

745370

28 MAR



PATENTE DE INVENCION

B 2747.3.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. C.
G-01-
N

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento y dispositivo para la  
determinación de impurezas en un fluido".

*Solicitante:* COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa,  
residente en: 29, rue de la Fédération, PARIS 15e,  
Francia.

La presente invención se refiere a la determina-  
ción y valoración de impurezas presentes en un fluido,  
y principalmente en el aire ó en el agua.

Se refiere más particularmente, entre estas im-  
5. purezas, a aquellas que pueden dar en solución,



totalmente ó parcialmente disociadas, halogenuros, cianuros y sulfuros, es decir por ejemplo, por los gases contaminantes presentes en el aire atmosférico: los halógenos, con excepción del fluor, los compuestos halogenados, los compuestos cianurados tales como el cianógeno, y los compuestos sulfurados.

Ya se conocen procedimientos de amperometría en los que se hace pasar un electrolito, previamente puesto en contacto con el aire a analizar y que contiene en disolución los gases contaminantes presentes en el aire, sobre un electrodo, y se aplica una tensión continua al mencionado electrodo, estando determinada la mencionada tensión de forma que su potencial esté situado en el tramo de corriente de difusión de la curva intensidad-potencial, é impuesta con relación a un contra-electrodo de gran superficie cuyo potencial está estabilizado cualquiera que sea la magnitud de las corrientes.

Estos procedimientos presentan una gran sensibilidad, pero por el contrario, el tiempo de respuesta es importante debido a que interviene un transporte de masa. Además, su realización implica un deterioro progresivo del electrodo. Por otra parte, la ventaja de la sensibilidad desaparece en ciertos casos particulares en los que se observa la formación de un depósito perjudicial sobre el electrodo. Este es el caso por ejemplo, de los cloruros sobre un electrodo de plata.

Los procedimientos de potenciometría presentan la ventaja sobre los precedentes, de una respuesta mucho más rápida. Consiste en hacer circular el fluido que contiene las impurezas en un electrolito en contacto con un



electrodo y de un contra-electrodo conectado por un circuito eléctrico de medida y detectar las variaciones de tensión en los bornes de los mencionados electrodos y contra-electrodos.

5. Siendo casi nula la intensidad de corriente, el deterioro del electrodo se vuelve muy lento.

El inconveniente esencial de los procedimientos conocidos de potenciometría es su falta de sensibilidad. La presente invención permite desprenderse de estos inconvenientes conservando a la vez la ventaja de una respuesta rápida. Permite con este fin, imponer al electrodo un potencial que permanece constante en ausencia de impurezas, haciendo principalmente despreciables las variaciones debidas a la presencia de oxígeno disuelto en el electrolito. Esta ventaja es particularmente sensible cuando el procedimiento se aplica a la determinación de impurezas gaseosas en el aire atmosférico.

10.

15.

La invención propone un procedimiento de determinación de impurezas en un fluido que consiste en hacer circular el mencionado fluido en un electrolito en contacto de un electrodo y un contra-electrodo de referencia conectados por un circuito eléctrico exterior y detectar las variaciones de tensión en los bornes de los mencionado electrodo y contra-electrodo, caracterizado por que el electrolito contiene una proporción constante de un compuesto que forma en las proximidades del electrodo, un sistema rápido, de forma que se impone al electrodo un potencial que permanece constante en ausencia de las mencionadas impurezas.

20.

25.

30.

Este compuesto, puesto en solución en el elec



trolito, es un compuesto cualquiera capaz de dar lugar, en las proximidades del electrodo, a reacciones de oxidación-reducción suficientemente rápidas como para asegurar la vuelta casi inmediata al equilibrio electro-químico.

5. Se trata de preferencia de una sal metálica cuyos iones metálicos, disociados en el electrolito, formen con el metal del electrodo un par reversible; se utiliza entonces ventajosamente una sal del mismo metal que el electrodo. Pero puede tratarse igualmente por ejemplo, de un compuesto orgánico que se reduce rápidamente en contacto con el electrodo sin fijarse sobre el mismo y sin acomplejar el metal del electrodo.
- 10.

La invención se refiere igualmente a un dispositivo para la realización del procedimiento anterior, que se caracteriza porque comprende una célula de recepción de un electrolito que contiene un electrodo y un contra-electrodo constituido por un bloque vaciado y un bloque metálico igualmente vaciado que se enrosca el uno al otro, teniendo el vaciado del mencionado bloque metálico la forma de un casquete hemisférico que forma el mencionado contra-electrodo, estando situado el mencionado electrodo en el centro del mencionado casquete hemisférico, medios de mezcla del fluido que contiene las impurezas a determinar con el mencionado electrolito y un circuito eléctrico exterior que conecta el mencionado electrodo y el mencionado contra-electrodo y que comprende un medidor de tensión con alta impedancia.

15.

20.

25.

30. En éste dispositivo la forma del contra-electrodo y su gran superficie con relación al electrodo, permiten asegurarle un potencial constante que permanece inde



pendiente de la presencia de impurezas en el electrolito. Tal dispositivo se aplica de una manera particularmente ventajosa a la vigilancia continua de las impurezas contenidas en un fluido en circulación. Entonces

5. comprende medios para hacer circular a través de la célula el electrolito previamente mezclado con el fluido examinado.

Por otra parte, el hecho de que la tensión de referencia que existe antes de la mezcla del fluido (principalmente aire) entre el electrodo y el contra-electrodo, permanece constante incluso en presencia de éste fluido cuando éste no contiene impurezas, permite utilizar para las medidas un método caro. El dispositivo comprende entonces, según una característica secundaria de la invención, un conjunto potenciométrico dispuesto sobre el circuito exterior que conecta el electrodo y el contra-electrodo para anular la tensión estable creada por el electrolito entre el electrodo y el contra-electrodo en ausencia de impurezas.

10.

15.

20. A continuación se describe un modo de realización particular de la invención elegido a título de ejemplo no limitativo con referencia a las figuras 1 y 2 adjuntas en las que:

- la figura 1 es una vista en sección vertical de un dispositivo según la invención;
  - la figura 2 muestra curvas de la intensidad en función de la tensión, con y sin impurezas en el electrolito.
- 25.

La descripción siguiente se refiere al caso en que las impurezas a determinar están constituidas por gas

30.

28 MAR



ses contaminantes (compuestos halogenados y cloro principalmente) en el aire atmosférico. Sin embargo, el mismo procedimiento se aplicaría para la valoración de impurezas similares en solución acuosa por ejemplo.

5. Como se vé en la figura 1, el dispositivo utilizado comprende un depósito 1 que contiene el electrodo, y que está cerrado en su parte superior con el fin de protegerlo de la atmósfera. El electrolito llega al serpentín-mezclador 2 que es un capilar en espiral en el que se pone en contacto con el aire a analizar procedente del conducto 3. En el serpentín-mezclador 2 es donde se efectúa la disolución de los gases contaminantes, el líquido obtenido atraviesa entonces la célula de medida 4 y llega al depósito de recuperación 5, mientras que el aire analizado pasa por el conducto 6. Bombas y medidores de caudal de regulación, no representados sobre la figura 1, aseguran una circulación continua del medio electrolítico y una regulación precisa del aire analizado.

20. La célula 4 está constituida por dos bloques 10 y 11 que están enroscados el uno al otro y comprenden entre sí una junta 12. Un bloque de acero inoxidable 10 inferior comprende un vaciado hemisférico, cuya superficie interna está revestida de una capa platinada ó dorada. El contra-electrodo está constituido por la superficie interna de ésta semi-esfera; la superficie de contacto con la solución es importante, la que hace estable el potencial del contra-electrodo. Un bloque superior aislante y vaciado 11 completa la célula.
25. La parte baja de éste vaciado es troncocónica, y la parte
- 30.



te alta cilíndrica; las dos partes comunican por un cuello de estrangulamiento 13 en el cual está situado el electrodo 8.

5. La célula así constituida podría utilizarse tanto para medidas de amperometría como para medidas de potenciometría. En ambos casos, hay formación de una pila de corrosión. Pero en amperometría, se fija un potencial dado que corresponde al tramo de la corriente de difusión, región en la que la intensidad de la corriente es proporcional a la concentración de la sustancia electroreducible a valorar.

10. En el procedimiento aquí descrito, por el contrario, se lee una diferencia de potencial que es función logarítmica de la concentración del gas contaminante a valorar: el potencial de origen (antes de disolución de los gases contaminantes) está impuesto químicamente por el par redox al nivel del electrodo 8 y se determina la diferencia  $\Delta E$  entre los valores de la tensión en los bornes del electrodo y del contra-electrodo respectivamente antes y después de la disolución de los gases contaminantes, ésta diferencia  $\Delta E$ , para un potencial reversible, es función logarítmica de la concentración en iones disueltos del gas contaminante G, cuya concentración de gas contaminante en el aire atmosférico analizado según la fórmula de Nernts:

25. 
$$\Delta E = K \log [G]$$

30. En efecto se arregla para medir un potencial (sin efectuar la diferencia), utilizando un conjunto potenciométrico que permite anular a la vez la tensión de origen antes de la disolución de los gases contaminantes y la tensión propia de los aparatos de medida.



Se mide la diferencia de potencial entre el electrodo 8 y el contra-electrodo 10 por medio de un medidor de tensión 14 que puede ser un milivoltímetro con alta impedancia de entrada ó un convertidor de impedancia, ó incluso un amplificador operacional "ideal", con dos entradas 15 y 16, con transistor con efecto de campo que permite tener una impedancia muy elevada de entrada. De este modo se puede hacer, merced al voltímetro 17, una medida de tensión bajo un caudal de corriente extremadamente pequeño de forma de no perturbar el potencial del electrodo indicador 8.

Por otra parte, un conjunto potenciométrico 18 provisto de un cursor 19 permitirá prácticamente anular la tensión de origen, y la tensión propia de los aparatos de medida.

En el caso por ejemplo de un dispositivo concebido para la valoración del cloruro ó de compuestos halogenados, cianurados ó sulfurados, el electrodo 8 es ventajosamente de plata, pero podrían convenir otros materiales, como el bismuto, el cobalto, el cromo, el cobre, el galio, el indio, el plomo, el estaño, el antimonio, el telurio, y el mercurio.

El electrolito utilizado es por ejemplo el acetato de sodio disuelto en ácido acético, nitrato de potasio ó perclorato de litio. Se mantiene a pH constante y se le adiciona, en proporción constante, un compuesto que forma en las proximidades del electrodo un sistema rápido. Se trata aquí, de la sal del mismo metal M que el metal que constituye al electrodo 8, tal que en solución en el electrolito, se disocie dando iones  $M^{n+}$  que forma con el



- metal  $M$  del electrodo un par de oxidación-reducción reversible. Resulta que el potencial de éste electrodo es estable, es decir que el electrodo toma instantáneamente el potencial de la solución en la cual está colocado. La adición de los iones  $M^{n+}$  en solución, permite de éste modo imponer al electrodo un potencial bien definido, no nulo, suficientemente importante para hacer despreciable las variaciones debidas a la disolución del metal del electrodo ó a la presencia de oxígeno disuelto, introducido principalmente por el aire atmosférico a analizar. Este potencial de origen permanece, sin embargo, suficientemente pequeño para que las medidas permanezcan sensibles a las variaciones de potencial provocadas por la aparición de los iones  $G^{m-}$  del gas contaminante en las concentraciones a determinar.
- 5.
- 10.
- 15.

- Sobre la figura 2, que presenta las curvas de las intensidades en función de los potenciales, la curva A es relativa al par redox  $M/M^{n+}$ . Si se está en presencia de un gas contaminante  $G$  que se disuelve en el electrolito para dar iones  $G^{m-}$ , el potencial del electrodo  $\delta$  está fijado por un nuevo par redox del tipo  $M/MG/G^{m-}$  (curva B). En éstas condiciones, las variaciones del potencial del electrodo  $\delta$  son una función del logaritmo de la concentración en iones  $G^{m-}$ . Notaremos sin embargo que se forman en el transcurso de la disolución, compuestos insolubles del tipo  $MG$ , que engendran un defecto de concentración en iones  $G^{m-}$ , igual a la concentración en iones  $M^{n+}$ . La concentración en iones  $M^{n+}$  determina pues la concentración límite determinable, y se tiene interés en elegir la más baja posible, con la condición, bien en
- 20.
- 25.
- 30.



tendido, de que el potencial del electrodo  $\delta$  sea sin embargo definido y constante.

EJEMPLO:- Determinación de la concentración en el aire del ácido clorhídrico gaseoso:

5. Se utiliza un electrolito constituido por el ácido acético 0,1 M y acetato de sodio 0,4 M, que forma un tampón de pH 5,4. Se añaden  $10^{-5}$  iones-gramo de  $Ag^+$  por litro, ésta concentración debe ser precisa.

10. La medida del potencial se efectúa, a través del amplificador operacional 14, sobre el voltímetro 17, que puede estar ventajosamente provisto de un registrador. La división de éste aparato permite por ejemplo dar valores de tensión, correspondientes a concentraciones que van de 0,1 ppm a 40 ppm de ácido clorhídrico.

15. Para éstos valores, la tensión varía de 2,5 a 100 mV, en razón del desplazamiento del potencial de equilibrio del electrodo indicador  $\delta$ . Siendo la tensión E función de  $\log Cl^-$ , se tiene una variación de E que corresponde, sobre las curvas:  $i = f(E)$  en la figura 2, al tramo en que esta curva corta al eje de los potenciales ( $i = 0$ ).

20. Para cada concentración en  $Cl^-$  en el electrolito, se tiene una curva que corta al eje de los potenciales en puntos diferentes:-en ausencia de gases contaminantes se tiene un par redox  $Ag/Ag^+$  que corresponde a la curva A y el potencial  $E_A$ , leído sobre el eje de los potenciales, está dado por la fórmula:

$$E_A = E_0 + 0,06 \log [Ag^+]$$

25. en la que  $E_0$  representa el potencial normal del electrodo  $\delta$ , - en presencia de gases contaminantes, se tiene un par de redox  $Ag/AgCl/Cl^-$  que corresponde a la curva  $\delta$ ,

30.



y el potencial  $E_p$ , leído sobre el eje de los potenciales estádado por la fórmula:

$$E = E + 0,06 \log S - \log [Cl^-]$$

5. en la que S es el producto de solubilidad del cloruro de plata, y K es una funcion de la concentración en  $Cl^-$  que tiende sin embargo hacia 0,06.

10. Más generalmente, y cualquiera que sean las naturalezas de los gases a valorar, del electrodo y del electrolito, si el par redox del electrodo en el electrolito es reversible, el tiempo de respuesta es rápido, y el electrodo toma instantáneamente el potencial dado por la ley de Nernst.

15. En el procedimiento que constituye el objeto de la invención, el electrodo no se deteriora tan rápidamente como en los procedimientos amperométricos, porque la intensidad de la corriente casi nula necesaria para la medida no entraña el riesgo de provocar corrosión viva del electrodo.

20. Igualmente, la superficie del electrodo no varía, pero se observa una modificación de la naturaleza de ésta superficie que evoluciona con el tiempo, y que es debida a la toma de una parte ínfima de  $Cl^-$ , lo que corresponde a un error despreciable para una concentración  $Cl^-$  del orden de  $10^{-4}N$ . Basta volver a hacer de vez en cuando la determinación del cero, es decir regular el conjunto potenciométrico 18.
- 25.



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 29 de Marzo de 1.968, Nº PV. 146.566, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "Procedimiento y dispositivo para la determinación de impurezas en un fluido"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1º.- "Procedimiento para la determinación de impurezas en un fluido" caracterizado porque comprende hacer circular el mencionado fluido en un electrolito en contacto con un electrodo y un contra-electrodo de referencia conectado por un circuito eléctrico exterior y detectar las variaciones de tensión en los bornes de los mencionados electrodo y contra-electrodo, conteniendo el electrolito una proporción constante de un compuesto que forma en las proximidades del electrodo, un sistema rápido, de modo que se imponga al electrodo un potencial que permanezca constante en ausencia de las mencionadas impurezas. .
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el mencionado compuesto comprende iones del mismo metal que el electrodo que forma con el



un par reversible.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el mencionado fluido es un gas tal como el aire atmosférico.

5. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las mencionadas impurezas están constituidas por compuestos halogenados, cianurados ó sulfurados.

10. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el mencionado electrodo es de plata.

15. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque comprende la circulación continua del mencionado electrolito mezclado con el mencionado fluido en contacto con los mencionados electrodo y contra-electrodo.

20. 7.- Dispositivo para la realización del procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque comprende una célula de recepción de un electrolito que contiene un electrodo y un contra-electrodo y constituido por un bloque vaciado y un bloque metálico igualmente vaciado que están enroscados el uno con el otro, teniendo el vaciado del mencionado bloque metálico la forma de un casquete hemisférico que forma el mencionado contra-electrodo y estando situado el mencionado electrodo en el centro del mencionado casquete hemisférico, medios de mezcla del fluido que contiene las impurezas a determinar con el mencionado electrolito y un circuito eléctrico exterior que conecta el mencionado electrodo y el mencionado contra-electrodo y que com

25.

30.



prende un medidor de tensión con alta impedancia.

5. 8.- Dispositivo según la reivindicación 7 caracterizado porque comprende medios para hacer circular a través de la célula el electrolito previamente mezclado con el mencionado fluido.

10. 9.- Dispositivo según las reivindicaciones 7 y 8 caracterizado porque comprende un conjunto potenciométrico dispuesto sobre el circuito exterior que conecta el electrodo y el contra-electrodo para anular la tensión estable creada por el electrolito entre el electrodo y el contra-electrodo en ausencia de impurezas.

15. 10.- Procedimiento y dispositivo para la determinación de impurezas en un fluido; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y en los adjuntos dibujos.

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

Madrid,

28 MAR. 1969

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE,

A. GOMEZ ACEBO Y MUDEI  
Firmado: F. Hernández Ruiz

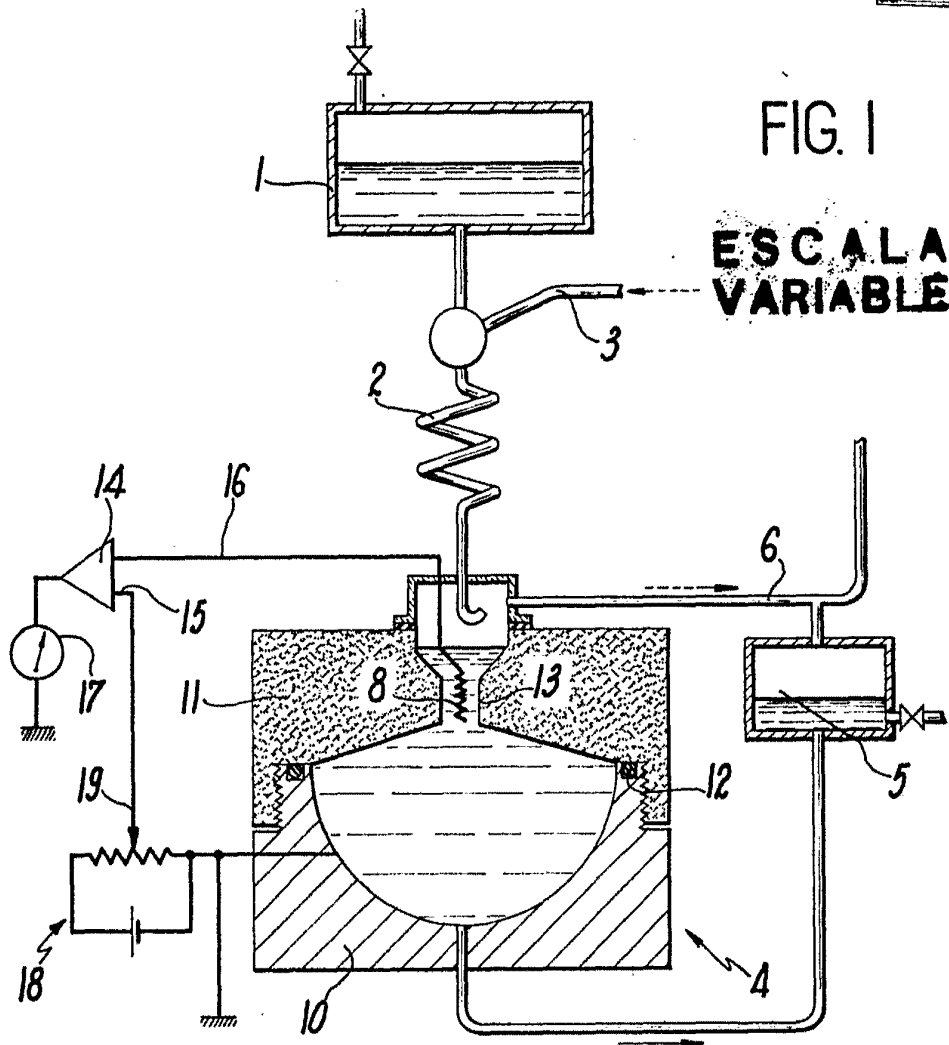


FIG. 1

ESCALA VARIABLE

FIG. 2

