

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **1 044 145**

(21) Número de solicitud: U 009902215

(51) Int. Cl.⁶: G01N 27/411

(12)

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD

U

(22) Fecha de presentación: **20.08.1999**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2000**

(71) Solicitante/s: **Universidad de Burgos
Hospital del Rey
Burgos, ES**

(72) Inventor/es: **Palmero Díaz, Susana;
Muñoz Díez, Emma y
García García, M^a Angeles**

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **Celda de flujo continuo para electroanálisis.**

ES 1 044 145 U

DESCRIPCION

Celda de flujo continuo para electroanálisis.

1. **Título de la invención**

Celda de flujo continuo para electroanálisis.

2. **Sector de la técnica al que se refiere la invención**

Análisis medioambiental.

Determinación de metales pesados en fluidos.

3. **Estado de la técnica anterior**

La utilización más extendida de las celdas de flujo con sistema de tres electrodos es el detector electroquímico en cromatografía como muestra la patente PN/US4496454, (Inventor: Berger Terry A (US), Solicitante: Hewlett Packard Co. (US)).

Sin embargo en los últimos años, los sistemas de flujo con técnicas electroquímicas han sido empleados directamente en la determinación de metales pesados en distintas muestras medioambientales, como muestra la bibliografía. Por ejemplo, algunos autores utilizan sistemas de flujo y voltamperometría de redisolución (E. Boon-Tat Tay et al. en *Analyst*, 114, 1039-1042 de 1989; J. F. Van Standen et al. en la revista *Fresenius J. Anal. Chem.* 357, 624-628 de 1997; R. R. Dalangin et al. en *Analyst*, 119, 1603-1606 de 1994; M. M. G. S. Rocha et al. en *Electroanalysis*, 9, 145-149 de 1997; C. M. A. Brett et al. en *Analyst*, 119, 1229-1233 de 1994). Otros autores utilizan igualmente sistemas de flujo y potenciometría de redisolución (L. Anderson et al. en la revista *Analytical Chemistry*, 54, 8, 1371-1376 de 1982; S. Mannino en *Analyst*, 109, 905-907 de 1984; C. W. Chow et al. en *Analytica Chimica Acta*, 330, 79-87 de 1996).

Estos sistemas constan principalmente de un potencióstato/galvanostato, una bomba peristáltica para controlar el flujo, una celda de flujo con un sistema de tres electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo) y generalmente un sistema informático que controla la adquisición de datos o un registro gráfico. De esta forma, un flujo controlado de muestra atraviesa la celda, en la cual se aplica un potencial o intensidad a los electrodos. La respuesta es recogida y tratada convenientemente con el software adecuado.

En este sentido, aparecen en la bibliografía distintos diseños de celdas de flujo, dependiendo de la aplicación o técnica empleada. Por ejemplo P. T. Kissinger et al. presentan una patente (PN/US5399256) de una celda plana con el electrodo insertado en su estructura y B. Flett (PN/US4059406) un diseño que incluye una celda de capa fina.

En las siguientes publicaciones pueden verse otros diseños de celda: J. H. Aldstadt et al., *Analyst*, 119, 1813-1818 de 1994, los cuales a su vez se basan en el diseño de J. Wang et al. en *Talanta*, 29, 453-458 de 1982, que utiliza una membrana de diálisis. Otra celda de flujo, donde la medida se realiza sobre una gota de muestra, fue diseñada por R. Ratana-ohpas et al. en *Analyst*, 121, 1851-1853 de 1996. Existen también diseños de tubos wall-jet, pero inmersos en disoluciones estáticas las cuales son bombeadas a través del tubo, como por ejemplo, A. F. Kapauan en *Analytical Chemistry*, 60, 2161-2162 de 1988 y J. Wang et al. en *Fresenius J. Anal. Chem.* 364, 28-31 de 1999.

4. **Descripción de la invención**4.1 **Breve descripción de la invención**

Dispositivo para la determinación de especies electroactivas, en especial metales pesados, en muestras medioambientales líquidas, por medio de técnicas electroquímicas.

La invención se refiere particularmente pero no exclusivamente, a la determinación de metales pesados con un electrodo de película de mercurio por medio de potenciometría de redisolución en la celda de flujo. Consta de un tubo transparente fabricado en resina cuyo diámetro interno en este caso es de 0,4 mm, con un sistema de tres electrodos cuya disposición favorece el proceso electroquímico.

4.1 **Descripción detallada de la invención**

Para llevar a cabo la determinación de metales pesados con un electrodo de película de mercurio por medio de potenciometría de redisolución, la celda de flujo debe cumplir una serie de requisitos, entre los cuales podemos destacar: a) la correcta disposición de los electrodos, con el fin de evitar una gran resistencia que se traduce en una caída óhmica elevada, b) la posibilidad de detectar la formación de burbujas en las cercanías del electrodo, c) minimizar o eliminar las zonas muertas, en las cuales se produciría un estancamiento de la disolución, d) que la disposición del electrodo evite la acumulación excesiva de mercurio en la fase de formación de la película de dicho metal, y e) que pueden retirarse los electrodos para su limpieza sin necesidad de desmontar el sistema de flujo.

La mayoría de las celdas encontradas en la bibliografía son opacas, es decir, no permiten detectar a simple vista la formación de burbujas cerca del electrodo en caso de parada ocasional del flujo. Esta fue una de las principales razones de la invención de un nuevo dispositivo, completamente transparente.

Por otra parte, teniendo en cuenta los altos tiempos de electrodeposición empleados en las técnicas de redisolución, las reacciones del contraelectrodo podían interferir en las reacciones del electrodo de trabajo, en el caso de electrodos mixtos. En este dispositivo, la disposición de los electrodos evita este problema. Además, el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia están suficientemente cerca para minimizar la caída óhmica, y el contraelectrodo a una distancia dos veces superior y de forma simétrica para proporcionar un campo eléctrico uniforme y equipotencial. La disposición del electrodo de trabajo evita la formación de cantidades excesivas de mercurio sobre el electrodo.

En cuanto a la hidrodinámica de la celda, la disolución choca tangencialmente con el electrodo de trabajo, y permite el contacto simultáneo de los tres electrodos en todo momento con la disolución.

Por último, su sencillo diseño y los materiales empleados hacen que su fabricación sea muy económica.

5. **Descripción detallada de los dibujos**

Figura 1. Muestra una imagen tridimensional de la celda con los electrodos.

Figura 2. Muestra una sección longitudinal de la celda con los electrodos.

Figura 3. Esquema del montaje completo como ejemplo de realización.

Figura 4. Aplicación práctica.

El cuerpo de la celda 1 es un tubo de resina, consiguiendo la forma deseada con un molde adecuado. Se introduce el flujo por la parte inferior 2, por medio de un adaptador plástico, siendo la disolución 10 impulsada mediante una bomba peristáltica 8, entra en la celda, poniendo en contacto los electrodos con dicha disolución en 7 y es evacuada por 6. La medida se toma en la disolución fresca que sale en 7.

El electrodo de carbono 3 es comercial, pero tanto el contraelectrodo 4 como el de referencia 5 se construyen en el laboratorio.

A través del potencióstato 9, se impone una señal (potencial o intensidad) a los electrodos y los datos obtenidos son procesados por el ordenador 11.

6. Ejemplo de realización de la invención

Según el esquema de la figura 3 puede llevarse

a cabo la determinación de metales pesados contenidos en la disolución 10 a la que se añadió previamente una concentración conocida de iones mercurio. Para ello, se impone un flujo adecuado, y se depositan simultáneamente la película de mercurio y los metales reducidos durante un tiempo suficientemente grande como para observar respuesta.

En la figura 4 se observa la respuesta obtenida en un experimento de potenciometría de redisolución. Para su realización, se utilizó una disolución que contenía una concentración de iones Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} y Cu^{+2} de $4 \cdot 10^{-9}$ M junto con una concentración de iones Hg^{+2} de 10^{-4} M. Se realizó la formación de la película de mercurio simultáneamente con la deposición de los metales reducidos, para lo cual, se impuso un potencial de deposición de -1.3 V durante un tiempo de deposición de 900 s y a una velocidad de flujo de 6 ml min^{-1} .

REIVINDICACIONES

1. Una celda de flujo continuo para electroanálisis **caracterizada** por un cuerpo de resina, metacrilato u otro material transparente (1) el cual presenta orificios para entrada de flujo (2), salida de flujo (6), electrodo de trabajo (3), contraelectrodo (4) y electrodo de referencia (5).

2. Una celda de flujo según la reivindicación 1ª, **caracterizada** por la situación del electrodo de trabajo (3) en el orificio superior de la celda, y la entrada de flujo (2) en la parte inferior de la misma. La salida de la disolución (7) se produce a una distancia menor de 2 mm respecto del electrodo de trabajo (3), por medio de un adaptador

de forma cónica.

3. Una celda de flujo según la reivindicación 1ª, **caracterizada** por la disposición de los orificios para el electrodo de referencia (5) y contraelectrodo (4) perpendiculares al electrodo de trabajo (3) y a la distancia apropiada, según la reivindicación 2ª.

4. Una celda de flujo según la reivindicación 1ª, **caracterizada** por la disposición de los orificios de salida de flujo (6) perpendiculares al electrodo de trabajo, por debajo de los electrodos de referencia (5) y contraelectrodo (4) y en forma de forma de cruz con respecto a ellos según la reivindicación 3ª.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

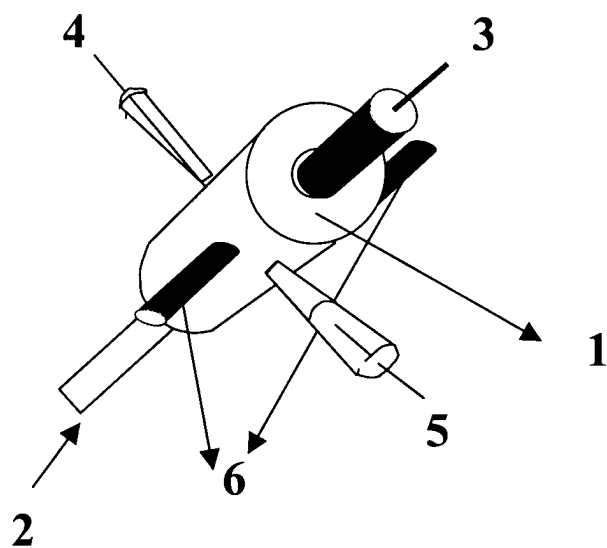


Fig. 1

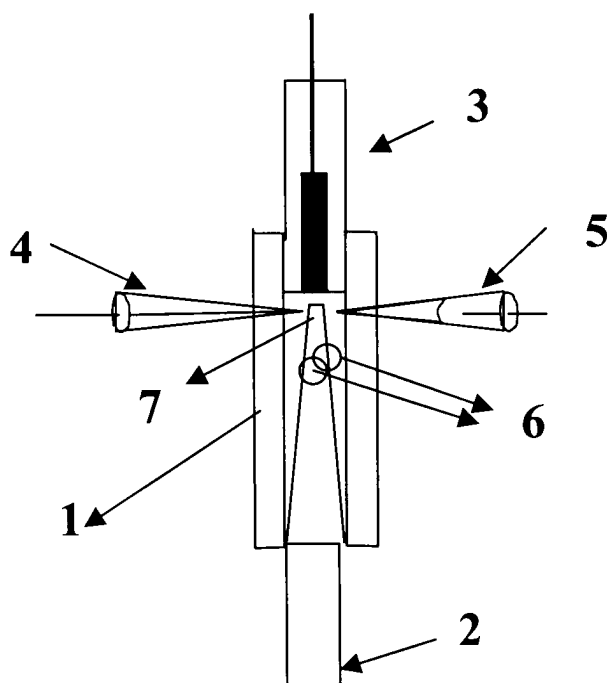


Fig. 2

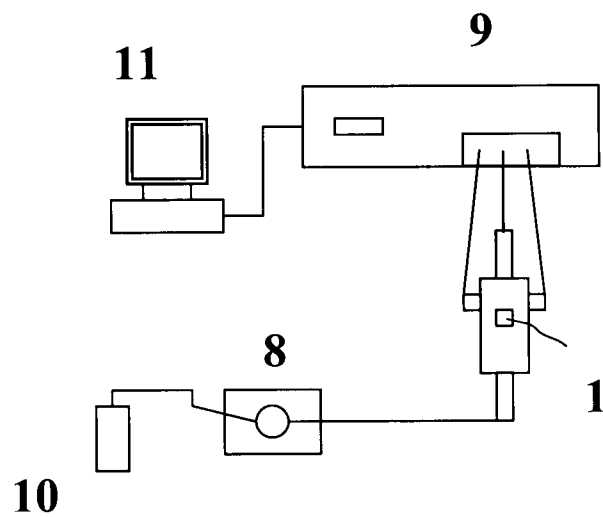


Fig. 3

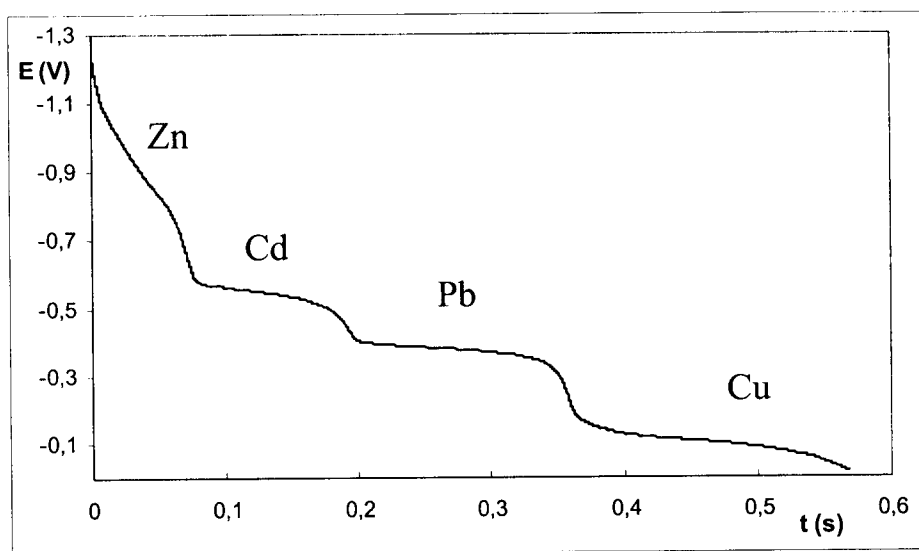


Fig. 4