

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 636**

51 Int. Cl.:
B01D 53/02 (2006.01)
G01N 30/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01942326 .8**
96 Fecha de presentación: **12.01.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1251939**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.10.2002**

54 Título: **MODULACIÓN TÉRMICA TRANSVERSAL.**

30 Prioridad:
12.01.2000 US 175727 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.12.2011

73 Titular/es:
**ZOEX LICENSING CORPORATION
211 N. 44TH STREET
LINCOLN, NE 68503, US**

72 Inventor/es:
**LEDFORD, Edward, B.;
BILLESBACH, Chris, A. y
TERMAAT, Joel, R.**

74 Agente: **Curell Aguila, Marcelino**

ES 2 369 636 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

Modulación térmica transversal.

5 **Antecedentes de la invención**

En la técnica de la cromatografía de gases, el procedimiento de modulación térmica ha hecho posible técnicas de separación multidimensional exhaustiva que han revelado una complejidad sorprendente en muchas mezclas químicas, especialmente el petróleo y los líquidos derivados del petróleo.

10 En la técnica anterior, los procedimientos de modulación térmica han comprendido las etapas que consisten en calentar secciones de columnas capilares con películas resistivas que reciben impulsos eléctricos, o la creación de zonas calentadas o enfriadas que se mueven en una dirección longitudinal a lo largo de segmentos de columnas, estando mediado el movimiento de las zonas por dispositivos mecánicos. Se describen técnicas de calentamiento resistivo, y técnicas de calentamiento por barrido mecánico, en las patentes US n^{os} 5.196.039 concedida a Phillips *et al.*, y 6.007.602 concedida a Ledford, Jr. *et al.*, y en la memoria de patente europea n^o EPO 522 150 B1 correspondiente a la publicación PCT WO 92/13622, que se incorporan a la presente memoria en su totalidad como referencia. Se describen técnicas de enfriamiento de traslación longitudinal por Marriott en P. Marriott, y R. Kinghorn, *Trends in Analytical Chemistry*, 1999, 18, 114, que también se incorpora a la presente memoria en su totalidad como referencia.

25 Las técnicas de traslación mecánica presentan la ventaja de ser más robustas y fiables que las técnicas de calentamiento resistivo. Sin embargo, las técnicas de traslación mecánica utilizadas en la técnica anterior presentan algunas desventajas. En general, los calentadores o enfriadores en movimiento no son deseables porque constituyen aparatos complejos propensos a diversas formas de fallo mecánico. La colocación de columnas en calentadores y enfriadores con traslación mecánica es inconveniente. La inercia de los calentadores y enfriadores con traslación mecánica fija límites a la frecuencia de modulación térmica. Esto es una grave limitación, ya que las técnicas cromatográficas con más dimensiones, tales como cromatografía de gases tridimensional, se benefician de una modulación térmica a alta frecuencia. Las formas de realización de la técnica anterior también han utilizado el baño de horno con agitación ambiental del cromatógrafo de gases para calentar o enfriar secciones del tubo modulador. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento derivadas del baño de horno con agitación fijan límites sobre los anchos de pulso químico mínimos que pueden lograrse, y por tanto la frecuencia de la modulación térmica.

35 **Sumario de la invención**

La técnica de la modulación térmica se mejora considerablemente mediante el procedimiento de la presente invención en el que los segmentos de calentamiento y enfriamiento de tubos moduladores alcanzan frecuencias de modulación en el intervalo de 2 Hz a 20 Hz. El procedimiento no conlleva ninguna parte móvil en las proximidades del tubo modulador y no presenta dificultades con respecto a alinear el tubo modulador con unos medios de calentamiento y enfriamiento.

45 La presente invención proporciona un aparato y un procedimiento de modulación térmica que incluye dirigir chorros de gas que fluye sustancialmente perpendicular a un tubo modulador en un dispositivo de separación cromatográfica, y comprende preferentemente dirigir chorros pulsados de gas perpendicular a un tubo modulador de cromatografía de gases. El aparato de la presente invención proporciona unos medios para dirigir chorros de gas sustancialmente perpendiculares a un tubo modulador y proporciona preferentemente unos medios para suministrar chorros de gas pulsados. Un resultado sorprendente es que incluso dentro del baño de horno con agitación de un cromatógrafo de gases, los chorros pueden calentar y enfriar segmentos de un tubo modulador distanciado por lo menos 2,0 cm de un orificio de salida de boquilla hasta temperaturas, y a velocidades de calentamiento y enfriamiento térmicas, adecuadas para una modulación térmica de alta velocidad. El baño de horno ambiental, aunque presenta una gran agitación por medio de un ventilador en el interior del horno de CG, no interfiere con la acción de calentamiento o enfriamiento de los chorros de gas dirigidos sobre el tubo modulador. Dado que los chorros de gas son espacialmente difusos, y las boquillas pueden estar físicamente alejados del tubo modulador, el acto de montar el tubo modulador en la trayectoria de los chorros de gas es mucho más sencillo que en técnicas de la técnica anterior para alinear tubos moduladores con unos medios de calentamiento y enfriamiento con traslación o rotación mecánica, un asunto importante desde el punto de vista de la facilidad de utilización y comercialización.

60 En la presente memoria, el presente procedimiento de modulación térmica por medio de chorros de gas dirigidos sustancialmente perpendiculares a un tubo modulador en un aparato cromatográfico se denominan procedimientos de "modulación térmica transversal", o más sencillamente, "modulación transversal". Las ventajas de la modulación térmica transversal resultarán más evidentes a partir de una descripción detallada del procedimiento haciendo referencia a la figura 1, que representa una forma de realización de la presente invención tal como se utilizaría en un cromatógrafo de gases bidimensional exhaustivo.

Debe apreciarse que tanto la descripción general anterior como la descripción siguiente detallada se proporcionan únicamente a título de ejemplo y explicación y se pretende que proporcionen una explicación adicional de la presente invención, tal como se reivindica.

5 Breve descripción de los dibujos

La invención se describirá con mayor detalle haciendo referencia a las figuras adjuntas, en las que:

10 la figura 1 es un diagrama esquemático de un aparato de cromatografía de gases según una forma de realización de la presente invención;

la figura 2 es un diagrama que representa la secuencia temporal de accionamiento de válvulas para las válvulas representadas en el aparato de la figura 1; y

15 las figuras 3A-3D son partes de un cromatograma de gases común obtenido a partir del aparato representado en la figura 1 utilizando un procedimiento según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

20 La presente invención se ejemplifica con el aparato representado en la figura 1. Una fuente de gas 1 portador, normalmente hidrógeno, alimenta a un inyector 2, conectado a una primera columna capilar 3, un conector 4 de tope, una segunda columna capilar 5 y un detector 6. El detector puede ser, por ejemplo, un detector por ionización de llama (FID). Las boquillas de gas 7a, 7b, 8a, y 8b dirigen flujos de gas transversales sobre la cabeza de la columna secundaria 5, formando así zonas térmicas 10 y 11 que pueden enfriarse y calentarse de manera alterna de
25 una manera conocida para producir modulación térmica. Las zonas 10 y 11 forman las segunda y primera fases, respectivamente, de un modulador térmico de dos fases. En la forma de realización mostrada en la figura 1, las boquillas 7b y 8b se representan en una vista desde un extremo, dirigiéndose sus corrientes de gas hacia el lector. Las boquillas 7b y 8b se utilizan para calentar la primera fase 11 y la segunda fase 10 del modulador térmico. A estas boquillas se les suministra un flujo de gas, normalmente nitrógeno, desde un depósito 12, a través de una
30 conexión en T 17b y válvulas solenoides 13a y 13b, que se utilizan para impulsar el flujo de gas hacia las boquillas 7b y 8b. El gas que sale de la válvula 13 pasa a través de un calentador 14 que recibe tensión eléctrica en contactos 15, que calienta el flujo de gas hacia la boquilla 7b. Las boquillas 7a y 8a se utilizan para dirigir gas enfriado a las fases de modulador 10 y 11. A estas boquillas se les suministra gas, normalmente nitrógeno, desde un depósito 16, que mediante una conexión en T 17, fluye hacia válvulas solenoides 18 y 19. Estas válvulas impulsan la corriente de
35 gas a través de un intercambiador 20 de calor provisto de un orificio de entrada 21 y un orificio de salida 22 a través de los cuales pasa un fluido refrigerante, normalmente ebullición de nitrógeno líquido. El fluido refrigerante enfría las corrientes de gas suministradas a las boquillas 7 y 8. Los chorros calientes 7b y 8b presentan un diámetro mayor que los chorros fríos 8a y 8b, provocando así que las regiones calentadas de las fases de modulador se solapen con las regiones enfriadas de las fases de modulador. Esta medida impide cualquier posibilidad de un punto frío en el
40 modulador, lo que corrompería la modulación térmica. Las corrientes de gas calientes se separan mediante un deflector 9, normalmente realizado en una placa de aluminio delgada, lo que impide que el chorro caliente aguas arriba 8b caliente la fase de modulador térmico aguas abajo 10, y que el chorro caliente aguas abajo 8a caliente la fase de modulador térmico aguas arriba 11.

45 En la práctica, el conjunto de chorros calientes y el conjunto de chorros fríos se montan en bloques de aluminio independientes separados mediante clavijas de acero de una manera comúnmente conocida en las técnicas mecánicas. Esta separación mecánica también es una separación térmica, lo que hace posible mantener los conjuntos de chorros calientes y fríos a diferentes temperaturas, siendo común una diferencia de temperatura de más de 200 grados centígrados. En funcionamiento, se inyecta una muestra que contiene una mezcla de sustancias
50 químicas en el inyector 2, y se somete a cromatografía en la columna 3. Las válvulas 13a, 13b, 18, y 19 se accionan en oposición de tal manera que las fases de modulador térmico 10 y 11 se enfrían y calientan de manera alterna, a la manera de la modulación térmica de dos fases conocida en la técnica anterior. Los pulsos químicos del modulador térmico experimentan una cromatografía adicional en la segunda columna 5, y avanzan hacia el detector 6 que registra un cromatograma bidimensional exhaustivo.

55 La columna secundaria 5 está alojada en una cámara 5a térmica separada con el fin de permitir el desacoplamiento térmico de la primera columna 3. Esta medida ayuda a ajustar el instrumento. La cámara 5a térmica secundaria puede ir por delante, a la vez o por detrás de la temperatura de la primera columna durante ejecuciones de temperatura programada. Cuando la temperatura de la cámara 5a va por delante de la temperatura de la primera
60 columna, algunas veces es deseable conectar la segunda columna al detector y al tubo modulador con tuberías de transferencia capilares no recubiertas. En este caso, la fase estacionaria en el tubo modulador debe terminar dentro de la región enfriada de la segunda fase del modulador térmico. Esta medida impide el ensanchamiento de los picos modulados, lo que puede producirse en la longitud de los tubos que conectan el modulador térmico con la cámara 5a secundaria, siempre que la temperatura de esta última vaya por delante de la temperatura de la primera columna 3.

65

Las columnas 3 y 5 pueden montarse en el horno de CG utilizando procedimientos comunes conocidos en las técnicas cromatográfica y mecánica. La cabeza de la segunda columna, que puede servir como tubo modulador, se monta por medio de ajustes de barrera comunes en la técnica cromatográfica, de manera que la columna se mantiene dentro de las corrientes de gas de salida de las boquillas 7a, 7b, 8a, y 8b. Los ajustes de barrera están generalmente accionados por resorte de modo que se tensiona ligeramente el tubo modulador cuando se coloca en las corrientes de salida de las boquillas de gas. Esta medida impide el arqueamiento del tubo modulador durante el ciclo de temperatura del horno.

Resulta más evidente el procedimiento de modulación térmica a partir de la figura 2, que representa una secuencia temporal en la que se accionan las válvulas 13a, 13b, 18, y 19 de modo que se produce un ciclo de modulación térmica de dos fases.

Tal como se muestra en la figura 2, las válvulas 18 y 19 están inicialmente encendidas, mientras que las válvulas 13a y 13b están inicialmente apagadas durante un periodo de tiempo, que puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0,75 segundos. Entonces se conmutan los estados de las válvulas 19 y 13b durante un periodo de tiempo, que puede ser, por ejemplo, de desde aproximadamente 0,15 hasta aproximadamente 0,35 segundos, tal como aproximadamente 0,25 segundos. Tras un retraso, que puede ser, por ejemplo, de desde aproximadamente 0,020 hasta aproximadamente 0,080 segundos, tal como aproximadamente 0,050 segundos, de duración, se conmutan los estados de las válvulas 18 y 13a durante un periodo de tiempo, que puede ser, por ejemplo, de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 0,5 segundos, tal como de aproximadamente 0,25 segundos. Esta secuencia de estados de válvula provoca en primer lugar que se caliente la fase de modulador aguas arriba 11 desde un estado inicialmente enfriado, seguido por el calentamiento de la fase de modulador aguas abajo 10 desde un estado inicialmente enfriado, realizando así una modulación térmica. Esta secuencia de acciones puede repetirse para realizar una modulación térmica de dos fases y cromatografía de gases bidimensional exhaustiva de la manera conocida en la técnica anterior.

La temperatura de los chorros de gas fríos es normalmente de -190 grados centígrados, y se mantiene haciendo fluir el gas a través de un serpentín enfriado por nitrógeno líquido antes de salir de la boquilla. Para mantener tales temperaturas frías en las boquillas de salida de gas, se requiere la utilización de una tubería de transferencia criogénica con revestimiento de vacío. Las boquillas de gas frías se forman aplanando los extremos de tubos que salen de la tubería de transferencia criogénica. Con enfriamiento con nitrógeno líquido, el modulador puede modular todas las sustancias orgánicas, incluyendo gas metano.

Un cromatógrafo de gases que presenta la construcción indicada en la figura 1, y que utiliza el presente procedimiento de modulación térmica transversal produce una excelente cromatografía de gases bidimensional exhaustiva (CG x CG), tal como se indica mediante un análisis de queroseno, tal como se muestra en el cromatograma de CG x CG de las figuras 3A-3D.

Los parámetros experimentales utilizados para obtener este cromatograma fueron los siguientes:

Primera columna: 4,0 metros de longitud, 100 μ de d.i., 3,5 μ de espesor de película, fase estacionaria DB-1

Segunda columna: 0,3 metros de longitud, 100 μ de d.i., 0,1 μ de espesor de película, fase estacionaria BPX-50

Tubo modulador: cabeza de segunda columna

Programa de temperatura: de 35°C a 250°C a 2,39°C/minuto

Inyector: fraccionado/sin fraccionamiento, razón de fraccionamiento 250:1, presión de descarga 18 psi, 275°C

Detector: 285°C, flujo de hidrógeno 70 cc/min, flujo de aire 400 cc/min

Muestra: Queroseno, puro, 0,1 ml inyectados

A partir de lo expuesto anteriormente resulta evidente que pueden introducirse variaciones en la presente forma de realización.

Pueden alterarse los chorros de gas mediante un deflector con rotación mecánica dispuesto entre los chorros y el tubo modulador. Una forma de realización de este tipo puede producir altas frecuencias de modulación.

La sincronización de pulsos puede variarse para ajustar el modulador térmico. Los pulsos de control de válvulas pueden solaparse en diversos grados. En una forma de realización de este tipo, los tiempos de calentamiento y enfriamiento de las fases de modulador se solaparán, y el grado de solapamiento puede variarse con el fin de ajustar el rendimiento del modulador.

La modulación térmica transversal se observa con un tubo capilar no recubierto en lugar de una columna capilar 5. En una forma de realización de este tipo, se utiliza la modulación térmica para potenciar la sensibilidad de un cromatógrafo de gases unidimensional por convención. La potenciación de la sensibilidad se deriva de efectos de concentración asociados con la modulación térmica. Se observa una mejora de la sensibilidad en un factor de 7 o más cuando la frecuencia de modulación térmica es de 2 Hz, y puede ser superior a un factor de 20 a frecuencias de modulación inferiores, lo que permite acumular más sustancias químicas en pulsos químicos definidos.

En la práctica, los diversos componentes representados en la figura 1 pueden ensamblarse en un dispositivo compacto que modifica un cromatógrafo de gases convencional.

Pueden formarse boquillas de gas aplanando los extremos de tubos de metal, que pueden llevarse a través de la parte superior del horno de cromatógrafo de gases, y hacer que se adentren en el mismo. El tubo modulador puede montarse con una abrazadera ubicada en el extremo del conjunto de boquillas.

Los conjuntos de boquillas pueden pivotarse mecánicamente a altas velocidades con el fin de lograr un calentamiento y enfriamiento alterno de las fases de modulador. Pueden lograrse frecuencias de modulación incluso superiores interrumpiendo los chorros de gas con un deflector rotado entre el chorro y el tubo modulador. Es posible lograr una modulación térmica de una única fase utilizando sólo una única boquilla de enfriamiento en un único segmento de columna capilar, y permitiendo que el baño de horno con agitación caliente la columna de manera ambiental cuando se altera o desvía el chorro de gas de enfriamiento.

Resulta evidente a partir de lo expuesto anteriormente que la presente invención presenta numerosas ventajas con respecto a los moduladores térmicos de la técnica anterior. Todos los componentes utilizados en el aparato con el que se implementa la modulación térmica transversal están reforzados y son robustos. La alineación de columnas, que ha planteado una dificultad de funcionamiento con calentadores y enfriadores con barrido mecánico de la técnica anterior, se simplifica enormemente mediante la presente invención, que conlleva sujetar un segmento de columna capilar que está suspendido entre las trayectorias de los chorros de gas. La presente invención puede eliminar la rotación o traslación de calentadores o enfriadores longitudinalmente a lo largo de la columna. Dado que las partes en movimiento de la presente invención son elementos de válvula, y normalmente elementos de válvula controlados, con poca inercia y rápidos tiempos de accionamiento, se logra fácilmente la modulación térmica a frecuencias de 2 Hz o superiores.

Todas estas ventajas se acumulan a partir del hecho sorprendente de que los chorros de gas pueden calentar y enfriar rápidamente segmentos de columna incluso en presencia de un baño al aire de horno con agitación vigorosa.

La presente invención se resume a continuación. La presente invención, entre otras cosas, se refiere a un procedimiento de modulación térmica de un elemento tubular en forma de una columna cromatográfica que lleva una sustancia de muestra a su través. El procedimiento comprende las etapas siguientes: (a) dirigir una primera y una segunda corriente de gas hacia dicho elemento tubular en una dirección sustancialmente transversal al elemento tubular, en el que la temperatura de la primera y la segunda corriente de gas se diferencia de la temperatura del elemento tubular; y (b) variar la velocidad de flujo de gas de la primera y la segunda corriente de gas en función del tiempo para modular térmicamente el elemento tubular. La primera corriente de gas se suministra preferentemente desde una boquilla de gas que presenta una salida de gas, y la etapa que consiste en variar la velocidad de flujo de gas comprende rotar un deflector entre la salida de gas y el elemento tubular de tal manera que el deflector interrumpa el flujo de la primera corriente de gas hacia el elemento tubular.

La primera y la segunda corriente de gas pueden comprender más de dos corrientes de gas, cada una dichas corrientes de gas se suministra desde una boquilla de gas respectiva que presenta una salida de gas respectiva, y fluyendo cada corriente de gas respectiva de manera sustancialmente transversal al elemento tubular, y en el que el procedimiento incluye variar la velocidad de flujo de gas de cada corriente de gas respectiva en función del tiempo para producir una modulación térmica de múltiples fases del elemento tubular.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento tal como se describió anteriormente en el que la velocidad de flujo de gas varía con una válvula o con unos medios de desviación mecánico.

La primera corriente de gas puede suministrarse mediante por lo menos un conjunto de boquillas de gas, y la velocidad de flujo de gas de la primera corriente de gas puede variarse pivotando el conjunto de boquillas de gas.

El procedimiento de la presente invención también puede suponer repetir la modulación térmica del elemento tubular de una manera que realiza una cromatografía de gases multidimensional exhaustiva.

El procedimiento también puede suponer modular térmicamente el elemento tubular de manera eficaz para modular la sustancia que fluye a través del elemento tubular que no se retendría a temperaturas de funcionamiento de cromatógrafo de gases normales.

El procedimiento puede suponer modular térmicamente un elemento tubular de manera eficaz para modular gas metano.

El aparato de la presente invención para la modulación térmica comprende:

5 un elemento tubular en forma de una columna cromatográfica para transportar una sustancia de muestra a su través en un medio fluido;

10 una primera fuente de corriente de gas para dirigir una primera corriente de gas hacia dicho elemento tubular;

una segunda fuente de corriente de gas para dirigir una segunda corriente de gas hacia dicho elemento tubular en una dirección sustancialmente transversal al elemento tubular;

15 unos medios para proporcionar a la primera y a la segunda corriente de gas suministradas desde la primera y la segunda fuente una temperatura que se diferencia de la temperatura del elemento tubular; y

unos medios para variar la velocidad de flujo de gas de la primera corriente de gas suministrada desde la primera fuente de corriente de gas en función del tiempo para modular térmicamente el elemento tubular.

20 Según una forma de realización de la presente invención, la primera fuente de corriente de gas del aparato puede incluir una boquilla de gas que presenta una salida de gas. En aún otra forma de realización, los medios para variar la velocidad de flujo de gas pueden incluir un deflector rotatorio que puede hacerse girar para interrumpir un flujo de la primera corriente de gas hacia el elemento tubular. El aparato puede comprender además una o más fuentes de corriente de gas adicionales, cada una para dirigir respectivamente una corriente de gas hacia el elemento tubular
25 en una dirección sustancialmente transversal al elemento tubular, y/o uno o más medios adicionales para proporcionar a las corrientes de gas respectivas suministradas desde las fuentes adicionales respectivas temperaturas respectivas que se diferencian de la temperatura del elemento tubular. Además, el aparato puede incluir uno o más medios adicionales para variar la velocidad de flujo de gas de la una o más corrientes de gas adicionales respectivas suministradas desde la una o más fuentes de corriente de gas adicionales respectivas, cada una en función del tiempo, para modular térmicamente el elemento tubular.
30

El aparato puede incluir unos medios para la variación que incluyen una válvula o unos medios de desviación mecánico.

35 La primera fuente de corriente de gas del aparato puede incluir un conjunto de boquillas de gas, y los medios de variación pueden incluir unos medios para pivotar el conjunto de boquillas de gas.

La presente invención es particularmente muy adecuada para funcionar con un elemento tubular que es una columna de cromatografía de gases o dos columnas cromatográficas en comunicación entre sí en una intersección en el que la fuente de corriente de gas está situada adyacente a la intersección.
40

Según una forma de realización de la presente invención, el aparato puede incluir una fase estacionaria, dentro del elemento tubular, que se termina dentro de una zona térmica formada por la primera y la segunda corriente de gas. El aparato puede incluir regiones calentadas y enfriadas del elemento tubular que presentan longitudes diferentes.
45

Otras formas de realización de la presente invención resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir de la memoria y la puesta en práctica de la invención dada a conocer en la presente memoria. Se pretende que la memoria y los ejemplos resulten únicamente ejemplificativos, indicándose el auténtico alcance de la invención por las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de modulación térmica de una columna cromatográfica (3, 5) que transporta una sustancia de muestra a su través, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:
- 5 (a) dirigir una primera corriente de gas y una segunda corriente de gas hacia dicha columna cromatográfica (3, 5) en una dirección, en el que la primera corriente de gas se dirige en una dirección que es sustancialmente transversal a dicha columna cromatográfica (3, 5), y en el que la temperatura de la primera corriente de gas y la temperatura de la segunda corriente de gas se diferencian cada una de la temperatura de la columna cromatográfica (3, 5); y
- 10 (b) variar la velocidad de flujo de gas de la primera corriente de gas y de la segunda corriente de gas en función del tiempo para modular térmicamente la columna cromatográfica (3, 5).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha primera corriente de gas se suministra desde una boquilla de gas (7a) que presenta una salida de gas, y dicha etapa que consiste en variar la velocidad de flujo de gas comprende hacer girar un deflector (9) entre dicha salida de gas y dicha columna cromatográfica (3, 5) de tal manera que dicho deflector (9) interrumpe el flujo de dicha primera corriente de gas hacia dicha columna cromatográfica (3, 5).
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que cada una de dicha primera corriente de gas y dicha segunda corriente de gas se suministran desde una boquilla de gas (7a, 7b) respectiva que presenta una salida de gas respectiva, y en el que dicho procedimiento comprende variar la velocidad de flujo de gas de cada una de la primera corriente de gas y la segunda corriente de gas en función del tiempo para producir una modulación térmica de múltiples etapas de la columna cromatográfica (3, 5).
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la velocidad de flujo de gas de la primera corriente de gas es variada con una válvula (18) o con unos medios de desviación mecánicos.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha primera corriente de gas se suministra mediante por lo menos un conjunto de boquilla de gas (7a), y la velocidad de flujo de gas de dicha primera corriente de gas es variada haciendo pivotar dicho por lo menos un conjunto de boquilla de gas.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la modulación térmica de la columna cromatográfica (3, 5) se repite de una manera que realiza una cromatografía de gases multidimensional exhaustiva.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la modulación térmica modula eficazmente las sustancias que fluyen a través de la columna cromatográfica (3, 5) que de otro modo no se retendrían en condiciones de funcionamiento de cromatografía de gases normales.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende modular térmicamente el gas metano.
9. Aparato para la modulación térmica que comprende:
- 45 una columna cromatográfica (3, 5) para transportar una sustancia de muestra a su través en un medio fluido (1), presentando la columna cromatográfica (3, 5) una temperatura; y
- una primera fuente de corriente de gas (16) para dirigir una primera corriente de gas hacia dicha columna cromatográfica (3, 5);
- 50 caracterizado porque el aparato comprende además:
- una segunda fuente de corriente de gas (12) para dirigir una segunda corriente de gas hacia dicha columna cromatográfica (3, 5) en una dirección sustancialmente transversal a dicha columna cromatográfica (3, 5);
- 55 unos medios para proporcionar a una primera corriente de gas suministrada desde dicha primera fuente de corriente de gas (16) y a una segunda corriente de gas suministrada desde dicha segunda fuente de corriente de gas (12) una temperatura de tal manera que la temperatura de la primera corriente de gas y la temperatura de la segunda corriente de gas se diferencian cada una de la temperatura de la columna cromatográfica (3, 5); y
- 60 unos medios para variar la velocidad de flujo de gas de la primera corriente de gas en función del tiempo para modular térmicamente por lo menos una parte de la columna cromatográfica (3, 5).
10. Aparato según la reivindicación 9, en el que la primera fuente de corriente de gas (16) incluye una boquilla de gas (79) que presenta una salida de gas.
- 65

11. Aparato según la reivindicación 9, en el que dichos medios para variar la velocidad de flujo de gas comprenden: un deflector rotatorio (9) que se puede hacer girar para interrumpir un flujo de dicha primera corriente de gas hacia dicha columna cromatográfica (3, 5); una válvula (18); o unos medios de desviación mecánicos.
- 5 12. Aparato según la reivindicación 9, en el que dicha primera fuente de corriente de gas comprende un conjunto de boquilla de gas (7a), y dichos medios de variación comprenden unos medios para pivotar dicho conjunto de boquilla de gas.
- 10 13. Aparato según la reivindicación 9, en el que dicha columna cromatográfica (3, 5) comprende dos columnas cromatográficas (3, 5) en comunicación entre sí en una intersección, y la primera fuente de corriente de gas (16) y la segunda fuente de corriente de gas (12) están colocadas adyacentes a dicha intersección.
- 15 14. Aparato según la reivindicación 9, en el que está prevista una fase estacionaria dentro de dicha columna cromatográfica (3, 5) y dicha fase estacionaria termina dentro de una zona térmica (10) formada por la primera corriente de gas y la segunda corriente de gas.
- 20 15. Aparato según la reivindicación 9, en el que dicho aparato está provisto de unos medios para formar por lo menos una región calentada de la columna cromatográfica (3, 5) y por lo menos una región enfriada de la columna cromatográfica (3, 5), y en el que dicha por lo menos una región calentada presenta una longitud desigual con respecto a la longitud de dicha por lo menos una región enfriada.

FIGURA 1

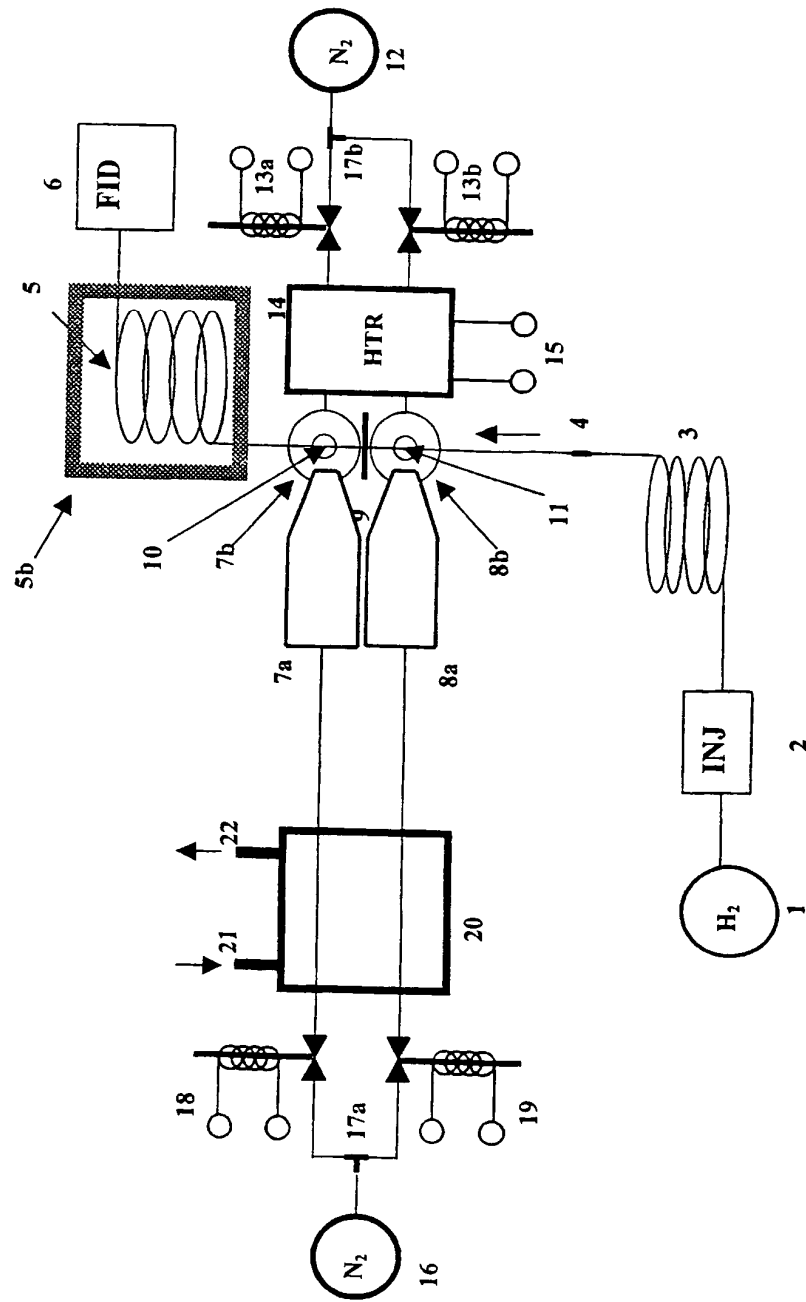


FIGURA 2

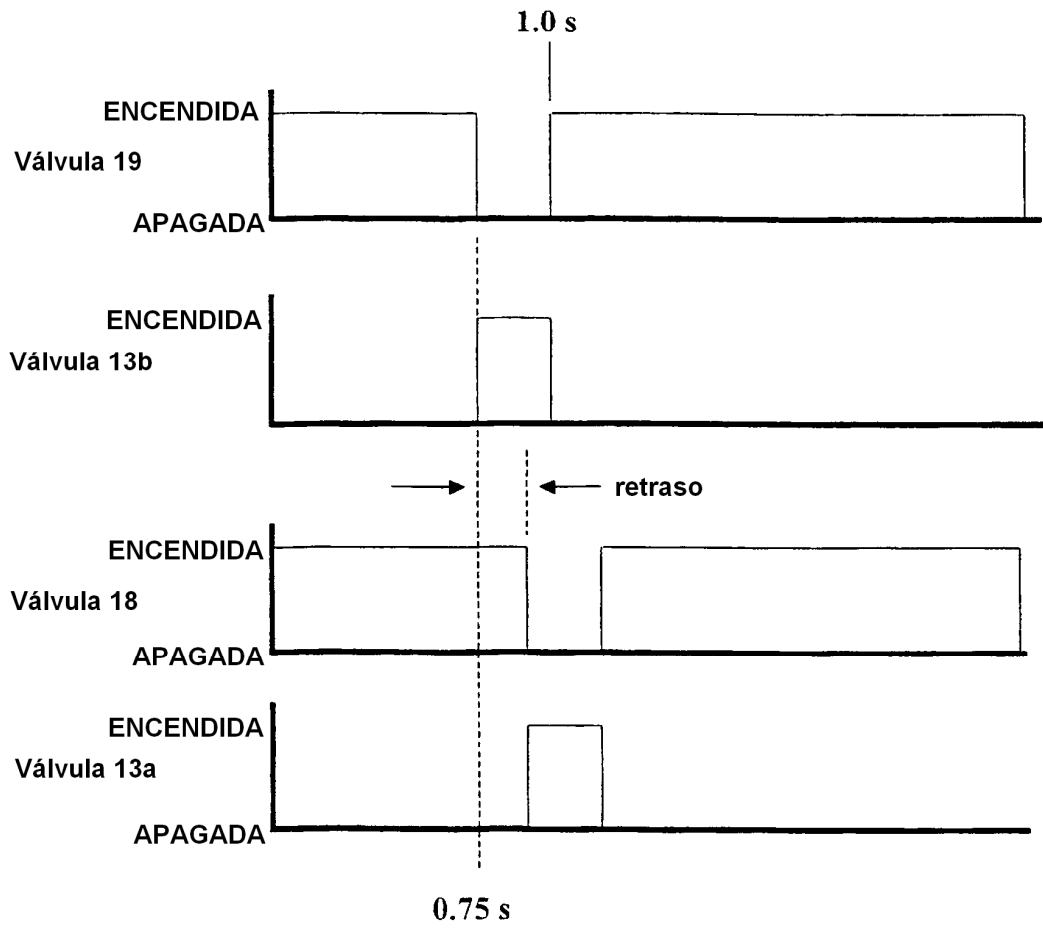


FIGURA 3A

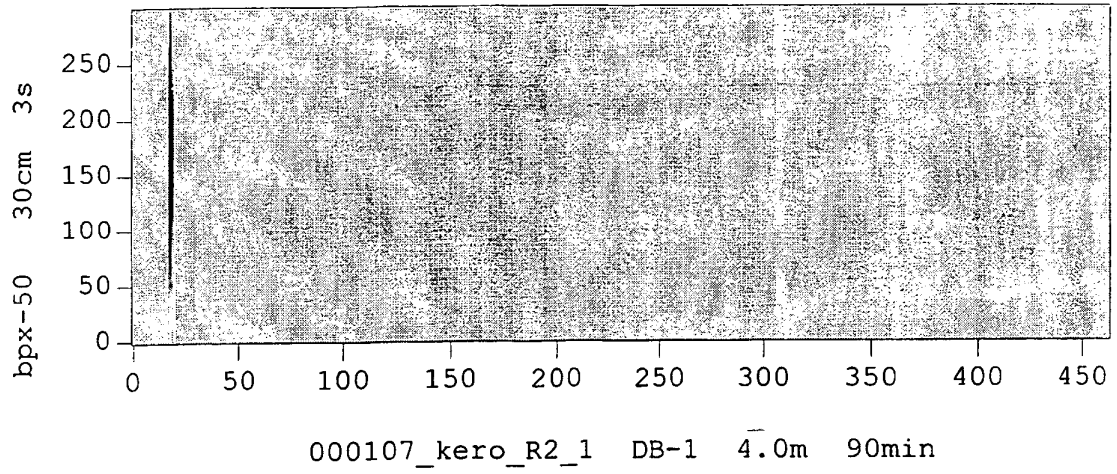


FIGURA 3B

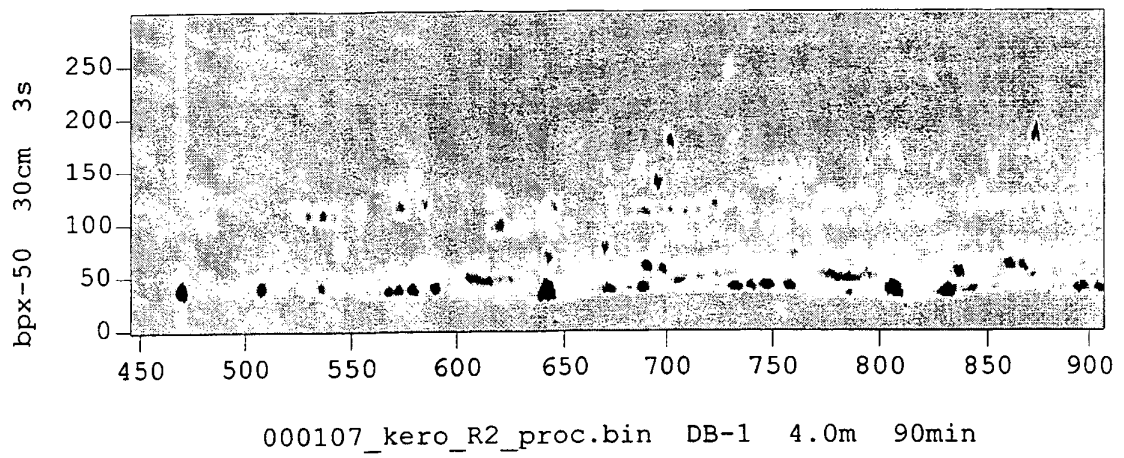


FIGURA 3C

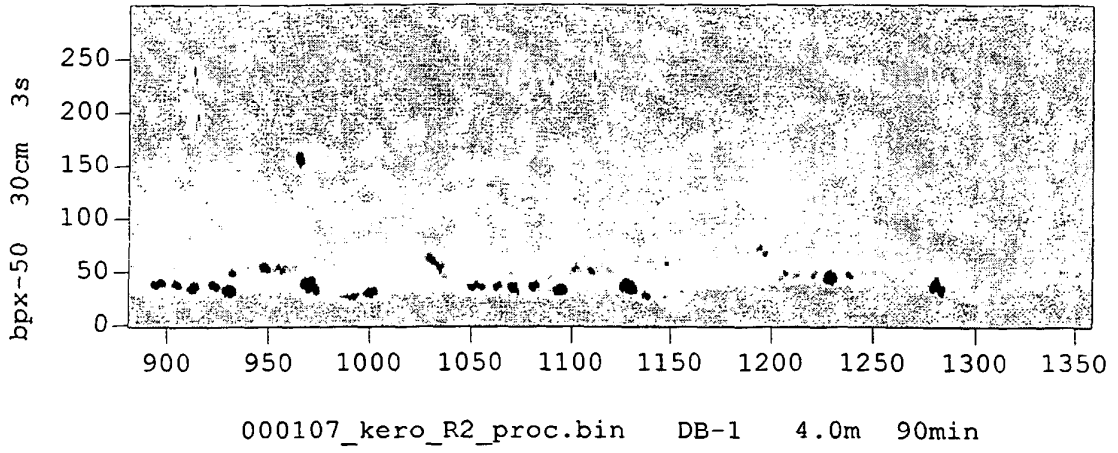


FIGURA 3D

