

342981

P.-35.438

IEM Docket Y09-66-007

G01N 27/56, 27/30 // B01K 3/04

342981

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

entidad / ~~corporacion~~ norteamericana

con domicilio en Armonk, N.Y., Estados Unidos de América

por: " UN DISPOSITIVO DE ELECTRODO DE REFERENCIA "  
(Clase internacional G01n)

27.6.67



La presente invención se refiere en general a electrodos para uso en potenciomatría, y más especialmente concierne a un patrón de referencia para uso en aparatos de determinación de concentraciones de proteínas, iones o gases disueltos, y que proporciona tensiones de referencia muy estables y de gran exactitud.

Es función de un electrodo de referencia la de dar una tensión estable y precisa en comparación con la cual pueda medirse la salida de un electrodo sensible a los iones o de otro tipo. Los electrodos de que se dispone en el mercado dan medidas relativamente estables y precisas, realmente útiles porque la velocidad de la toma de medición es relativamente lenta y el electrodo de referencia tiene tiempo suficiente para disipar en su electrólito la solución en la cual se sumerge, antes de volver a ser sumergido en una nueva solución de ensayo. Ahora bien, se ha descubierto que cuando la velocidad de las mediciones es elevada, tal como hace falta en los sistemas automáticos expuestos en una solicitud de Patente titulada "Un método para detectar automáticamente las concentraciones iónicas de constituyentes seleccionados en un fluido que contenga concentraciones desconocidas de dichos constituyentes", presentada con igual fecha que la presente solicitud, el electrodo de referencia ordinario presenta un efecto de "histéresis". La histéresis puede caracterizarse como un efecto que da origen a inestabilidad e imprecisión en un electrodo de referencia, porque la mecha normalmente utilizada en los electrodos comerciales no tiene tiempo para desprenderse de la solución en la que fué suspendida antes de tener que hacer la medición siguiente. En otros térmi-

13 JUL



nos, las características del camino conductivo formado por la solución que contiene iones, la mecha saturada, el electrólito del patrón de referencia y el electrodo de calomelanos varían de una medición a otra, por el hecho de retenerse en la mecha indicios de la solución desconocida.

Los electrodos de que se dispone en el mercado soslayan este problema utilizando disposiciones especiales de forma y tamaño y de presión hidrostática para asegurarse contra las variaciones debidas a histéresis. Ahora bien, para obtener buena estabilidad y precisión con tales electrodos se necesitan condiciones especiales de temperatura y de coeficientes de dilatación. Debido a las características físicas de tales electrodos, éstos se hallan sujetos a obstrucción o coagulación debida a precipitación de KCl, cuando no se mantiene un gradiente de temperaturas entre el electrólito y la muestra que se está midiendo.

Como todas las mediciones de concentración de iones se hacen por comparación con un patrón de referencia, claro está que la precisión de las medidas en conjunto de cansa en la exactitud y estabilidad de los electrodos de referencia.

Por todo ello, es objeto de esta invención un electrodo patrón de referencia que es de gran precisión y estabilidad aún cuando se requieran velocidades de medición elevadas.

Otro objeto reside en un electrodo patrón de referencia que no está sujeto a histéresis.

Otro objeto es un electrodo patrón de referencia que presenta un límite neto y bien definido entre la solución que se está midiendo y el electrólito del electrodo

27.6.67

- 3 -

342981



de referencia.

Otro objeto es un electrodo patrón de referencia que proporciona tensiones normales o patrón reproducibles independientemente de las variaciones de la solución.

5 Otro objeto más reside en un electrodo patrón de referencia que tiene una geometría regular y no impide la circulación de fluido en la región del electrodo.

Otro objeto de la invención reside en un electrodo patrón de referencia utilizable no sólo en la medición de iones y gases disueltos sino también en la de elementos macromoleculares, tales como proteínas.

Otro objeto más reside en un electrodo patrón de referencia que es de construcción robusta pero sencilla, puede llegarse a utilizar con muestras de ensayo extremadamente pequeñas y no está sujeto a coagulación cuando se estén efectuando mediciones de la concentración de iones o gases disueltos en sangre.

Con arreglo a este invento, se habilita un patrón de referencia que consta de un electrodo de calomelanos o de cloruro de plata colocado en una solución de KCl. La solución de KCl se dispone en un recipiente que tiene una abertura en el fondo. La abertura puede ser una diminuta perforación sin llenar, o bien un pequeño agujero que contenga una mecha, actuando ambos en el sentido de proveer un camino conductivo entre el electrodo de calomelanos o de cloruro de plata y el fluido que se está midiendo. La estructura descrita hasta aquí viene siendo en esencia la ya conocida por la técnica anterior a este invento. Conforme a la presente invención, la estructura de la técnica ya conocida se introduce en otro recipiente que contiene

342981



una solución de KCl saturada, semejante a la que rodea el electrodo de calomelanos. Este último recipiente contiene asimismo, en su fondo, una abertura de aproximadamente un milímetro de diámetro. Cruzando esta abertura se extiende estirada una membrana, preferiblemente de celofán, que, conforme al presente invento, proporciona un límite neto y bien definido entre la solución de KCl saturada y el fluido que se está midiendo. El fluido o muestra de ensayo que se está midiendo puede contenerse en un recipiente cualquiera, en el cual se sumerge el electrodo para obtener una tensión de referencia. Ahora bien, en una disposición preferida, en la que puede aprovecharse por completo la geometría del electrodo de referencia de esta invención, el fluido que se está midiendo se halla contenido en un canal de circulación o tubo capilar que forma parte integrante del resto del electrodo de referencia. Un canal extremadamente corto, en coincidencia con el agujero del recipiente, proporciona para el fluido que se está ensayando un camino que forma una superficie divisoria o de separación (interfacial) con la membrana de celofán y, por tanto, con la solución de KCl saturada. La membrana de celofán resulta particularmente adecuada por el hecho de ser permeable a la mayoría de los iones, y tener una geometría plana y lisa que no perturba ni estorba a la circulación del fluido que se está midiendo.

Los indicados y otros objetos, características y ventajas de la presente invención se irán desprendiendo de la siguiente descripción pormenorizada de una forma preferida de ejecución del invento, ilustrada en el dibujo adjunto, cuya única Figura muestra en sección rec-



ta un electrodo de referencia sensiblemente cilíndrico que, conforme a la enseñanza de esta invención, lleva incorporada una membrana entre el electrólito y el fluido a medir, para prevenir la histéresis.

5                   En el dibujo, el electrodo de referencia 1 se representa en sección recta. El electrodo 1 consta de una sección o parte inferior 2 que contiene un canal de circulación o capilar 3 practicado a máquina en la parte 2. Una abertura 4, aproximadamente de un milímetro de diámetro  
10 corta el canal 3 e interconecta la caja o parte hueca del alojamiento 5 del electrodo con el canal de circulación 3. La caja 5 tiene una parte macho 6 hueca y perforada que puede recibirse en una parte 7 de receptáculo hembra dis-  
15 puesta en la parte superior de la sección inferior 2. Entre el fondo de la parte macho 6 y el de la parte hembra 7 hay interpuesta una junta perforada 8, preferiblemente hecha  
de caucho, y una membrana permeable 9. La membrana 9 se estudiará con detalle más adelante, al describir su función.

20                   En el dibujo, desde la caja 5 se extiende un saliente 10, ideado para su aplicación al tapón 11. La parte roscada 12 del tapón 11 está proyectada y construida de modo que se corresponde y adapta a la parte roscada 13 de la porción superior de la sección 2. De esta manera, la  
25 junta 8 y la membrana 9 quedan cogidas fijamente y mantenidas cruzando la abertura 4 por la parte macho 6, cuando en la parte superior de la sección 2 se atornilla el tapón 11; desde el saliente 10 se extiende hacia arriba una  
parte vertical hueca 14 que atraviesa una abertura 15 practicada en el tapón 11 y contiene una abertura 16 a través  
30 de la cual se extiende un electrodo patrón 17 de tipo co-



13 JUL 1967

5 comercial y un recipiente 18 de electrólito. El recipiente 18 tiene en su parte inferior una mecha 19, para ofrecer un camino conductivo entre el recipiente de electrólito 18 y un electrólito 20 que llena la caja hueca 5. Al electrodo 17 va conectado un conductor 21 que se conecta directamente a un instrumento de medida tal como un medidor de pH (no representado en el dibujo).

10 En funcionamiento, el canal de circulación 3 está lleno de una solución sometida a mediciones potenciales métricas para determinar las concentraciones de iones, gases disueltos y otros materiales. La membrana 9, que es permeable para la mayoría de los iones y gases disueltos, forma un límite neto y bien definido entre la solución o fluido que hay en el canal 3 y el electrólito contenido en la caja hueca 5. La membrana 9 está hecha preferiblemente de celofán de poros amplios, cuando se están midiendo 15 iones y gases disueltos. La membrana 9, en la forma de ejecución ilustrada en el dibujo, tiene un espesor aproximado de 13 micras. El espesor mínimo obtenible viene limitado tan sólo por la resistencia mecánica de la membrana. 20 Cuanto más delgada sea la membrana, mejores serán los resultados.

25 Como la membrana de celofán 9 es permeable a los iones y gases disueltos, se tiene un camino conductivo entre el fluido que hay en el canal 3, el electrólito 20 contenido en la caja 5, la mecha 19 y el electrodo 17.

30 A este punto, es de notar que el canal de circulación 3 y la parte inferior 2 podrían retirarse del electrodo 1, dejando el resto de la estructura descrita. Por este medio, el electrodo de referencia 1 puede convertirse

27.6.67

- 7 -

342981

10 JUL



5 en electrodo del tipo de inmersión. En otros términos, se  
elimina la necesidad de hacer circular la solución por el  
canal 3, y el resto del electrodo 1 puede sumergirse a ma-  
no en una solución. La retirada del canal 3 no afecta en  
modo alguno a la mejora de resultados obtenida en virtud  
de la presencia de la membrana 9.

10 Disponiendo una membrana de la naturaleza de la  
membrana 9, se eliminan los efectos de histéresis, obte-  
niéndose mediciones estables y precisas con el uso de una  
estructura relativamente sencilla. La histéresis puede ca-  
racterizarse como un efecto que da origen a estabilidad e  
imprecisión en un electrodo de referencia, porque la me-  
cha normalmente utilizada en los electrodos comerciales no  
tiene tiempo para desprenderse de la solución en la que fué  
15 suspendida antes de que llegue el momento de efectuar la  
medición siguiente. Disponiendo un límite neto y bien defi-  
nido entre la muestra del ensayo y electrólito, los iones  
de una medición pueden disiparse en electrólito antes de  
que llegue el momento de hacer la medición siguiente.

20 De esta manera, se mantienen esencialmente igua-  
les las características del camino conductivo que va desde  
la muestra de ensayo, pasando por la membrana y el electró-  
lito, hasta la mecha, el electrólito y el electrodo patrón,  
porque la cantidad de fluido que entra en el electrólito  
25 procedente del canal 3 es insignificante en comparación con  
el volumen de electrólito que hay en la caja 5. El uso  
de la membrana de celofana como elemento separador o inter-  
facial entre el canal de circulación y la estructura del  
electrodo de referencia permite asimismo una circulación  
30 esencialmente uniforme en el canal, eliminándose esencial-  
mente las tendencias a la coagulación de la sangre debidas



a las mechas y similares en los canales de circulación. Cuando se desee medir macromoléculas, tales como las moléculas de proteínas, además de iones o gases disueltos, la membrana de celofana descrita arriba podría, en el ambiente macromolecular con iones y gases disueltos, caracterizarse solamente como semipermeable. Cuando las membranas son semipermeables (los poros de la membrana son demasiado pequeños para dejar pasar las moléculas de tamaño superior a uno determinado) surgen tensiones no deseadas, debidas a la separación de cargas. Para eliminar esta separación de cargas, es preciso habilitar una membrana adecuada, que tenga poros de tamaño suficiente para dejar pasar las macromoléculas. Una membrana adecuada al caso es la membrana de plástico que contiene una pluralidad de agujeros de dimensión capilar. Esta membrana puede ponerse en sustitución de la membrana de celofán 9 del dibujo, obteniéndose resultados similares.

En relación con la membrana 9 de celofán, los resultados de ensayo han puesto de relieve que las lecturas de tensión utilizando el electrodo 1 son reproducibles con diferencias menores de 0,1 mV, después de los cambios de solución. En las condiciones de circulación, las tensiones varían en  $\pm 0,5$  mV durante el paso de solución mediante bombeo por el canal 3. Al mantenerse inmovil (estancada) la solución, la tensión permaneció estable.

Si bien en lo que antecede se ha ilustrado y descrito la invención en particular con respecto a una de sus formas de ejecución preferidas, se sobreentiende para las personas versadas en la materia que pueden hacerse de ella diversos cambios de forma y detalle sin por ello salirse



del ámbito ni apartarse del espíritu de la invención.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 15 de Julio de 1966, con el número 565.659, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un dispositivo de electrodo de referencia que comprende en combinación unas partes o secciones primera, segunda y tercera, de modo que: dicha primera sección contiene un primer electrólito en el que hay sumergido un electrodo; dicha tercera sección está destinada a recibir y llevar una solución de ensayo; dicha segunda sección contiene un segundo electrólito y está dispuesta entre dicha primera sección y dicha tercera sección; hay un primer medio dispuesto entre dichas secciones primera y segunda para interconectar dichos electrólitos y un segundo medio dispuesto entre dichas secciones segunda y tercera, capaz de interconectar dicho segundo electrólito y dicha solución; y dichos medios de interconexión y dichos electrólitos proporcionan un camino conductivo entre dicha solución de en-

342981



sayo y dicho electrodo.

2.- Un dispositivo de electrodo de referencia según la reivindicación 1, en el que dicho primer medio comprende una abertura en la cual hay dispuesta una mecha.

5 3.- Un dispositivo de electrodo de referencia según la reivindicación 1, en el que dicho segundo medio comprende una abertura en la que hay dispuesta una membrana permeable.

10 4.- Un dispositivo de electrodo de referencia, según la reivindicación 3, en el que dicha membrana permeable es de celofana.

5.- Un dispositivo de electrodo de referencia según la reivindicación 1, en el cual dicho segundo medio comprende un elemento perforado.

15 6.- Un dispositivo de electrodo de referencia según la reivindicación 5, en el que dicho elemento perforado comprende un disco que contiene una pluralidad de aberturas del tamaño suficiente para dejar pasar macromoléculas.

20 7.- Un dispositivo de electrodo de referencia según la reivindicación 1, que comprende en combinación: un canal de circulación que contiene una solución de ensayo; un recipiente que contiene electrólito, dispuesto junto a dicho canal de circulación y que comunica con él  
25 por medio de una abertura; medios dispuestos entre dicho canal de circulación y dicho recipiente, para habilitar un límite neto y definido entre dicho electrólito y dicha solución de ensayo; un electrodo inmerso en un recipiente de electrólito; y medios de interconectar dichos electrólitos  
30 mencionados en primero y segundo lugar

342981

13



8.- Un dispositivo de electrodo de referencia según la reivindicación 7, en el que dicho canal de circulación incluye un tubo capilar.

5 9.- Un dispositivo de electrodo de referencia, según la reivindicación 7, en el que dichos medios de habilitar un límite neto y definido incluyen una membrana permeable a los iones inorgánicos.

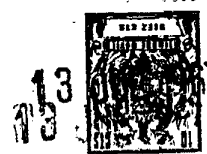
10 10.- Un dispositivo de electrodo de referencia según la reivindicación 7, en el que dichos medios de habilitar un límite neto y definido incluyen una membrana permeable a las sustancias orgánicas.

11.- Un dispositivo de electrodo de referencia según la reivindicación 9, en el que dicha membrana permeable incluye una membrana de celofán.

15 12.- Un dispositivo de electrodo de referencia según la reivindicación 10, en el que dicha membrana permeable a las sustancias orgánicas incluye un elemento perforado.

20 13.- Un dispositivo de electrodo de referencia según la reivindicación 1, en el que dichos medios de interconectar dichos electrólitos mencionados en primero y segundo lugar incluyen una mecha.

25 14.- Un dispositivo de electrodo de referencia según la reivindicación 1, que incluye un electrodo dispuesto en un primer recipiente de electrólito y que tiene medios para hacer pasar dicho electrólito desde dicho recipiente, caracterizado por: un segundo recipiente de electrólito en el que hay una abertura, y en ésta dispuestos unos medios permeables que forman un límite neto y bien  
30 definido con dicho electrólito mencionado en segundo lu-



gar, de modo que dichos medios de dejar paso interconectan dichos electrólitos formando un camino eléctricamente conductivo que va desde dichos medios permeables a dicho electrodo.

5                    15.- Un dispositivo de electrodo de referencia.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

10                    Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

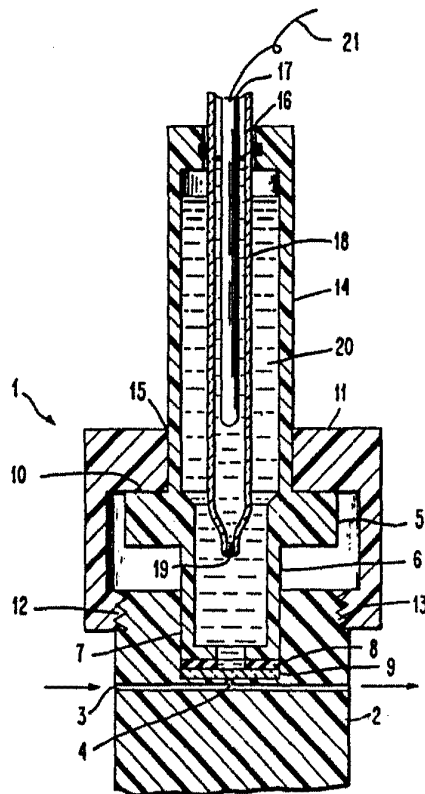
Madrid,    13 JUL 1967

P.A.

Alberto de Elzaburo  
Por Poder

342981

28.6.67  
JJV.



342981

*Alberto de Szabory*  
Alberto de Szabory