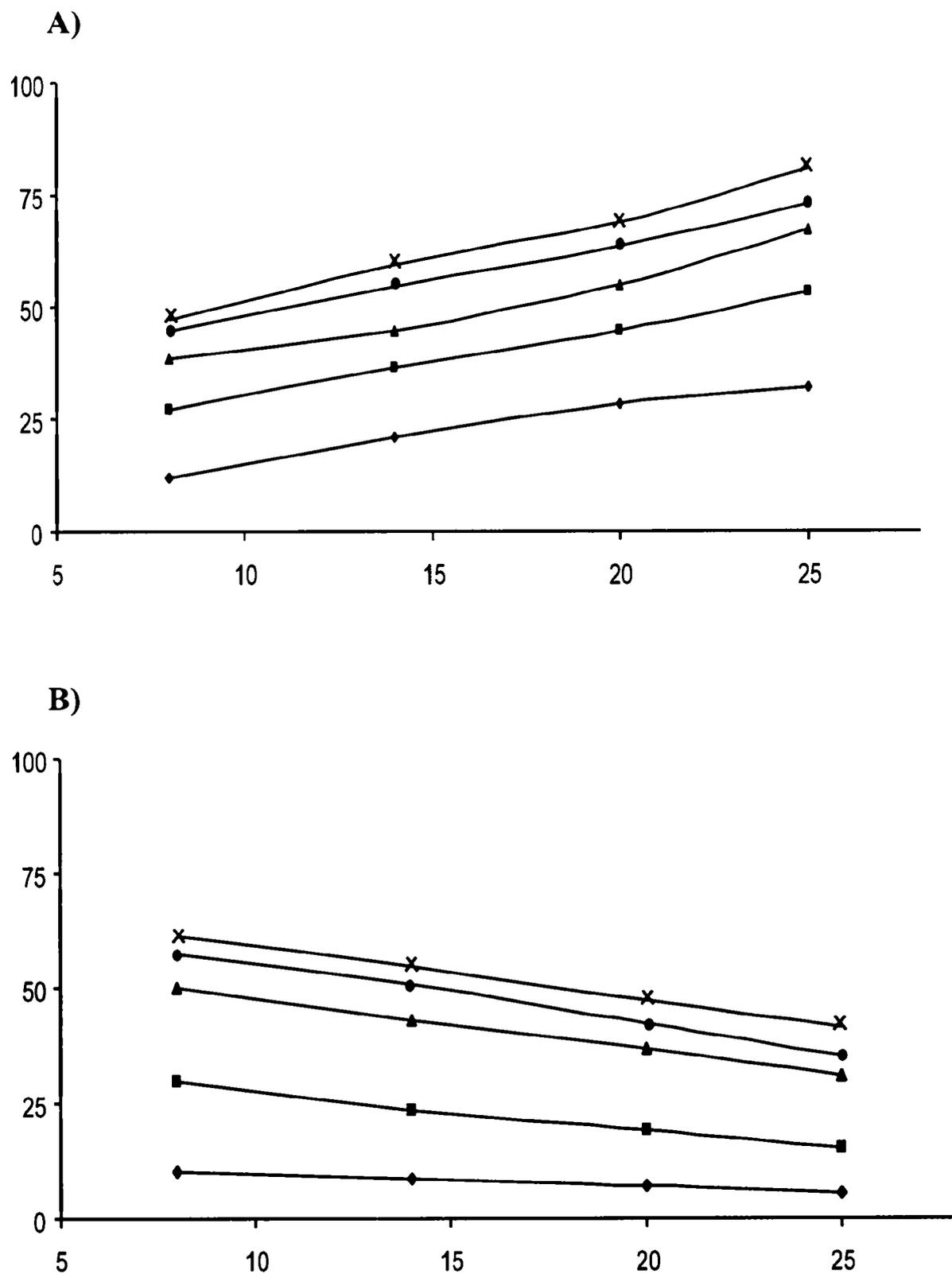
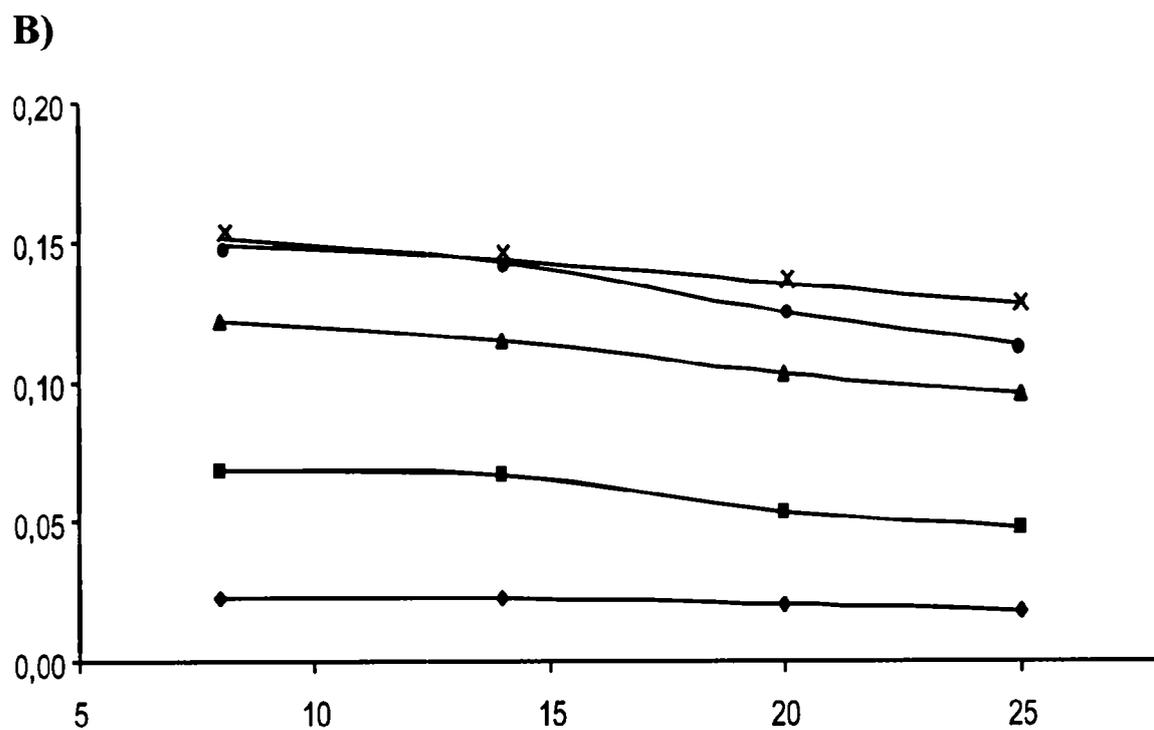
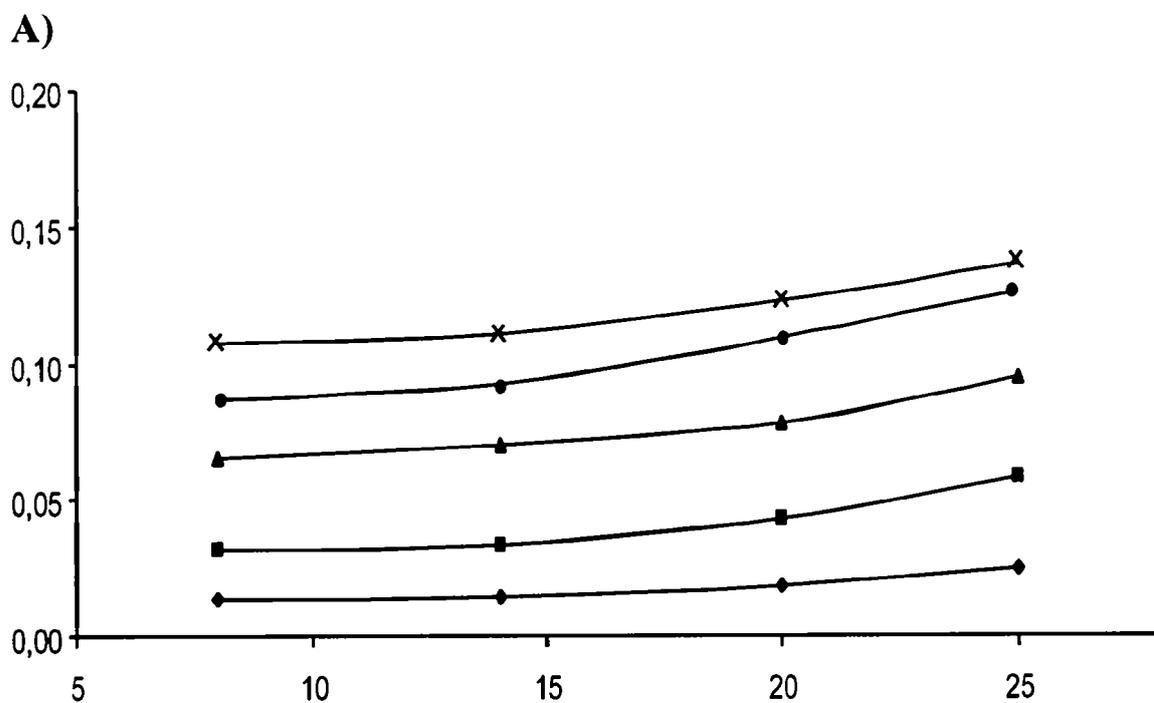


FIGURA 5





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 345 597

② Nº de solicitud: 200900912

③ Fecha de presentación de la solicitud: 25.03.2009

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **G01N 1/22** (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	DE 20314455U U1 (WENZEL VOLKER) 26.02.2004, párrafos 8, 11, 16-22.	1-7
A	ESTEVE-TURRILLAS, F.A. ET AL. "Assessing air quality inside vehicles and at filling stations by monitoring benzene, toluene, ethylbenzene and xylene with the use of semipermeable devices" Analytical Chimica Acta 03.05.2007, Vol.593, Páginas 108-116, apartados 2.1, 2.2.1 y 2.2.5.	9
A	ESTEVE-TURRILLAS, F.A. ET AL. "New perspectives in the use of semipermeable devices as passive samplers" Talanta 22.06.2007, Vol.74, Páginas 443-457, apartados 1, 2, 3.1, 4.2, 6.2.5, 6.4.2.	1-9
A	US 2002148355 A (SMITH ET AL.) 17.10.2002, párrafos 2,3,12-14.	1-9
A	BARRO, R. ET AL. "Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls" Journal of Chromatography A 06.11.2008, Vol.1216, Páginas 540-566, apartados 2.1.3, 2.2, 2.3.	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

01.07.2010

Examinador

A. Urrecha Espluga

Página

1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N, B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, TXTUS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.07.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	8-9	SÍ
	Reivindicaciones	1-7	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	8-9	SÍ
	Reivindicaciones	1-7	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	DE20314455U1	26-02-2004
D02	Analytica Chimica Acta, Vol.593, Páginas 108-116	03-05-2007

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un muestreador pasivo de contaminantes atmosféricos que consiste en un dispositivo de membrana semipermeable plana del tipo tubo polimérico rellena con al menos una fase sólida y el procedimiento de monitorización de contaminantes atmosféricos mediante muestreo pasivo con el muestreador anterior.

El documento D01 divulga un muestreador pasivo de contaminantes atmosféricos (compuestos organoclorados, pesticidas), que consiste en un dispositivo de membrana semipermeable de polietileno de baja densidad rellena con una fase sólida (párrafos 8, 11, 16-22).

El documento D02 divulga un procedimiento de monitorización de contaminantes atmosféricos mediante muestreo pasivo que comprende, el relleno de una membrana semipermeable plana de tipo tubo polimérico con trioleína, el sellado de la membrana, la puesta en contacto del muestreador con los contaminantes atmosféricos, la extracción de los contaminantes presentes en la misma mediante desorción térmica con un inyector de espacio en cabeza, la separación de los contaminantes extraídos mediante cromatografía de gases y la identificación y cuantificación de los mismos mediante espectrometría de masas (apartados 2.1, 2.2.1 y 2.2.5).

En consecuencia, el objeto técnico de las reivindicaciones 1-7 carece de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D01 (Art. 6.1 de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes).

Ninguno de los documentos citados, ni ninguna combinación relevante de los mismos, divulga un muestreador que consista en un membrana semipermeable plana del tipo tubo polimérico rellena con una fase sólida que sea mezcla de carbón activo y florisil, ni un procedimiento de monitorización de contaminantes atmosféricos mediante muestreo pasivo con un muestreador que consista en un membrana semipermeable plana del tipo tubo polimérico rellena con al menos una fase sólida en el que la extracción de los contaminantes adsorbidos en la fase sólida se realice por desorción térmica con un inyector de espacio en cabeza.

En consecuencia, el objeto técnico de las reivindicaciones 8-9 es nuevo y se considera que implica actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes).