

Int. : GOIN

- 7 MAR. 1977

GOIN

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una..

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, de nacionalidad francesa.

RESIDENCIA: 29, Rue de la Fédération - 75752 PARIS - CEDEX 15 (Francia).

Inventores: Paul BOUQUET, André FLAVEN y Claude FRI-
CONNEAU, que ceden sus derechos a la empresa solicitante.

ENUNCIADO: "METODO PARA MEDIR DE FORMA CONTINUA PE-
QUEÑAS CONCENTRACIONES DE CLORUROS EN SO-
LUCIONES ACUOSAS".

Prioridad: Patente: Francesa n.º 74.344.76 del 14-10-74.

1 La presente memoria descriptiva tiene co
mo fín la declaración del objeto sobre el que ha de recaer el
privilegio de explotación industrial y comercial, exclusivo en
el territorio nacional, de una Patente de Invención de acuerdo
5 con la vigente Legislación sobre Propiedad Industrial que, co-
mo el enunciado indica, se trata de "METODO PARA MEDIR DE FOR-
MA CONTINUA PEQUEÑAS CONCENTRACIONES DE CLORUROS EN SOLUCIONES
ACUOSAS".

10 El objetivo de la presente invención con
siste en proporcionar un medio simple y económico de detección
en forma contínua, de la presen-
cia de cloruros en el agua, en
concentraciones superiores a 0'1 ppm.

15 Es bien conocido el hecho de que los ace-
ros inoxidables resultan atacados por las soluciones acuosas
que contienen cloruros, incluso cuando éstos se encuentran pre
sentes en cantidades muy débiles, inferiores a 1 parte por mi-
llón concentración que es difícil de controlar en forma conti-
nuada.

20 La presente invención se refiere a un
procedimiento que permite la dosificación en contínuo de los
cloruros contenidos en el agua a muy bajas concentraciones.

25 La invención tiene por objeto un procedi
miento de medición en contínuo de los cloruros contenidos en
el agua a muy bajas concentraciones, y está caracterizado por
el hecho de que consiste en regular el pH del agua, ajustándo-
lo a un valor neutro o ácido, por puesta en contacto del agua
con una resina catiónica en forma de H^+ ; en hacer circular este
agua con un caudal regular, en un recipiente de medida, en
30 la que se sumergen un electrodo de Ag-ClAg y un electrodo de
referencia; y en medir la diferencia de potencial existente en

1 tre los dos electrodos.

Para llevar a cabo el procedimiento se utiliza, siguiendo el sentido de circulación del agua, una columna de resinas catiónicas en forma de H^+ y un recipiente
5 constituido por un material eléctricamente aislante, del tipo de un plástico, donde el citado recipiente contiene un electrodo de Ag-ClAg y un electrodo de referencia.

El principio de la dosificación es el siguiente. Cuando se conectan entre sí los electrodos de medida
10 y de referencia, éstos proporcionan un potencial que es función de la concentración en iones Cl^-

Si se sumerge el electrodo Ag-ClAg en el agua, se disolverá una cantidad muy débil de cloruro de plata y la capa de agua en contacto directo con el electrodo se saturará de cloruro de plata a la temperatura considerada. Esta saturación viene definida por el producto de solubilidad del cloruro de plata a la temperatura de la experiencia. Así pues, en
15 el agua pura la disolución del cloruro de plata hace aparecer, en las proximidades del electrodo, los iones Ag^+ y Cl^- en cantidades equivalentes, y tales que para una temperatura determinada el producto de las concentraciones molares de los iones
20 Ag^+ y Cl^- sea igual a una constante, denominada producto de solubilidad, y representada habitualmente con el símbolo K_s .

Si se añade al agua una cierta cantidad de cloruro, la concentración molar del ión cloruro crecerá. Para
25 que el producto de las concentraciones molares en iones Ag^+ y Cl^- permanezca igual al ya citado producto de solubilidad del cloruro de plata, se hace preciso que la concentración en iones Ag^+ disminuya en forma proporcional al aumento experimentado por la concentración en iones cloruro.
30

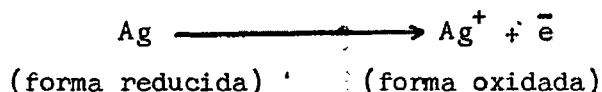
1

El electrodo metálico Ag-ClAg desarrolla según la ecuación de Nernst, un potencial que es proporcional a la concentración en iones Ag^+ . Estando relacionada la concentración en iones Ag^+ con la concentración en iones Cl^- , el potencial desarrollado por el electrodo Ag-ClAg será proporcional a la concentración en iones Cl^- .

5

Asimilando el electrodo Ag-ClAg a un electrodo metálico, de plata por ejemplo, al que se aplica la ecuación de Nernst, se podrá escribir:

10



La ecuación de Nernst da el potencial que aparece cuando un electrodo metálico se sumerge en una solución que contiene los iones del mismo metal.

15

$$(1) \quad E = E_0 + \frac{RT}{nF} L \frac{\text{forma oxidada}}{\text{forma reducida}}$$

E = Potencial del electrodo metal - ión metal.

E_0 = Potencial de referencia del electrodo en la solución molar (concentración efectiva de 1 mol/1000 g. agua).

20

R = Constante universal de los gases perfectos.

T = Temperatura absoluta.

n = Valencia del ión considerado.

F = Faraday = 96.500 culombios.

L = Logaritmo neperiano.

25

Para el electrodo de plata, la ecuación de Nernst se reduce, para una temperatura de 25°C., a:

$$(2) \quad E = E_0 + 0'0591 L [Ag^+]$$

En el caso del electrodo Ag-ClAg, las concentraciones en iones Ag^+ y en iones Cl^- están relacionadas por el producto de solubilidad del cloruro de plata.

30

1
$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_{s_{ClAg}}$$

donde $K_{s_{ClAg}}$ = producto de solubilidad del cloruro de plata, constante que depende de la temperatura.

5 de donde se deduce
$$[Ag^+] = \frac{K_{s_{ClAg}}}{[Cl^-]}$$

Se puede escribir la ecuación reducida de Nernst según la forma:

(3)
$$E = E^o - 0.0591 \log [Cl^-], \text{ a } 25^\circ C.$$

10 La ecuación (3) muestra que, a $25^\circ C.$, si la concentración en iones Cl^- varía con un factor 10, el potencial de electrodo varía en 59.1 mV.

El factor $\frac{RT}{nF}$ de la ecuación (1) precisa la acción de la temperatura sobre este potencial de electrodo.

15 A título de ilustración, la variación del potencial de electrodo a diferentes temperaturas, para una variación, de un factor 10, de la concentración en cloruro es la siguiente:

56.1 mV a $10^\circ C.$

58.1 mV a $20^\circ C.$

20 60.1 mV a $30^\circ C.$

Entre 10 ppm y 10.000 ppm de cloruros, esta variación del potencial en función del contenido en cloruro se mantiene con la mayor fidelidad.

25 Para concentraciones de cloruros más débiles, los iones Cl^- procedentes de la solubilidad del cloruro de plata pueden dejar de ser despreciables.

30 La solubilidad del cloruro de plata en función de la temperatura presenta los tres ejemplos siguientes:

1	<u>T °C.</u>	<u>Solubilidad en mol/litro</u>
	0	4.5×10^{-6}
	25	1.4×10^{-5}
	50	4.5×10^{-5}

5 A título de ejemplo a 50°C., la solubilidad del cloruro de plata perturba la ecuación de Nernst por debajo de 5 ppm.

A continuación se describe en detalle la invención presente, a título no limitativo, en referencia a los dibujos anexos, en los que:

10 La figura 1 representa las curvas de variación de la diferencia de potencial existente entre los electrodos, en función de la concentración en iones Cl^- y la temperatura del agua.

15 Se puede observar que, para concentraciones débiles comprendidas entre 0.1 y 1 ppm, se aumenta notablemente la variación de la tensión y, en consecuencia, la sensibilidad de la temperatura, si se opera a temperatura baja.

20 La figura 2 representa esquemáticamente la estructura del dispositivo utilizado.

Al objeto de asegurar una medición apropiada entre 0.1 y 1 ppm de cloruro, se refrigera el agua a medir, por ejemplo hasta 10°C., por medio de un intercambiador de calor (1), donde este último está colocado aguas arriba del recipiente de medida (2), en el que se sumergen el electrodo de medida (3) y el electrodo de referencia (4). Para mantener esta temperatura, evitando un recalentamiento en el recipiente de medida, éste se enfría exteriormente, bien con una envolvente de agua fría, o bien con una ventilación de aire fresco.

30 El caudal del agua a controlar se regula

1 a su paso por el serpentín (7), de gran longitud y pequeño diá-
metro interno, que da lugar a una pérdida de carga. El agua pa-
sa a continuación a una columna intercambiadora de iones (6),
que contiene una resina catiónica, por ejemplo poliestireno di-
5 vinil-benceno, en forma de iones H^+ .

Esta resina fija los cationes, tales como los Na^+ , contenidos en el agua, reemplazándolos por los iones H^+ , lo que hace que a la salida del intercambiador (6) el pH del agua adopte un valor neutro o ácido (según que el catión estuviera combinado en forma de base o en forma de sal).

10 Se hace innecesario efectuar la medición de un pH alcalino, pues un pH de estas características disminuye apreciablemente la sensibilidad frente a los iones Cl^- y entraña en consecuencia un error de medida por defecto.

15 Para facilitar el control del cambiador de iones (6), se utilizan resinas comerciales cuyo color varía con la saturación, y se las coloca en un recipiente transparente.

20 El electrodo de medida (3), que es conocido en sí mismo, puede estar constituido por una barra de plata sobre la que se ha depositado una capa de cloruro de plata.

El electrodo de referencia (4) es asimismo de un tipo conocido, por ejemplo cloruro de plata, calomelanos o sulfato de mercurio.

25 Al objeto de no polucionar el agua con el aporte de cloruros, ella lleva o bien una junta de pequeña difusión, o una junta intermedia con un electrolito sin cloruro, o bien un electrolito interno sin cloruro.

30 El recipiente de medida está hecho de plástico, por ejemplo plexiglás, y a su pared externa se apli-

1 ca una capa conductora, de metal o grafito. Esta capa conducto
ra tiene por misión evitar la acumulación de las cargas elec-
trostáticas, así como proteger contra potenciales parásitos ex
teriores, fenómenos que perturbarían las mediciones, particu-
5 larmente en el caso de concentraciones débiles.

Los electrodos están conectados a un po-
tenciómetro, en el que se leen las variaciones de tensión y,
en consecuencia, las variaciones de la concentración de los io-
nes cloruro.

10 Descrita suficientemente la naturaleza
del presente invento, así como su realización industrial, sólo
cabe añadir que en su conjunto y partes constitutivas es posi-
ble introducir cambios de forma, materia y disposición, sin sa-
lirse del cuadro del invento, en cuanto tales alteraciones no
15 desvirtúen su fundamento.

El solicitante, al amparo de los Conve-
nios Internacionales sobre Propiedad Industrial, se reserva el
derecho de extender la presente demanda a los países extranje-
ros, si fuera posible, reivindicando la misma prioridad de la
20 presente solicitud.

Igualmente el solicitante se reserva el
derecho de solicitar los adecuados Certificados de Adición, en
la forma señalada por la Ley, al introducir en el presente in-
vento cuantos perfeccionamientos se deriven del mismo.

25 N O T A

La Patente de Invención que se solicita
por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legisla-
ción sobre Propiedad Industrial, deberá recaer sobre "METODO
30 PARA MEDIR DE FORMA CONTINUA PEQUEÑAS CONCENTRACIONES DE CLORU-
ROS EN SOLUCIONES ACUOSAS", en todo de acuerdo con las siguien

1 tes:

REIVINDICACIONES

5 1.- Método para medir de forma continua
pequeñas concentraciones de cloruros en soluciones acuosas, ca
racterizado porque consiste en regular el pH del agua hasta un
valor neutro o ácido, poniendo al agua en contacto con una re-
sina catiónica, en forma de H^+ ; en hacer circular este agua,
con un caudal regular, al interior de un recipiente de medida,
10 en el que se sumergen un electrodo de Ag-ClAg y un electrodo
de referencia; y en medir la diferencia de potencial existente
entre los dos electrodos.

15 2.- Método para medir de forma continua
pequeñas concentraciones de cloruros en soluciones acuosas, en
todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado
porque el agua se somete a un enfriado antes de su entrada a
la célula, hasta una cierta temperatura t ; y porque la propia
célula se somete asimismo a un enfriado, de manera que la medi-
ción se lleva a cabo a la citada temperatura t .

20 3.- Método para medir de forma continua
pequeñas concentraciones de cloruros en soluciones acuosas, en
todo de acuerdo con la segunda reivindicación, caracterizado
porque la temperatura t citada es igual o inferior a veinte
grados centígrados.

25 4.- Método para medir de forma continua
pequeñas concentraciones de cloruros en soluciones acuosas, en
todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado
porque la regulación del caudal del agua se realiza haciendo
sufrir al agua una pérdida de carga, al circular aguas arriba
de la célula.

30 5.- Método para medir de forma continua

1 pequeñas concentraciones de cloruros en soluciones acuosas, en
todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado
porque comprende, siguiendo el sentido de circulación del agua
una columna de resinas catiónicas, en forma de ión H^+ y un re-
5 cipiente hecho de un material eléctricamente aislante, tal co-
mo un plástico, donde el citado recipiente contiene un electro-
do de Ag-ClAg y un electrodo de referencia.

6.- Método para medir de forma continua
pequeñas concentraciones de cloruros en soluciones acuosas, en
10 todo de acuerdo con la quinta reivindicación, caracterizado
porque el citado recipiente incluye, en su pared externa, una
capa conductora, hecha de metal o grafito.

7.- Método para medir de forma continua
pequeñas concentraciones de cloruros en soluciones acuosas, en
15 todo de acuerdo con la quinta reivindicación, caracterizado
porque el recipiente de medida está refrigerado exteriormente
por una envolvente de agua, o por ventilación con aire.

8.- Método para medir de forma continua
pequeñas concentraciones de cloruros en soluciones acuosas, en
20 todo de acuerdo con la quinta reivindicación, caracterizado
porque en un punto intermedio entre la citada columna y el ci-
tado recipiente se dispone un intercambiador de calor.

9.- Método para medir de forma continua
pequeñas concentraciones de cloruros en soluciones acuosas, en
25 todo de acuerdo con la quinta reivindicación, caracterizado
porque se dispone un serpentín en un punto situado aguas arri-
ba de la citada columna.

10.- "METODO PARA MEDIR DE FORMA CONTI-
NUA PEQUEÑAS CONCENTRACIONES DE CLORUROS EN SOLUCIONES ACUO-
30 SAS".

1 Según queda sustancialmente descrito en la
presente memoria descriptiva que consta de once hojas, mecano-
grafiadas por una s3la cara, acompa3adas de sus correspondien-
tes dibujos.

5 Madrid, a

El Agente Oficial.

MIGUEL FERNANDEZ-LOAYSA FINEO
P. P.

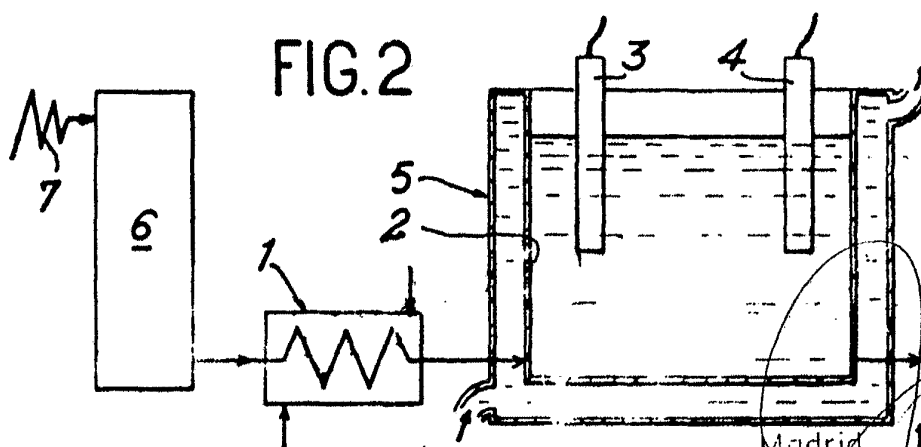
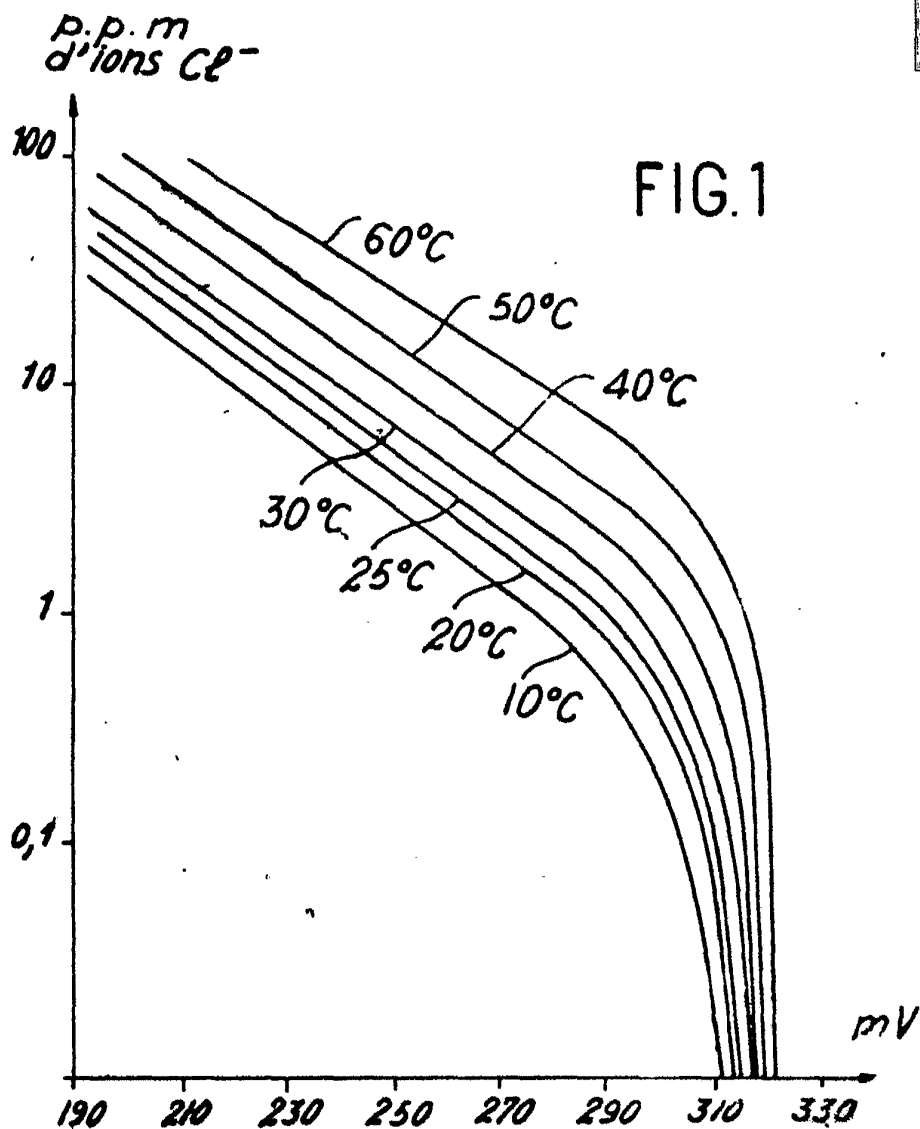
10 JOSE VICIIES BARRIENTOS

15

20

25

30



Escala variable

Madrid 10 OCT 1975
El Agente Oficial

MIGUEL FERNANDEZ GARCIA PRIZON
P. P.