

199519



MEMORIA DESCRIPTIVA que forma parte integrante de la PATENTE DE INVENCION, cuyo registro en el de la Propiedad Industrial, se solicita en España, a nombre de Don Ramón Martínez Martínez, domiciliado en Madrid, Marqués de Urquijo núm. 2, por: "DISPOSITIVO ANALIZADOR POTENCIOMETRICO CONTINUO".

-----  
Esta patente se refiere a un dispositivo analizador potenciométrico continuo, es decir, un aparato que permite de manera continua realizar la determinación cuantitativa de un elemento en una mezcla siempre que responda de una manera clara al salto de potencial tal como se deriva de la regla de Nerst que se estudia en electroquímica.

5  
10  
15  
20  
Como es sabido los requisitos de un análisis de éste tipo comprende la toma de muestra, su disolución, la adición de los reactivos necesarios, la introducción del par de electrodos llamado de lectura y de referencia, respectivamente, el primero de los cuales responde específicamente a la reacción y la adición del reactivo valorado en pequeñas porciones de volumen conocido y la lectura en el puente o aparato electrónico correspondiente de la fuerza electromotriz creada en los electrodos. Finalmente hecha la representación gráfica de esta fuerza electromotriz en función del volumen del reactivo empleado, el punto de inflexión de la curva resultante, da el consumo de reactivo por el que se deduce la concentración del elemento buscado.

25  
Existen una serie de procesos industriales en los que es crítico mantener una concentración de un elemento dentro de estrechos límites, como por ejemplo: la concentración en cobre o plata en los baños elec-



trolíticos, la concentración en ión bromo en los relevadores cinematográficos, etc. En algunos de estos procesos las determinaciones han de ser tan frecuentes que exigen una persona dedicada exclusivamente a este menester, sin que responda muchas veces a la frecuencia pedida y el consumo tanto de reactivos como de líquido problema empleado, es grande.

En estos procesos interesa, generalmente, mantener una concentración fija del elemento a determinar, concentración que la experiencia da como óptima.

El dispositivo potenciométrico continuo que aquí se describe, objeto de esta patente, responde a ésta necesidad y condiciones y realiza automáticamente la toma de la muestra de la planta de trabajo, hace la mezcla de los reactivos, los pone en contacto con los electrodos y elimina la mezcla anterior de manera que de una forma continua obtiene un registro continuo e inmediato de la marcha del proceso, así que la simple vista de este registro, permite hacer sobre la marcha las modificaciones oportunas en la planta, de manera que se mantenga constante la concentración exigida del elemento.

Para conseguir este efecto, supongamos que se mezclan de forma continua el líquido a analizar y el reactivo en las cantidades estequiométricas justas que corresponden al salto de potencial o punto de inflexión de la curva potenciométrica antes indicadas. El aparato registrador dará este potencial constante siempre que se mantengan estas características. Pero en el momento que haya una variación de concentración del elemento a analizar en el líquido problema habrá un desplazamiento del trazo del registro proporcional al coeficiente angular del



del punto de inflexión en la curva potenciométrica. Este desplazamiento permite, en el acto, hacer la corrección oportuna a fin de que la planta se ajuste en todo momento a la concentración exigida.

5        Como se vé por la descripción hecha, este sistema es de una sensibilidad extraordinaria, porque se emplea el punto de salto de la curva potenciométrica que corresponde a su máxima sensibilidad.

10        La fig. 1 muestra el dispositivo en ejemplo de ejecución con arreglo al cual la muestra se toma de la planta (1) por medio de un tubo fino y una pequeña bomba (2) y por medio de un pequeño filtro (3) se filtra y pasa a una cámara de nivel constante (4) que se está renovando constantemente con el líquido que llega.

15        Parte de éste líquido fluye por un tubo capilar regulador de flujo (5) de una manera continua y el resto se vierte por un nivel constante (6) y retorna a la planta. Un frasco de nivel constante que contiene los reactivos previos y el reactivo analizador (7) deja caer a su vez  
20        éstos por un tubo capilar regulador de flujo (8) regulado por una llave de regulación (9). Tanto el líquido problema como el reactivo se mezclan y se deslizan juntos por una varilla maciza de vidrio en espiral (10) que actúa de mezclador y de aquí la mezcla gotea sobre el par  
25        de electrodos (11) que están dispuestos casi en contacto y formando un ángulo tal que retengan la mayor parte del líquido, de manera que permita a los electrodos establecer una fuerza electromotriz característica de la reacción y el aparato registrador registra así la fuerza  
30        electromotriz que le manda el potenciómetro electrónico.

La caída de cada nueva gota sobre los electrodos elimina prácticamente, por la fuerza de la caída, la ante-



rrior y todo sedimento sólido, como los precipitados formados en una volumetría de precipitación, que en ellas pueden quedar retenidos. Finalmente, un recipiente adecuado (12) recoge y da salida a los productos de la reacción.

5

Es necesario señalar que el propio reactivo lleva los reactivos preparatorios a la volumetría. Por vía de ejemplo, si se tratase de valorar una disolución alcalina con un ácido empleando los electrodos de quinhidrona se dispondrá el electrodo de referencia (calomelanos, cloruro de plata, etc.) y el de lectura de platino, como se acostumbra de ordinario en este caso y la quinhidrona irá incorporada a la concentración necesaria en la propia solución ácida que valora.

10

15

Otro ejemplo aclarará más la generalidad de este sistema. Si se trata de determinar un alógeno en una disolución alcalina empleando como reactivo una disolución de nitrato de plata de valor conocido y un electrodo de lectura de plata, la disolución de nitrato de plata llevará la cantidad necesaria de ácido nítrico o sulfúrico para que el producto final de reacción quede con la acidez necesaria para una buena lectura y tal como demanda el análisis químico.

20

25

30

La puesta en marcha del aparato es sencilla: se deja fluir, por su capilar, el líquido problema y se regula el paso de reactivo hasta obtener, en el aparato registrador, la fuerza electromotriz de salto, es decir, la que corresponde al punto de inflexión. Toda variación de concentración sobre este valor en el líquido problema se manifiesta por una intensa desviación de la aguja indicadora en el registrador a un lado u otro, indicando un aumento o una disminución de la concentración del elemento



en cuestión en el líquido problema.

Para que el flujo de los dos líquidos sea uniforme y constante, el aparato, va dispuesto en un medio a temperatura constante de manera que evite toda variación de la viscosidad de las disoluciones y garantice su máxima uniformidad de flujo.

Para evitar que una eventual variación en el flujo del reactivo o del líquido problema o bien una variación del comportamiento de los electrodos durante el trabajo o de los mismos aparatos de lectura y registro pueden introducir un error accidental difícil de determinar en un momento dado, por la extraordinaria sensibilidad del sistema, se ha previsto el mantener también un registro del proceso, de manera que el análisis se realice de una manera alternativa sobre la disolución problema y sobre una disolución patrón de concentración conocida, lo que se logra si de una forma regular y en cortos periodos de tiempo alternos se hace llegar el líquido problema y el líquido patrón o de referencia en contacto con los electrodos una vez reaccionado con los reactivos convenientes.

Para conseguir este efecto y evitar las diferencias sistemáticas, el líquido patrón o de referencia puede ser líquido de la misma planta de trabajo, evitándose así las diferencias que la concentración global podría tener en el comportamiento del líquido patrón y del líquido problema y que previo cuidadoso análisis se ajusta a la concentración de trabajo en el elemento que interesa.

De esta forma se prepara la cantidad de disolución patrón suficiente para una o varias jornadas de trabajo continuo. El gasto de disolución patrón es muy pequeño.

Para evitar también cualquier diferencia de flujo, tanto la disolución problema como la disolución de referen-



-6-

5       cia se deslizan alternativamente por el mismo tubo capilar hasta alcanzar el mezclador donde toman contacto con el reactivo y por ser sus flujos constantes cualquier variación en la concentración en el líquido problema se manifiesta por una curva festoneada, cuya amplitud es proporcional al producto del coeficiente angular de la tangente al punto de la curva potenciométrica donde se trabaja por la diferencia de concentración en el elemento a determinar por una constante del aparato registrador.

10       Las figs. 2 y 3 muestran esta ejecución. Dos recipientes de nivel constante (4) y (13), de los cuales el primero responde íntegramente a las mismas características descritas anteriormente y vistas en la fig. 1, alimentan alternativa-  
15       mente el tubo capilar (5). Para ello, dos piezas obturadoras (16) que en su parte inferior tienen una rodaja de caucho (17) realizan el cierre. Estos obturadores están en movimiento basculante y obturan periódicamente cada uno de ellos, dando entrada en el capilar ya al líquido problema, ya a la disolución patrón.

20       La alimentación del líquido problema se realiza como se indicó anteriormente y la del líquido patrón y la del reactivo por medio de frascos de nivel constante o dispositivo similar. La disolución patrón o de referencia, es de concentración conocida y entra alternativamente con la disolución  
25       problema por el mismo tubo capilar regulador de flujo y alcanza alternativamente la espiral del mezclador con el reactivo, cuya concentración no interesa conocer exactamente. De esta manera si la concentración de ambas disoluciones es la misma se obtiene una línea continua en el registro que  
30       se traduce por un festoneado u ondulación tan pronto exista una pequeña diferencia de concentración entre las dos soluciones, según muestra la fig. 3, en la que si son  $C_1$  y  $C_2$



-7-

los valores de las concentraciones de las disoluciones patrón y problema, respectivamente, la curva potenciométrica da una f.e.m.  $F_1$  y  $F_2$ . Si estas dos disoluciones entran alternativamente se obtiene el festoneado de la figura. La identificación de una y otra es fácil en el gráfico si se hace que los semiperíodos de admisión de cada disolución sean distintos.

Se ve además, en este ejemplo, que no se ha tomado a propósito el punto de inflexión de la curva potenciométrica. Es verdad que en este punto la sensibilidad es máxima, por serlo el coeficiente angular a la curva potenciométrica. Además, en este punto los desplazamientos son prácticamente simétricos con respecto al mismo, pero en determinadas circunstancias puede interesar trabajar en otras zonas cualesquiera, siempre que el coeficiente angular sea apreciable.

Si el festoneado estuviese desplazado demasiado arriba o demasiado abajo en el registro (supuesto que la f.e.m. del punto de inflexión corresponda al centro del gráfico) significa que la admisión de reactivo es demasiado grande o demasiado pequeña. Una pequeña variación en la admisión del reactivo por medio de la llave (9, figs. 1 y 2) de regulación de reactivo, hace que se pueda centrar a voluntad el trazo cuando convenga o bien es posible por medio de dispositivos adecuados mantenerlo automáticamente.

En la puesta en marcha se realiza el ajuste del aparato regulando las alturas de los dos niveles de alimentación y así se compensa la diferencia de simetría que pudiera encontrarse en las ramas del capilar. Los niveles serán correctos cuando puesto en ambos el mismo líquido se obtenga en el aparato registrador un trazo continuo.



La entrada alternativa de los líquidos puede conseguirse de muchas formas, todas dentro del espíritu de la patente y por vía de ejemplo se hace referencia a una que se expresa en la fig. 3.

5 Un motorcito que puede ser el mismo que realiza la admisión de líquido problema, mueve por medio de una reducción convenientemente un disco (19) que lleva un pivote que admite distintas posiciones radiales (20). Sobre este pivote se aloja un brazo de palanca (21), constituido por  
 10 una pieza acanalada sobre la que entra el pivote y un trozo de recorte (22) unido diametralmente a un eje (18), que lleva un taladro horizontal según su (diámetro), digo: diámetro por el que pasa un trozo de cuerda de piano (26) y este a su vez mueve los dos obturadores (16) en cuyos extremos inferiores llevan dos piezas roscadas cubiertas de  
 15 caucho (17) y regulables en longitud por medio de una pequeña rosca.

El disco (23) tiene dos muescas próximas en su borde (24) y sobre una de ellas se aloja convenientemente doblado un resorte (25) cuya tensión obliga al eje que soporta  
 20 al disco a tomar dos posiciones correspondientes a cada una de las escotaduras que a su vez se corresponden con las dos posiciones de los obturadores.

El motorcito que gira continuamente arrastra al brazo  
 25 de palanca que el tensar el resorte (22) hace saltar de una a otra (muestra) digo: muesca, la parte doblada del resorte (24) ~~la bola~~, obteniéndose un movimiento brusco de balancín y así se abren y cierran los capilares respectivamente, y cuando el pivote pasa a la otra parte del disco  
 30 se repite el movimiento en sentido contrario.

Si al resorte del brazo de palanca (22) se le desplaza con respecto al centro de la escotadura, se pueden conse-



-9-

guir tiempos distintos de apertura y cierre para cada una de las disoluciones y por tanto poder identificar el trazo de la disolución problema y el de la disolución de referencia.

- 5 Los periodos suelen estar comprendidos entre  $1/3$  de minuto y 10 minutos, si bien un periodo de 1 a 2 minutos es lo más recomendable. Por otra parte los semiperiodos con relación 1:2 a 1:3 son los mejores. Por ejemplo, un semiperiodo de admisión de disolución patrón de 30 segundos y una de líquido problema de 1 minuto va muy bien.

- 10 El flujo del líquido sobre los electrodos puede estar comprendido entre cuatro gotas por segundo hasta una gota cada 10 segundos, aunque una gota cada 2 o 3 segundos, da un funcionamiento muy regular.

- 15 Finalmente y para cada caso, se puede emplear en el aparato registrador un papel con ordenadas apropiadas y simétricas a ambos lados del punto de inflexión de la curva potenciométrica (a ambos lados del punto de inflexión de la curva potenciométrica) permitiendo así cuantificar el desplazamiento.

20

#### REIVINDICACIONES.

- 25 PRIMERA.- Un dispositivo analizador potenciométrico continuo, caracterizado porque lo constituyen un depósito de nivel constante que toma la disolución de la planta de trabajo mediante aspiración y a través de un filtro, dando salida al líquido desde este depósito por la fuerza de la gravedad por un tubo capilar hasta una varilla de material inerte, dispuesta en espiral; otro recipiente de nivel constante, como frasco de Mariotte o similar, que contendrá el
- 30 reactivo, del que parte un tubo capilar de material inerte, con llave de regulación de paso, el cual, como el anterior conduce el líquido hasta la varilla en espiral, donde diso-



-10-

lución y reactivo se mezclan perfectamente al deslizarse por la varilla en espiral y gotea sobre un par de electrodos, creando en ellos una fuerza electromotriz que amplificada por un potenciómetro electrónico intercalado en el circuito, es registrada continuamente por un aparato registrador para obtener de forma continua el registro de la fuerza electromotriz resultante en cada momento, que acusará cualquier variación en la concentración del elemento a analizar que pueda experimentar el líquido problema; y finalmente una cubeta situada bajo los electrodos, que recoge los productos de la reacción dándoles salida del dispositivo.

SEGUNDA.- Un dispositivo analizador potenciométrico continuo, según reivindicación primera, caracterizado por el hecho de que el recipiente de nivel constante portador del líquido problema se dispone juntamente con otro, portador de una disolución patrón, en comunicación ambos con el mismo tubo capilar de conducción hasta el regulador, mediante dos ramas establecidas en la parte superior de dicho tubo, y mediante un sistema de apertura y cierre constante y alternativo de ambos recipientes -por ejemplo, un motorcito, que puede ser el mismo que realiza la admisión del líquido-problema y que moverá las piezas obturadoras, con posibilidad de regular el tiempo- se dará salida, con la frecuencia que en cada caso se regule, una vez al líquido patrón y otra al líquido-problema, recogiendo en el registrador la diferencia de concentración que pueda haber entre ambos, lo que denunciará la variación de esa concentración del líquido-problema apenas producida, lográndose con ello no sólo conocer las diferencias producidas en él, sino la cuantía de tal variación con respecto al líquido patrón, lo que completa la ejecu-



-11-

ción del análisis constante del repetido líquido-problema.

5 TERCERA.- Un dispositivo analizador, según reivindicaciones anteriores, caracterizado además por el hecho de mantener de una manera continua en los electrodos una mezcla de disolución problema, uno de cuyos elementos se trata de mantener constante en la planta industrial, con la cantidad justa de reactivos para que a la concentración normal del elemento a mantener constante en la planta, reaccione estequiométricamente con la disolución del reactivo y se obtenga en los electrodos la fuerza electromotriz correspondiente al punto de inflexión de la curva potenciométrica o punto próximo a ella y de manera que toda desviación de la concentración del elemento a analizar en el líquido problema, es registrado por una fuerte desviación en el trazo registrador proporcional al coeficiente angular de la curva potenciométrica en la zona del punto en cuestión, pudiendo ir todos los reactivos previos al análisis en unión del reactivo fundamental, de manera que al realizarse la mezcla con el líquido problema, el líquido resultante queda apto para que los electrodos respondan a la concentración del elemento a determinar, como en el punto final de una potenciometría corriente.

25 CUARTA.- Un dispositivo analizador, según reivindicaciones anteriores, caracterizado además por el hecho de que los extremos inferiores de los tubos capilares que conducen el líquido-problema -éste sólo o alternativa y continuamente con el líquido-patrón- y los reactivos, convergen sobre una varilla de material inerte en espiral o disposición similar para su mismo fin, de manera que al deslizarse por tal dispositivo los líquidos que fluyen constante y uniformemente, entren en contacto y



-12-

realicen una mezcla perfecta y uniforme y de manera que una vez alcanzado su extremo inferior, se haya realizado la reacción y así gotee sobre el par de electrodos, pudiéndolo hacer con un flujo comprendido entre 4 gotas por segundo y 1 gota cada 10 segundos, siendo lo óptimo una gota cada 2 o 3 segundos.

QUINTA.- Un dispositivo analizador, según reivindicaciones anteriores, caracterizado también por el hecho de que el par de electrodos sobre el que gotea la mezcla de líquidos reaccionantes, está constituido por uno de referencia y otro que responde específicamente al tipo de reacción base del análisis, tal como se emplea en potenciometría, y dispuesto de tal forma y a tal distancia entre sí y con respecto al mezclador (reivindicación cuarta) que reciban las gotas eliminando prácticamente la anterior y cualquier sedimento sólido que pudiese quedar del líquido de reacción proporcionadas por dicho mezclador y que al retener parte del líquido entre los dos electrodos, éstos den una fuerza electromotriz característico del tipo de reacción y de la concentración de los distintos productos que en ella intervienen, siendo suficiente esta gota continuamente renovada entre los electrodos para que estos respondan fielmente a la variación de la concentración en el elemento a analizar y den una fuerza electromotriz perfectamente medible y registrable en un aparato registrador que recoge la señal del potenciómetro electrónico o aparato similar -por ejemplo, un milivoltímetro electrónico o dispositivo de amplificación similar- amplificador de la señal de los electrodos.

SEXTA.- Un dispositivo analizador, según reivindi-

199519



-13-

caciones anteriores, caracterizado además por el hecho de que para evitar eventuales variaciones en el flujo de reactivo, líquido problema, comportamiento de los electrodos, parato de lectura y registro o cualquier error accidental difícil de determinar en un momento dado, se disponen en comunicación con el tubo capilar de conducción al mezclador del líquido problema, además del depósito de nivel constante que contiene dicho líquido, otro análogo con un líquido patrón, de forma que de manera continua y alternativa se dé salida a ambos líquidos (reivindicación segunda) con lo que se consigue que la reacción vaya efectuándose también alternativa y continuamente, ya para el líquido problema, ya para el líquido patrón, el cual puede llevar sustancialmente la misma composición global que el líquido problema, pero ajustada a la concentración en el elemento a analizar que se corresponde al que se desea mantener constante en la planta de trabajo, realizándose el flujo de ambos líquidos por una alternativa y constante apertura y cierre de los depósitos de alimentación del capilar, en el ciclo de tiempo que interese, por ejemplo entre 20 segundos y 10 minutos, estando su valor óptimo comprendido entre 1 y 2 minutos y de manera que la relación de los semiperiodos de admisión del líquido-problema y de la disolución patrón esté comprendida en la relación 1:1 a 1:10 y con unos valores óptimos comprendidos entre 1:2 a 1:3, pudiendo identificarse por la distinta logitud de los semiperiodos en los registros la parte de la curva correspondiente a la disolución patrón, estando los electrodos perfectamente aislados de todo el sistema de alimentación de las distintas disoluciones y del mezclador, de manera que se evite toda perturbación en la fuerza

199519



-14-

electromotriz en los electrodos que pueda provenir de cargas estáticas parasitarias extrañas a dicho par de electrodos.

5

SEPTIMA.- Un dispositivo analizador potenciométrico continuo.

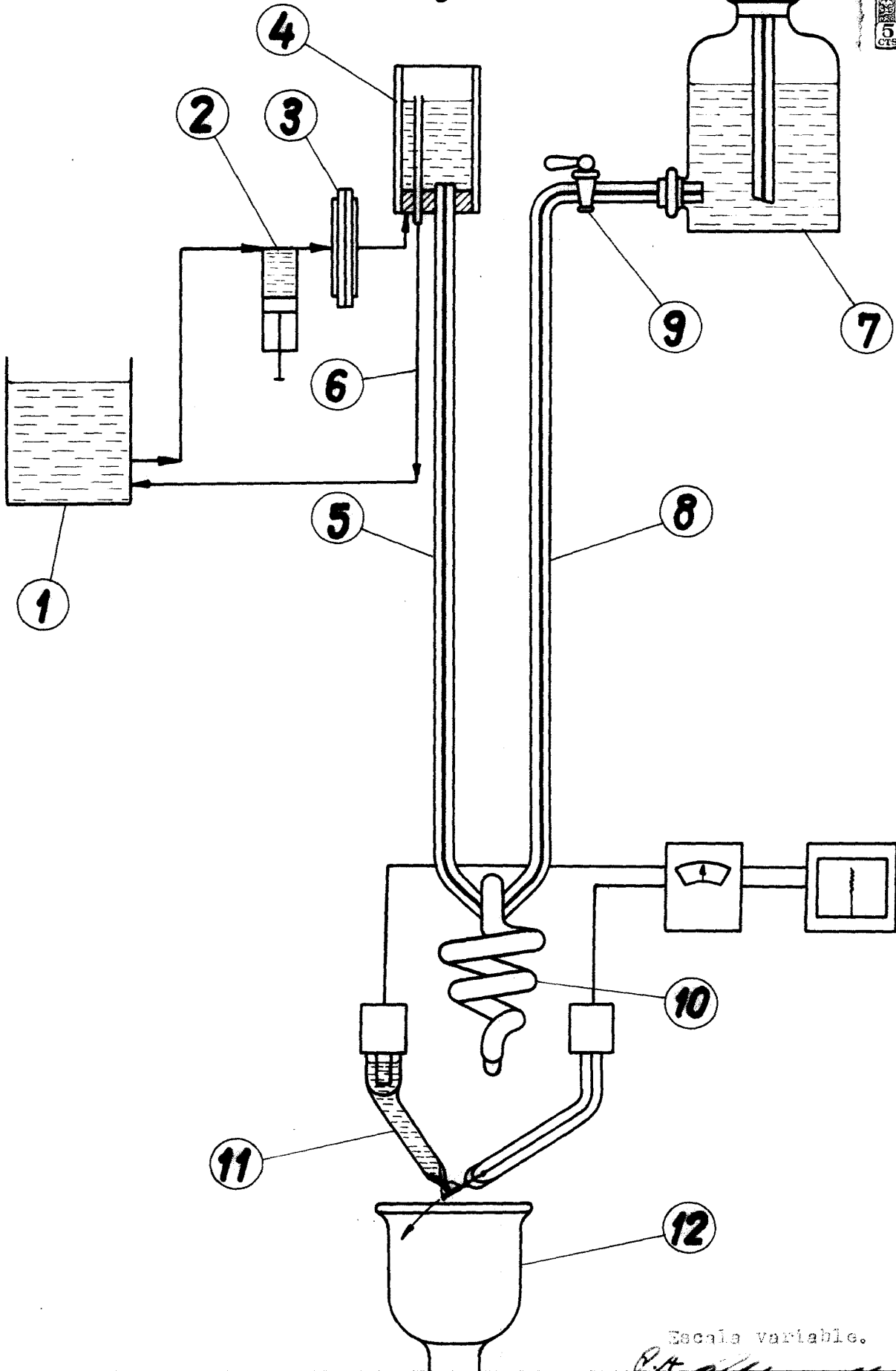
Todo tal y como queda descrito en la presente memoria que consta de catorce hojas foliadas, mecanografiadas y escritas por una sólo cara y aparece de los dibujos adjuntos.

Madrid, a 8 SEP. 1951

RAMON MARTINEZ MARTINEZ

P.A. *Enchufe "la bola". No vale*

**-Fig.1- 199519**

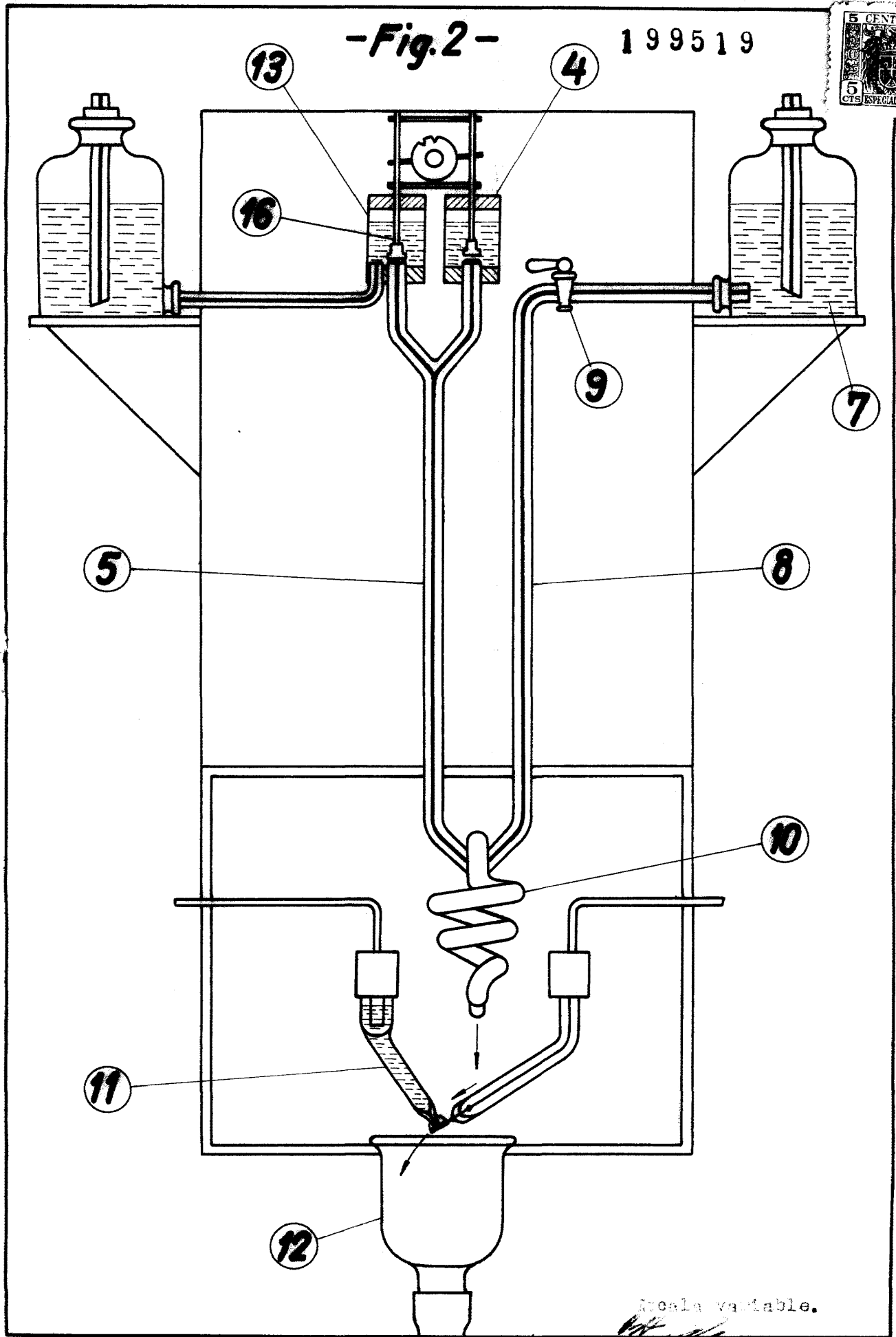


Escala variable.

*R. Martínez Martínez*

**-Fig.2-**

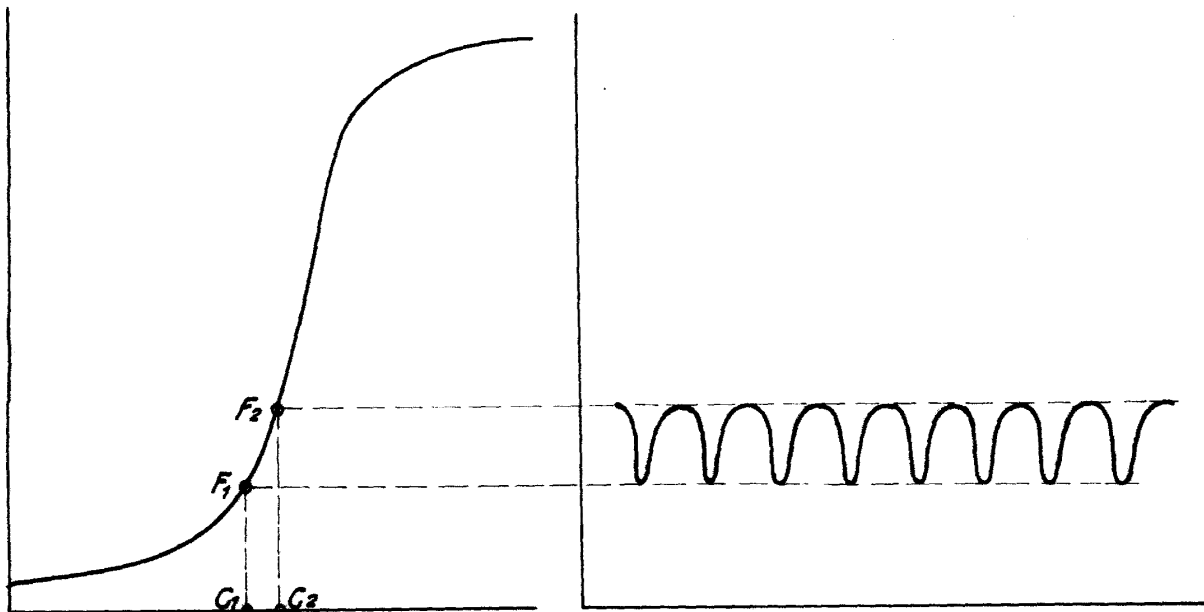
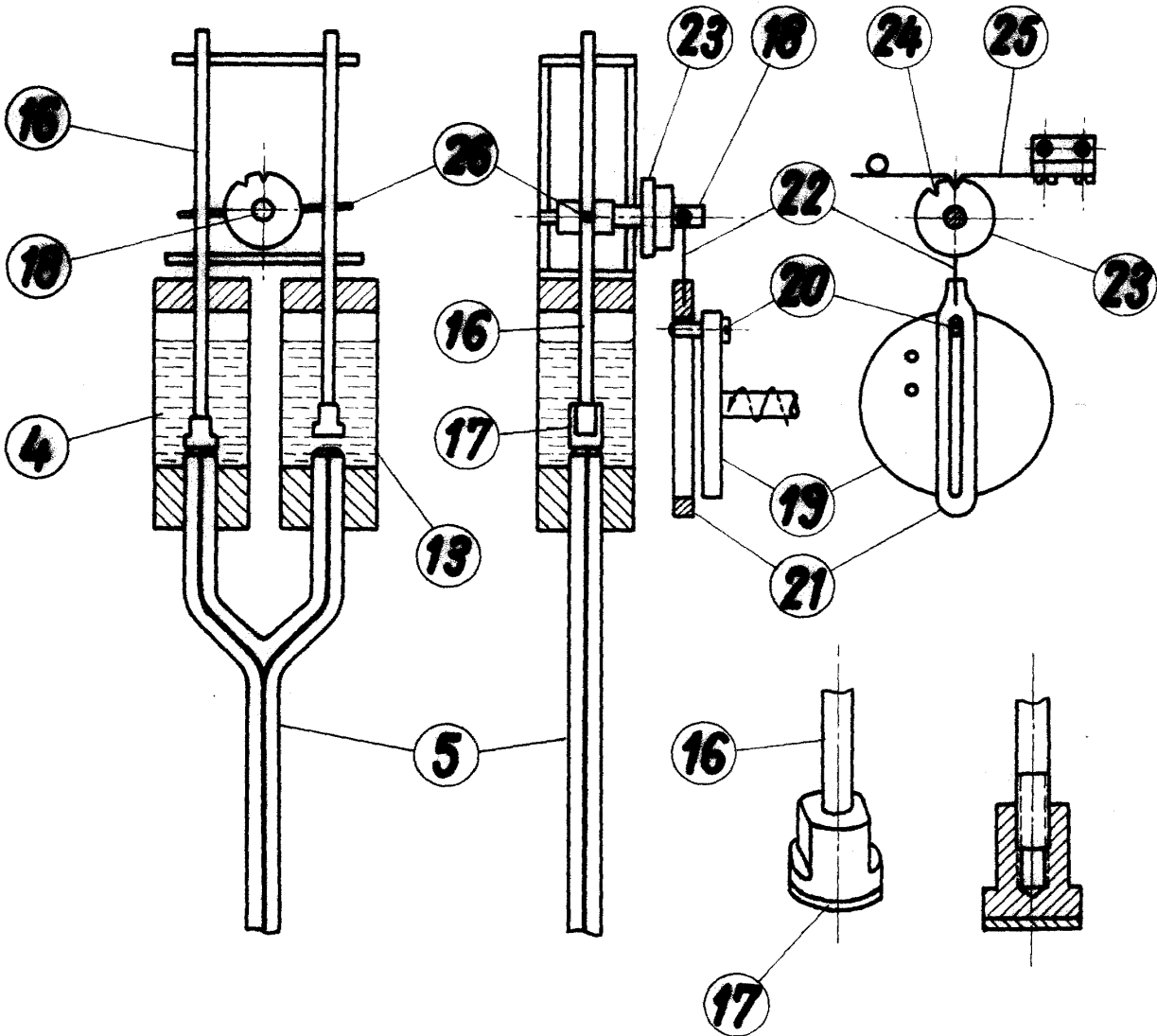
199519



Escala variable.

- Fig. 3 -

199519



Escala variable.

*[Handwritten signature]*