

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 293**

51 Int. Cl.:

**G01N 33/14** (2006.01)

**G01N 30/88** (2006.01)

**C07C 1/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2008 PCT/RS2008/000022**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2009 WO09139656**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2008 E 08793979 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 2277042**

54 Título: **Aparato y método para la determinación de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y de deuterio no intercambiables en muestras de etanol**

30 Prioridad:

**15.05.2008 RS 20080208**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**24.05.2018**

73 Titular/es:

**SMAJLOVIC, IVAN (100.0%)  
Samu Mihalja 30  
21220 Becej**

72 Inventor/es:

**SMAJLOVIC, IVAN**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 669 293 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

Aparato y método para la determinación de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y de deuterio no intercambiables en muestras de etanol

5

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a aparatos y método para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol con el fin de determinar la autenticidad y el origen geográfico de vinos y mostos de uva, cerveza, licores fuertes, zumos de fruta, mieles y todos los demás productos alimenticios que contienen alcohol (etanol) y/o azúcares fermentables.

10

Antecedentes

15

Los métodos isotópicos han demostrado que pueden ser una herramienta analítica muy poderosa para la determinación de la autenticidad y el origen geográfico de vinos y licores fuertes. Al medir el contenido de isótopos estables en estos productos, se puede proporcionar información útil para detectar muchos fraudes en la producción de vinos y licores fuertes. Las técnicas instrumentales que se utilizan para las mediciones isotópicas se basan en la medición de las proporciones relativas de los isótopos estables por medio de espectrometría de masas de relación isotópica.

20

Los sistemas que comprenden una cámara de pirólisis y un espectrómetro isotópico de flujo continuo CF-TC/EA-IRMS (Flujo continuo de alta temperatura instantánea - Conversión de temperatura / Analizador elemental - Espectrometría de masas de relación isotópica de Thermo Electron Corporation) están disponibles comercialmente para análisis de hidrógeno estable de muestras sólidas y líquidas.

25

BIOSCIENCE, BIOTECHNOLOGY, BIOCHEMISTRY, Vol. 69, No. 11, páginas 2193-2199, 2005; XP055291673 describe la determinación de las relaciones isotópicas de carbono, hidrógeno y oxígeno de alcoholes rectificados para distinguir sus orígenes botánicos y geográficos por espectrometría de masas de relación isotópica de flujo continuo.

30

GRASAS Y ACEITES, VOL. 53, NO. 1, páginas 34-44, 2002; XP009100117 revisa la aplicación de la espectrometría de masas de relación isotópica estable para la autenticación de productos de fruta, especialmente aceite vegetal. Al analizar muestras de etanol, mediante CF-TC/EA-IRMS (Flujo continuo - Conversión térmica/Analizador elemental - Espectrometría de masas de relación isotópica), debido al grupo hidroxilo del etanol, que contiene hidrógeno fácilmente intercambiable, los valores  $\delta D$  ganados para el etanol del mismo origen botánico y geográfico pueden variar, y por esa razón es imposible realizar una identificación cualitativa y cuantitativa del origen de la muestra de etanol.

35

Uno de los problemas que puede ocurrir, por ejemplo, en la producción de licor fuerte, es en la finalización de las etapas de producción. El destilado se diluye con agua hasta un grado alcohólico determinado que es necesario para que se pueda consumir la bebida alcohólica. Al agregar agua que tiene diferente contenido isotópico, se perturba el equilibrio isotópico dinámico y se intercambia hidrógeno o deuterio que está unido al átomo de oxígeno del grupo hidroxilo. Esta es una de las razones para obtener los valores  $\delta D$  incorrectos y la información incorrecta sobre el origen del etanol.

40

Una aproximación al problema de los hidrógenos intercambiables en el contexto de la espectrometría de masas de isótopos estables como la aplicada a la detección de las relaciones D/H en azúcares se discute en FRESNIUS ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE, vol. 517, no. 8, páginas 853 - 857, 1981; XP055291696, donde el problema se resuelve formando derivados de nitrato.

50

Debido a los problemas mencionados anteriormente, la técnica instrumental CF-TC/EA-IRMS no puede ser muy útil en la detección de fraudes en la producción de vino y bebidas alcohólicas y además para la detección de etanol que proviene de azúcar de remolacha, cebada, trigo, etc. en vino y bebidas alcohólicas. Por consiguiente, en esta invención, una cámara de deshidratación térmica de alcohol, brinda la posibilidad de deshidratar etanol y de eliminar el átomo de hidrógeno (o deuterio) intercambiable del grupo hidroxilo sin ninguna pérdida o fraccionamiento isotópico. De esta forma se logran la estabilización y valores constantes de  $\delta D$  y esto proviene de otros átomos de hidrógeno y deuterio que están fuertemente unidos a átomos de carbono dentro del gas eteno (etileno) que se prepara a partir de una muestra de etanol con un origen botánico particular.

55

60

Los reactores de deshidratación son conocidos por los documentos US 3 283 027 A, THE ANALYST, vol. 86, páginas 480 - 483, 1961; XP002512893 y WO 2007/055361 A.

Divulgación de la invención

65

Las mediciones de la relación relativa de deuterio e hidrógeno para determinar la autenticidad y el origen de vinos y

bebidas alcohólicas, cerveza, zumos de fruta y miel en la actualidad se realiza por medio de SNIF-RMN (fraccionamiento isotópico natural específico del sitio por resonancia magnética nuclear) que se basa en el barrido intermolecular de la muestra de etanol medida y la determinación de la composición isotópica de los átomos de hidrógeno y deuterio situados en el primer y el segundo átomos de carbono dentro de la molécula de etanol. Los resultados obtenidos por el método SNIF - RMN dan la información sobre la presencia de etanol que proviene del azúcar de remolacha u otras plantas industriales, y que pertenecen al grupo de plantas C3.

Esta técnica instrumental es muy precisa, pero tiene algunas carencias. Algunas de esas carencias son:

- 10 - En primer lugar, SNIF-RMN es un instrumento y método muy costosos y requiere grandes recursos financieros (gran consumo de helio y nitrógeno líquido y también energía eléctrica),
- El tiempo necesario para el análisis es bastante largo (se puede analizar un pequeño número de muestras),
- Ocupa una gran parte del lugar de trabajo debido a su tamaño y debido al campo magnético muy fuerte que produce (se necesita una zona de seguridad),
- 15 - Los estándares que se usan en el análisis son costos.

#### Divulgación de la invención

20 El objetivo principal de esta invención es superar la barrera y las carencias de los aparatos y métodos conocidos actualmente para la determinación de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol.

25 Los objetivos anteriores y adicionales se logran mediante el aparato para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol de la reivindicación 1 y el método para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol de la reivindicación 4. Para uso en esta invención, la cámara de deshidratación térmica de alcohol comprende: el recipiente de reacción que cuenta con la abertura superior con el tapón y los septos, que se utiliza para la inyección de la muestra de etanol con jeringa, y la abertura lateral izquierda con la válvula cuyo propósito es purgar la cámara con el gas inerte helio. Una parte del recipiente de reacción posee una cubierta térmica que comprende dos calentadores eléctricos. También como alternativa para la cubierta térmica, se puede usar llama abierta para calentar el recipiente de reacción. La segunda parte del recipiente de reacción, esta parte tiene una forma de tubo girada hacia el lado derecho, contiene un catalizador de deshidratación y para este fin se puede usar óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), gel de sílice, zeolita o la mezcla de esas sustancias o materiales similares. En el extremo derecho, el recipiente de reacción está conectado con un tubo con el tapón hermético a los gases. Dentro de este tubo con un tapón hermético a los gases se puede colocar una pequeña cantidad de gel de sílice o material higroscópico inerte similar. El extremo derecho de este tubo con tapón hermético contiene dos válvulas, que se utilizan para purgar la cámara de deshidratación térmica de alcohol con el gas helio. La cámara de deshidratación térmica de alcohol se encuentra en el soporte.

40 La cámara de deshidratación térmica de alcohol se aplica como la parte del aparato para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol. También se puede usar para la preparación fuera de línea de muestras de eteno (etileno). Si se utiliza de esta manera, la cámara de deshidratación térmica de alcohol se conecta al vial previamente evacuado que tiene la función de tomar el gas eteno. El gas eteno preparado se inyecta luego con la jeringa hermética al gas en el estado actual de la técnica instrumental CF - TC/EA - IRMS o GC/TC - IRMS (Cromatografía de gases/Conversión térmica - Espectrómetro de masas de relación isotópica).

50 De acuerdo con esta invención, el aparato para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol comprende: A) cámara de deshidratación térmica de alcohol, B) dispositivo de detección, que contiene un reactor de pirólisis y el espectrómetro de isótopos de flujo continuo, y está conectado a la cámara de deshidratación térmica de alcohol sobre C) el sistema de válvulas, conectores y tubos capilares que se utilizan para la transferencia de muestra analizada así como para la purga de la cámara de deshidratación térmica de alcohol.

55 Se entenderá que el aparato generalmente comprenderá características adicionales conocidas en la técnica, por ejemplo, unidades de control y procesador que interactúan con los componentes funcionales del aparato (manipulación automática). Puede contemplarse adoptar o modificar de manera apropiada el equipo de laboratorio disponible para controlar e interactuar con el aparato de esta invención.

60 De acuerdo con esta invención, el procedimiento y el principio para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol se concibe en la purga preliminar de la cámara de deshidratación térmica de alcohol en corriente de gas inerte helio, inyección de la muestra etanol en el recipiente de reacción (la inyección puede hacerse manualmente o mediante automuestreador), calentamiento del alcohol y producción de vapores alcohólicos sobrecalentados, y el cruce de esos gases de etanol sobre el catalizador de deshidratación (óxido de aluminio -  $Al_2O_3$ , gel de sílice, zeolita o mezcla de esas sustancias o materiales similares), en la corriente del gas portador helio con el reactor de pirólisis. Los gases elementales

producidos por pirólisis del eteno preparado ( $H_2$  y  $CO$ ) pasan por la columna de cromatografía de gases donde se separan, y a través de la interfaz y el divisor abierto ingresan al IRMS donde se detectan. La preparación fuera de línea de muestras de eteno usando la cámara de deshidratación térmica de alcohol comprende la purga preliminar de la cámara de deshidratación térmica de alcohol en la corriente del gas inerte de helio a través del lado izquierdo abriendo la válvula para el gas de helio. Antes de que comience la purga, es necesario abrir las válvulas en el lado derecho de la cámara. Después de realizar la purga, es necesario cerrar las válvulas del lado derecho y luego la válvula del gas de helio. Después de purgar en la aguja de metal, en el extremo derecho, se conecta el vial previamente evacuado y luego se abre la válvula en el lado derecho de la cámara. Además, calentando el recipiente de reacción por medio de una cubierta térmica o alternativamente mediante llama abierta, e inyectando la muestra de etanol al recipiente de reacción, tiene lugar la reacción de deshidratación y se captura el eteno formado en el interior del vial. Después de retirar este vial de la cámara, se inyecta manualmente eteno con la jeringa hermética al gas en el estado actual de las técnicas instrumentales CF - TC/EA - IRMS o GC/TC - IRMS.

Breve descripción de los dibujos

Las características y objetos anteriormente mencionados y otros de esta invención y la manera de lograrlos se harán más evidentes y esta invención en sí misma se entenderá mejor por referencia a la siguiente descripción de diversas realizaciones de esta invención, tomada en conjunto con dibujos acompañantes, en los que:

Fig. 1 - Muestra la revisión de la cámara de deshidratación térmica de alcohol;  
 Fig. 2 - Muestra la revisión del aparato para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol;  
 Fig. 3 - Muestra una cámara de deshidratación térmica de alcohol para la preparación fuera de línea de muestras de eteno y para el estado actual de las técnicas instrumentales CF - TC/EA - IRMS o GC/TC - IRMS

Mejores modos para llevar a cabo la invención

De acuerdo con la idea de la invención, las figuras 1, 2 y 3 muestran imágenes de la cámara de deshidratación térmica de alcohol, aparatos para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol y una solución diferente de la cámara de deshidratación térmica de alcohol para la preparación fuera de línea de muestras de eteno (etileno) para el estado actual de las técnicas instrumentales CF - TC/EA - IRMS o GC/TC - IRMS. La Fig. 1 muestra la cámara de deshidratación térmica de alcohol. La Fig. 1 muestra todas las partes importantes de la cámara de deshidratación térmica de alcohol. La cámara de deshidratación térmica de alcohol se compone de: el recipiente de reacción (1) que contiene la abertura superior con el tapón y los septos (2), que se utiliza para la inyección de la muestra de etanol (6) con jeringa, y la abertura lateral izquierda (3) con la válvula (4) cuyo propósito es purgar la cámara con el gas inerte helio. Una parte del recipiente de reacción presenta una cubierta térmica (5) que comprende dos calentadores eléctricos. También como alternativa a la cubierta térmica (5), puede usarse llama abierta para calentar el recipiente de reacción. La segunda parte del recipiente de reacción, esta parte tiene una forma de tubo girada hacia el lado derecho en la figura 1, contiene un catalizador de deshidratación (7) y para ese propósito óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), gel de sílice, zeolita o puede usarse la mezcla de esas sustancias o materiales similares. En el extremo derecho, el recipiente de reacción está conectado con un tubo con el tapón hermético al gas (8). Dentro de este tubo con el tapón hermético a los gases (8) se puede colocar una pequeña cantidad de gel de sílice o un material similar inerte higroscópico (9). El extremo derecho de este tubo con el tapón hermético al gas (8) contiene dos desfuegos (10) y (11), que se utilizan para purgar la cámara de deshidratación térmica de alcohol con helio gaseoso. La cámara de deshidratación térmica de alcohol se encuentra en el soporte (15).

De acuerdo con la idea de esta invención, la cámara de deshidratación térmica de alcohol da la posibilidad de deshidratar etanol y de eliminar el átomo de hidrógeno (o deuterio) intercambiable del grupo hidroxilo sin ninguna pérdida o fraccionamiento isotópico. De esta forma se logran la estabilización y los valores constantes de  $\delta D$  y estos provienen de otros átomos de hidrógeno y deuterio que están fuertemente unidos a átomos de carbono dentro del gas eteno (etileno) que se prepara a partir de una muestra de etanol con un origen botánico particular.

De acuerdo con la idea de esta invención, la figura 2 muestra en detalle el aparato para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol. La figura 2 muestra todas las partes importantes del aparato para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol en las que están incluidos.

De acuerdo con la idea de esta invención, el aparato para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol comprende: A) una cámara de deshidratación térmica de alcohol, B) un dispositivo de detección, que contiene un reactor de pirólisis y el espectrómetro de isótopos de flujo continuo, y está conectado a la cámara de deshidratación térmica de alcohol sobre C) un sistema de válvulas, conectores y tubos capilares que se utilizan para la transferencia de una muestra analizada como para la purga de la cámara de deshidratación térmica de alcohol. La cámara de deshidratación térmica de alcohol, que es la parte del aparato para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol, comprende: el recipiente de reacción (1) que

contiene la abertura superior con tapón y septos (2), que se utiliza para la inyección de una muestra de etanol (6) con jeringa, y la abertura lateral izquierda (3) con la válvula de "conmutación" para el gas helio (4) de "Referencia" y "Portador". Una parte del recipiente de reacción presenta una cubierta térmica (5) que comprende dos calentadores eléctricos. La segunda parte del recipiente de reacción, esta parte tiene una forma de tubo girada hacia el lado derecho en la figura 2, contiene un catalizador de deshidratación (7) y para ese propósito óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), gel de sílice, zeolita o la mezcla de esas sustancias o pueden utilizarse materiales similares. En el extremo derecho, el recipiente de reacción está conectado con un tubo con el tapón hermético al gas (8). Dentro de este tubo con el tapón hermético a los gases (8) se puede colocar una pequeña cantidad de gel de sílice o un material similar inerte higroscópico (9). El extremo derecho de este tubo con el tapón hermético a los gases (8) contiene dos válvulas (10) y (11). El tubo con el tapón hermético (8) se conecta en su extremo mediante el conector de inyección (12) directamente al reactor de pirólisis (26), que está conectado a través de la columna de cromatografía de gases (22) y la interfaz de división abierta (23), que tiene el capilar para la dilución del helio (24), con el espectrómetro de masas isotópico IRMS (25). La cámara de deshidratación térmica de alcohol descansa sobre el soporte (17) que está fijado al alojamiento del periférico (16), que contiene el reactor de pirólisis (26), con tornillos (18). El tubo capilar (21) en un extremo está conectado con la salida del gas helio de "Referencia" (15), que se utiliza para la purga de la cámara, y en su otro extremo conectado con la válvula de "conmutación" (4). El tubo capilar (20) está, sobre un conector en "T" (13), en un extremo, conectado con la salida de flujo principal del gas "Portador" de helio (14), y en el otro extremo conectado con la válvula de "conmutación" (4). La salida de flujo principal del gas "Portador" de helio (14) se conecta mediante el conector en "T" (13) y el tubo capilar con la válvula de seguridad (19) y el conector de inyección (12) en el reactor de pirólisis (26).

De acuerdo con la idea de esta invención, el procedimiento y el principio para trabajar con el aparato para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol es como sigue:

La primera fase está relacionada con la purga de la cámara de deshidratación térmica de alcohol, que es la parte del aparato para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol, con el gas inerte helio. Antes de que comience la purga, es necesario cerrar la válvula (11) y abrir el desfogue (10), y luego, sobre la abertura lateral (3) y mover la válvula de "Conmutación" (4) a la posición para que el gas helio de "Referencia" (21) comience a purgar la cámara de deshidratación térmica de alcohol. El flujo del gas helio de "Referencia" debe estar en el intervalo de 20 mL/min a 200 mL/min. Después de realizar la purga, esto debe durar un máximo de 15 minutos, se cierra el desfogue (10) y luego se abre la válvula (11) y se mueve la válvula de "Conmutación" (4) a la posición para el flujo principal del gas helio "Portador" (20). El flujo del gas helio "Portador" debe estar en el intervalo de 70 mL/min a 170 mL/min. Después de purgar la cámara de deshidratación térmica de alcohol, puede iniciar el calentamiento del recipiente de reacción (1) por medio de la cubierta térmica (5) hasta que la temperatura alcance el intervalo de 250°C a 500°C. Una vez hecho esto, se inyecta un máximo de 1 mL de una muestra preliminar de alcohol destilada y aislada (etanol) del vino, la cerveza o la bebida alcohólica analizados o similar. Al entrar en el recipiente de reacción, la muestra se vaporiza momentáneamente en un vapor alcohólico sobrecalentado que, en la corriente de helio, pasa por encima del catalizador de deshidratación (7). Con la deshidratación y separación del agua y la absorción por el catalizador en el excedente, el gas eteno (etileno) preparado, a través del tubo capilar con el tapón hermético al gas (8) y la válvula abierta (11), entra al reactor de pirólisis (26) y luego, sobre la columna de cromatografía de gases (22) y se detecta la interfaz con el divisor abierto (23) en el espectrómetro de masas isotópicas IRMS (25). El gas eteno formado (etileno) preparado mediante la deshidratación térmica del alcohol se degrada por pirólisis hasta los gases elementales ( $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ ) que luego pasan a través de la columna de cromatografía de gases donde se separan, y luego sobre Interfaz y su división abierta donde entran al IRMS donde finalmente se detectan. La Fig. 3 muestra una cámara de deshidratación térmica de alcohol para la preparación fuera de línea de muestras de eteno (etileno) para el estado actual de las técnicas instrumentales CF-TC/EA-IRMS o GC/TC-IRMS. La Figura 3 muestra una cámara de deshidratación térmica de alcohol para la preparación fuera de línea de muestras de eteno (etileno) para el estado existente de las técnicas instrumentales CF-TC/EA-IRMS o GC/TC-IRMS. La cámara de deshidratación térmica de alcohol se compone de:

recipiente de reacción (1) que contiene la abertura superior con el tapón y los septos (2), que se utiliza para la inyección de la muestra de etanol (6) mediante una jeringa y abertura lateral izquierda (3) con la válvula (4) cuyo propósito es purgar la cámara con el gas inerte helio. Una parte del recipiente de reacción presenta una cubierta térmica (5) que comprende dos calentadores eléctricos. También como alternativa para la cubierta térmica (5), puede usarse llama abierta para calentar el recipiente de reacción. La segunda parte del recipiente de reacción, esta parte tiene una forma de tubo girada hacia el lado derecho en la Fig. 1, contiene un catalizador de deshidratación (7)

y para este fin, puede usarse óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), gel de sílice, zeolita o la mezcla de esas sustancias o materiales similares. En el extremo derecho, el recipiente de reacción está conectado con un tubo con el tapón hermético al gas (8). En el interior de este tubo con un tapón hermético a los gases (8), se puede colocar una pequeña cantidad de gel de sílice o un material similar inerte e higroscópico (9). El extremo derecho de este tubo con el tapón hermético a los gases (8) contiene dos válvulas (10) y (11), que se utilizan para purgar la cámara de deshidratación térmica de alcohol con helio gaseoso. En el extremo derecho, el tubo con el tapón hermético al gas (8) está conectado con la aguja metálica (12) y a través del tapón (13) con el vial (14). La cámara de deshidratación

térmica de alcohol se encuentra en el soporte (15).

De acuerdo con la idea de esta invención, el procedimiento para la preparación fuera de línea de muestras de eteno (etileno) por medio de la cámara de deshidratación térmica de alcohol es como sigue:

5 La primera fase está relacionada con la purga de la cámara de deshidratación térmica de alcohol con el gas inerte de helio sobre la abertura lateral (3) abriendo la válvula para el gas de helio (4). Antes de liberar la corriente de helio es necesario abrir los desfuegos (10) y (11). Después de purgar la cámara de deshidratación, las válvulas (10) y (11) deben cerrarse y luego la válvula para el gas de helio (4) también se cierra. Después de esto, se coloca el vial preliminarmente evacuado (14) sobre la aguja metálica (13) y luego se abre la válvula (11). Después de purgar la  
10 cámara de deshidratación térmica de alcohol, puede empezar el calentamiento del recipiente de reacción (1) por medio de la cubierta térmica (5) hasta que la temperatura alcance el intervalo de 250°C a 500°C. Alternativamente para calentar el recipiente de reacción se puede usar llama abierta. Después de esto, se inyecta una muestra de alcohol (etanol) previamente destilada y aislada de vino, cerveza o bebida alcohólica o similar analizada y, después  
15 de un tiempo de reacción de máximo 5 minutos, la válvula (11) se cierra y el vial (14) se desconecta de la cámara de deshidratación. El gas eteno (etileno) preparado capturado dentro del vial (14) se utiliza para la inyección manual mediante la jeringa de inyección hermética al sistema instrumental CF - TC/EA - IRMS o GC/TC - IRMS.

20 De acuerdo con la idea de esta invención, el aparato para la deshidratación térmica de alcohol y el procedimiento para la determinación de la composición isotópica relativa de todos los átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol, y con el fin de determinar la autenticidad y el origen geográfico de vinos y mostos de uva, cervezas, bebidas alcohólicas, zumos de fruta, miel y todos los demás productos alimenticios que contienen alcohol y/o azúcares fermentables, tiene las siguientes ventajas:

- 25 - En primer lugar, proporciona muy buena precisión y repetitividad de los resultados para valores  $\delta D$  de muestras de etanol analizadas, independientemente de si la muestra de etanol se diluyó con agua antes de la destilación, y proporciona una diferencia constante esperada entre muestras de etanol con origen botánico del grupo C3 de plantas;
- 30 - El tiempo del análisis es más breve en comparación con el SNIF - RMN;
- No hay necesidad de grandes fondos financieros y condiciones especiales para el mantenimiento, como es el caso de la técnica instrumental SNIF-RMN,
- No se necesita zona de seguridad,
- Permite la oportunidad de detectar la presencia de etanol que proviene de remolacha azucarera, trigo, cebada y  
35 otras plantas industriales que pertenecen al grupo de plantas C3, en las muestras de etanol que se aíslan de los vinos analizados y bebidas alcohólicas o zumos fermentados y miel fermentada.

Se apreciará que son por supuesto posibles modificaciones a las realizaciones descritas anteriormente. Por consiguiente, la presente innovación no se limita a las realizaciones descritas anteriormente.

40 Aplicabilidad industrial

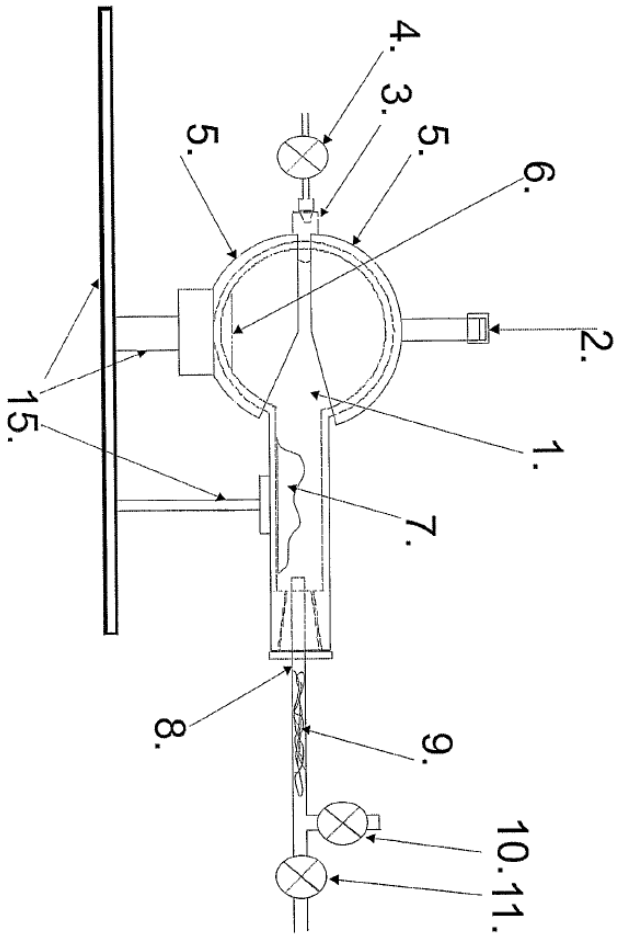
El aparato y el procedimiento para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol son aplicables en química analítica instrumental y se utilizan para  
45 determinar la autenticidad y el origen geográfico de vinos y mostos de uva, bebidas alcohólicas, cervezas, zumos de fruta, miel y otros productos alimenticios que contienen etanol y/o azúcares fermentables.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Aparato para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol que comprende:
- una cámara de deshidratación de alcohol (1) para convertir la muestra de etanol en un medio que comprende eteno para purgar la cámara; medios para inyectar una muestra (2); medios de calentamiento (5); un catalizador de deshidratación (7); y medios para suministrar gas portador;
  - un reactor de pirólisis (26) para degradar dicho gas eteno en una mezcla gaseosa que comprende hidrógeno y gases de monóxido de carbono;
  - una columna de cromatografía de gases (22) para separar hidrógeno de la mezcla gaseosa;
  - una interfaz de división abierta (23); y
  - un espectrómetro de masas de relación isotópica IRMS (25) para determinar la composición isotópica de dicho gas hidrógeno.
- 15 2. Aparato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de deshidratación comprende óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), gel de sílice, zeolita o una mezcla de los mismos.
- 20 3. Aparato de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende además un material higroscópico (9) para eliminar las moléculas de agua creadas por la conversión de la muestra de etanol en eteno en la cámara de deshidratación del alcohol.
- 25 4. Método para la determinación en línea de la composición isotópica de átomos de hidrógeno y deuterio no intercambiables en muestras de etanol, usando el aparato de las reivindicaciones 1-3, que comprende las etapas de:
- purgar la cámara de deshidratación de alcohol con un gas inerte;
  - inyectar la muestra de etanol en la cámara de deshidratación del alcohol;
  - calentar la cámara vaporizando de este modo la muestra de etanol produciendo vapores que pasan sobre el catalizador de deshidratación, deshidratando etanol eliminando hidrógeno intercambiable y formando eteno;
  - pasar dicho eteno en un gas portador al reactor de pirólisis (26) donde el eteno se degrada en los gases elementales hidrógeno y monóxido de carbono;
  - separar el hidrógeno de la mezcla gaseosa en la columna de cromatografía de gases (22);
  - transferir dicho gas de hidrógeno a través de la interfaz de división abierta (23) al espectrómetro de masas de relación isotópica IRMS (26); y
  - medir la relación isotópica de dicho gas hidrógeno.
- 35 5. Método según la reivindicación 4, que comprende además comparar la relación relativa medida del hidrógeno respecto al deuterio con la relación relativa del hidrógeno respecto al deuterio en eteno obtenido a partir de muestras de etanol de origen conocido, determinando con ello la autenticidad y el origen geográfico de la muestra.
- 40 6. Método según la reivindicación 4 o 5, en el que la muestra de etanol se selecciona de vino y grandes mostos, bebidas alcohólicas, cervezas, zumos de frutas, miel y otros productos alimenticios, que contienen etanol y/o azúcares fermentables.
- 45

Poseedor de la Descripción:  
La cámara de deshidratación térmica de alcohol

Fig.1





El Aparato para Determinación en Línea de la Composición Isotópica de Átomos de Hidrógeno y Deuterio No Intercambiables en Muestras de Etanol

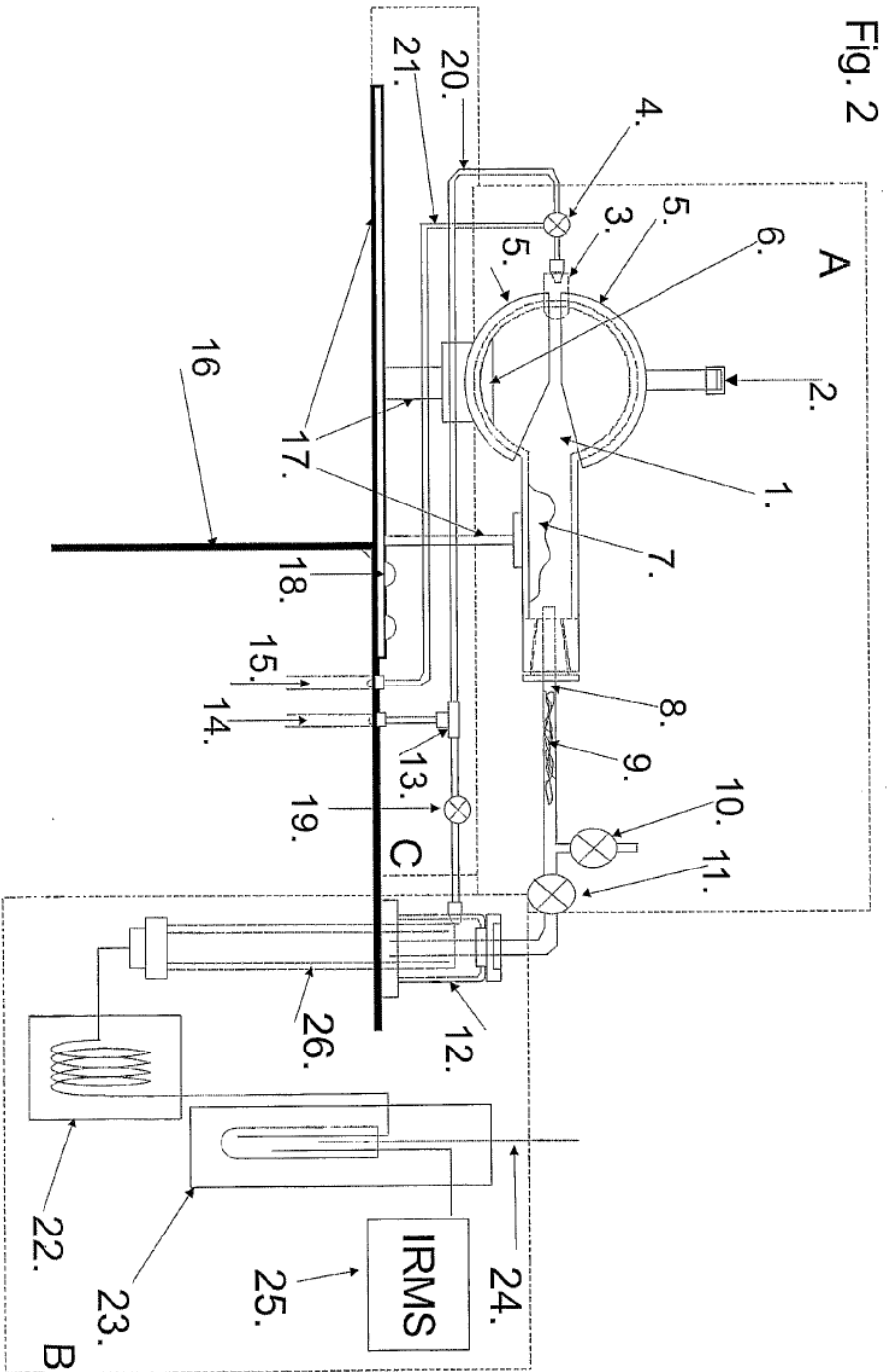
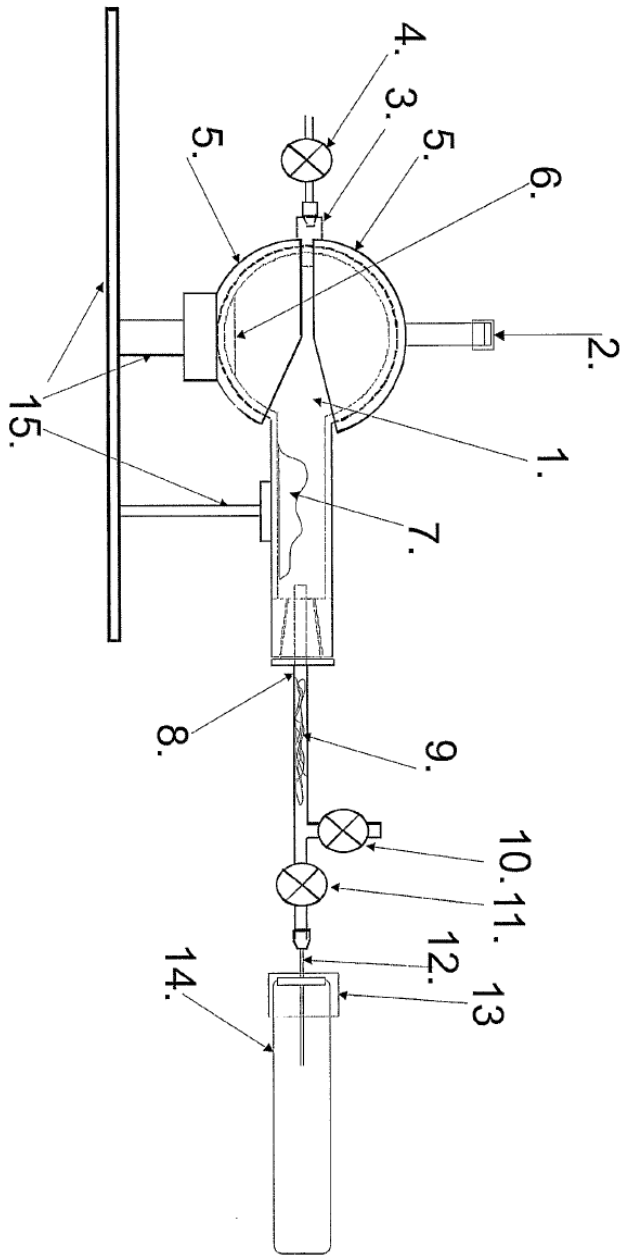


Fig. 2

Variante 1 de la Cámara de Deshidratación Térmica de Alcohol para Preparación Fuera de Línea de Gas Etieno (etileno) para Técnicas de Instrumental  
Existentes CF - TC/EA - IRMS - GC/TC - IRMS

Fig. 3



Firma del Poseedor de la Descripción  
*Kran Srdanovic*  
Kran Srdanović ing. téc. diplomado