

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 137 107**

21 Número de solicitud: 009700696

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: C05B 1/02

C01B 6/06

C01B 3/00

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **18.03.1997**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.1999**

Fecha de concesión: **18.05.2000**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **16.08.2000**

45 Fecha de publicación del folleto de patente: **16.08.2000**

73 Titular/es: **UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA  
Pedro Cerbuna, 12  
50009 Zaragoza, ES**

72 Inventor/es: **Laborda García, Francisco y  
Castillo Suárez, Juan Ramón**

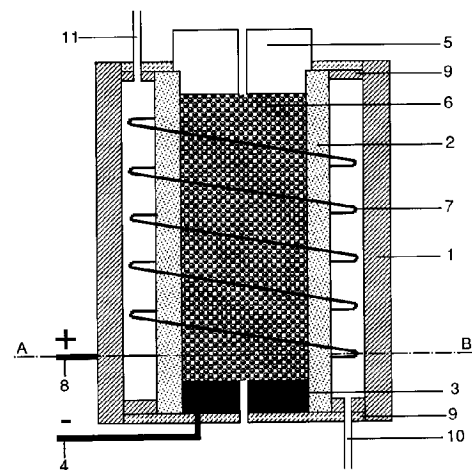
74 Agente: **No consta**

54 Título: **Generador electroquímico de hidruros volátiles.**

57 Resumen:

Generador electroquímico de hidruros volátiles consistente en una celda electrolítica de configuración tubular concéntrica, constituida por un cátodo central (6) que permite la circulación de líquidos a través del mismo. Este cátodo está contenido en un tubo microporoso (2), rodeado externamente por un ánodo en forma de espira (7), estando contenidos todos los componentes enunciados en un tubo de un material inerte y aislante (1). En el interior del cátodo se genera hidrógeno electroquímicamente a partir de una disolución ácida circulante, reaccionando dicho hidrógeno con elemento químico presente en la misma disolución y generando el correspondiente hidruro.

FIGURA 1



ES 2 137 107 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Generador electroquímico de hidruros volátiles.

**Objeto de la invención**

La siguiente invención, según se expresa en el enunciado de la presente memoria descriptiva, consiste en un generador electroquímico de hidruros volátiles de configuración tubular, el cual es de utilidad para la introducción en forma de gases de elementos que forman hidruros volátiles (como arsénico, selenio, telurio, antimonio, estaño, plomo, germanio, bismuto, cadmio o fósforo) en técnicas analíticas de espectrometría atómica, molecular y de masas.

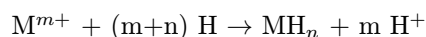
El dispositivo se basa en la generación de hidrógeno gas a partir de los iones hidrógeno ( $H^+$ ) de una disolución ácida en el cátodo de una celda electrolítica, de manera que el hidrógeno atómico (H) generado en la superficie del cátodo reduzca al elemento presente en la misma disolución, dando lugar al correspondiente hidruro volátil.

La Patente tiene por objeto el realizar un dispositivo generador con una configuración tubular, de pequeño tamaño, con una superficie catódica alta y un volumen muerto pequeño, que puede ser acoplado como sistema de introducción automatizada de muestra, tanto de manera continua como discreta, a distintos instrumentos analíticos.

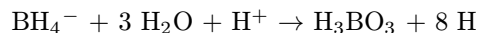
**Antecedentes de la invención**

La generación de hidruros volátiles, como los de arsénico, selenio, telurio, antimonio, estaño, plomo, germanio, bismuto, cadmio o fósforo, se utiliza de manera rutinaria como sistema de introducción de muestras en técnicas analíticas como las espectrometrías de emisión, absorción y fluorescencia atómicas, la espectrometría de absorción molecular y la espectrometría de masas con plasmas como fuentes de ionización.

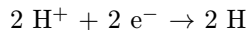
La generación del correspondiente hidruro ( $MH_n$ ) se basa en la reacción del elemento en disolución ( $M^{n+}$ ) con hidrógeno atómico, según:



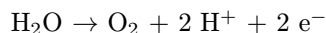
El método más utilizado se basa en la obtención de hidrógeno a partir de la descomposición del tetrahidroborato sódico en medio ácido según:



El hidrógeno también puede ser generado en el cátodo de una celda electrolítica por reducción de los iones hidrógeno según:



Simultáneamente, en el ánodo de la celda se produce la oxidación del agua:



El elemento cuyo hidruro se pretende generar debe estar presente en la disolución del cátodo. Para impedir la reoxidación del hidruro formado, ánodo y cátodo deben estar físicamente separados mediante un sistema que permita el contacto eléctrico mediante la circulación de iones.

La primera referencia de generación de hidruros electroquímicamente es de Paneth, F., Rabino-witsch, E., Ber. Dtsch. Gem. Ges., 57B, 1877 (1924). Su aplicación a la determinación analítica de elementos se recoge en: Rigin, V.I., Melnichenko, N.N., Zavod. Lab., 32, 394 (1966); Rigin, V.I., Verkhoturov, G.N., Zh. Anal. Khim., 32, 1965 (1977); Rigin, V.I., Zh. Anal. Khim., 33, 1966 (1978); Rigin, V.I., Zh. Anal. Khim., 34, 1569 (1979). En todos los casos, los dispositivos de generación eran de naturaleza discontinua. Más recientemente, Lin. Y., Wang, X., Yuan, D., Yang, P., Huang, B., Zhuang, Z., J. Anal. At. Spectrosc., 7, 287 (1992); Brockmann, A., Nonn, C., Golloch, A., J. Anal. At. Spectrosc., 8, 397 (1993); Hueber, D.M., Winefordner, J.D., Anal. Chim. Acta, 316, 129 (1995); Ding, W.W., Sturgeon, R.E., J. Anal. At. Spectrosc., 11, 225 (1996); Ding, W.W., Sturgeon, R.E., J. Anal. At. Spectrosc., 11, 421 (1996); Ding, W.W., Sturgeon, R.E., Spectrochim. Acta, B 51, 1325 (1996), han utilizado dispositivos que permiten la generación continua del hidruro haciendo uso de celdas electrolíticas de tipo laminar. En estas celdas, los electrodos consisten en láminas planas de materiales conductores alojadas en una célula de flujo, constituida por los compartimentos correspondientes al ánodo y al cátodo convenientemente separados por una membrana de intercambio iónico. En estos dispositivos se hace circular disoluciones ácidas por el cátodo y el ánodo, el elemento cuyo hidruro se desea generar puede ser introducido de manera continua en la disolución que circula por el cátodo o de manera discreta, inyectando un volumen del mismo en el flujo de disolución ácida. Estos dispositivos presentan el inconveniente de su difícil miniaturización, ya que la cantidad de hidrógeno generado por el cátodo depende de la superficie de éste, utilizándose en la práctica superficies del orden de los 10 cm<sup>2</sup>. Por otro lado, el volumen muerto que poseen estos dispositivos, responsable de la dilución de la muestra cuando se introduce de manera discreta, también es proporcional a la superficie de los electrodos.

**Descripción de la invención**

El dispositivo está constituido por un cátodo central y un ánodo situado concéntricamente, estando cátodo y ánodo separados por un tubo microporoso y contenidos a su vez en un tubo de material plástico. El ánodo consiste en un hilo de platino enrollado a lo largo del exterior del tubo microporoso, mientras que el cátodo puede estar formado por un cilindro de un material poroso conductor (metales sinterizados o grafito vítreo reticulado) o por empaquetamiento de un material conductor en forma de partículas (metales o grafito). El tubo microporoso permite la conexión de sendas conducciones en sus extremos por las que circula la disolución catódica, de la misma manera que por el espacio entre el tubo microporoso y el de plástico circula la disolución anódica. Tanto la disolución anódica como la catódica son disoluciones concentradas de ácidos fuertes (concentraciones habituales entre 0,1 M y 2 M) y que no sufran reacciones de oxido-reducción distintas de las comentadas anteriormente en el apartado de antecedentes, siendo el ácido sulfúrico el más

apropiado. El ánodo y el cátodo se conectan a una fuente de alimentación externa a través de un terminal conectado directamente al hilo de platino, en el caso del ánodo, y mediante un contacto de grafito perforado situado en la base del tubo microporoso, para el cátodo.

Para complementar la descripción que seguidamente se va a realizar y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña a la presente memoria descriptiva de un plano en cuya figura se representan los detalles más significativos de la invención.

#### Breve descripción del diseño

Figura 1: Muestra el esquema del generador electroquímico tubular con sus distintos componentes mediante un corte longitudinal y otro transversal

#### Descripción de una realización preferente

A la vista de la figura comentada, y de acuerdo con la numeración adoptada, podemos observar como el dispositivo objeto de la invención consta de dos tubos concéntricos: uno exterior (1) de un material inerte y aislante, como el politetrafluoroetileno, y de otro interno de un material microporoso (2). El material de este tubo debe ser resistente a las disoluciones ácidas que van a circular y con un tamaño de poro suficientemente pequeño para impedir que las disoluciones que circulan por los espacios catódico y anódico puedan mezclarse, pero que permita el contacto eléctrico entre ánodo y cátodo a través de la disolución, pudiendo utilizarse membranas cerámicas de óxido de circonio. La parte inferior del tubo (2) contiene un cilindro de grafito (3) perforado longitudinalmente, por donde se introduce la disolución anódica en su interior, y que sirve de contacto eléctrico al material catódico del interior del tubo. El contacto exterior a la fuente de alimentación (4) se realiza, por ejemplo, mediante una pieza de latón introducida a presión en el grafito y fijada mediante una resina epoxídica. El tubo microporoso (2) se cierra en su parte superior mediante un cilindro perforado (5) de un material inerte y aislante, como el politetrafluoroetileno, que permite acoplar un tubo de politetrafluoroetileno.

El tubo microporoso (2) contiene en su interior el cátodo central (6), consistente en un material que permita la circulación de la disolución catódica a través del mismo. El material catódico puede consistir en cilindros de metales sinterizados o grafito vítreo reticulado o en metales o grafito en forma de partículas empaquetadas en el propio tubo (2). El contacto eléctrico entre el

material catódico y el cilindro de grafito (3) se realiza por presión.

En el espacio situado entre el tubo microporoso (2) y el exterior (1) se aloja el ánodo (7), constituido por un hilo de platino enrollado a lo largo del tubo (2). El contacto exterior a la fuente de alimentación (8) se realiza, por ejemplo, mediante una pieza de latón fijada al extremo del hilo de platino a través de la superficie del tubo (1) mediante una resina epoxídica.

Los tubos (1) y (2) se fijan entre sí mediante dos arandelas (9) de un material inerte y aislante, como el politetrafluoroetileno, situada en los extremos. En estas arandelas se fijan también sendos tubos (10) (11) de politetrafluoroetileno, que sirven para la entrada y salida de la disolución anódica. La zona exterior a estas arandelas se sella mediante una resina epoxídica.

El dispositivo generador se puede conectar a cualquier fuente de alimentación con control del voltaje o la intensidad.

La circulación de las disoluciones anódicas y catódicas se puede conseguir, por ejemplo, utilizando una bomba peristáltica de dos canales. Para la generación continua del hidruro de un elemento, la disolución ácida del mismo debe circular por el canal correspondiente al cátodo, mientras que por el segundo canal, el correspondiente al ánodo, circule únicamente una disolución ácida. En el caso de utilizar volúmenes discretos de disolución del elemento es necesario incorporar entre la bomba y el generador una válvula de inyección en el canal correspondiente al cátodo, por el que debe circular de manera continua una disolución ácida.

Tanto a la salida del ánodo como del cátodo se van a obtener unos efluentes consistentes en una mezcla de la disolución introducida y gas, oxígeno en el caso del ánodo e hidrógeno y el hidruro del elemento en el caso del cátodo. En el efluente procedente del cátodo los gases puede separarse de la disolución acoplando a la salida del dispositivo generador un separador gas-líquido convencional, como separadores hidrostáticos, de flujo forzado o de membrana. Una vez separados el hidruro del elemento y el hidrógeno pueden ser arrastrados mediante un gas inerte a la célula de detección del instrumento analítico utilizado.

Aunque el dispositivo generador se ha orientado hacia la generación de hidruros volátiles de elementos, también puede ser utilizado para realizar otro tipo de reacciones electroquímicas de manera continua sobre sustancias en disolución.

## REIVINDICACIONES

1. Generador electroquímico de hidruros volátiles, consistente básicamente en una celda electrolítica de configuración tubular concéntrica.

2. Generador electroquímico de hidruros volátiles, según reivindicación primera, **caracterizado** esencialmente por constituirse por un cátodo central (6) contenido en un tubo microporoso (2), rodeado externamente por un ánodo en forma de espira (7), estando contenidos los componentes enunciados en un tubo de un material inerte y aislante (1).

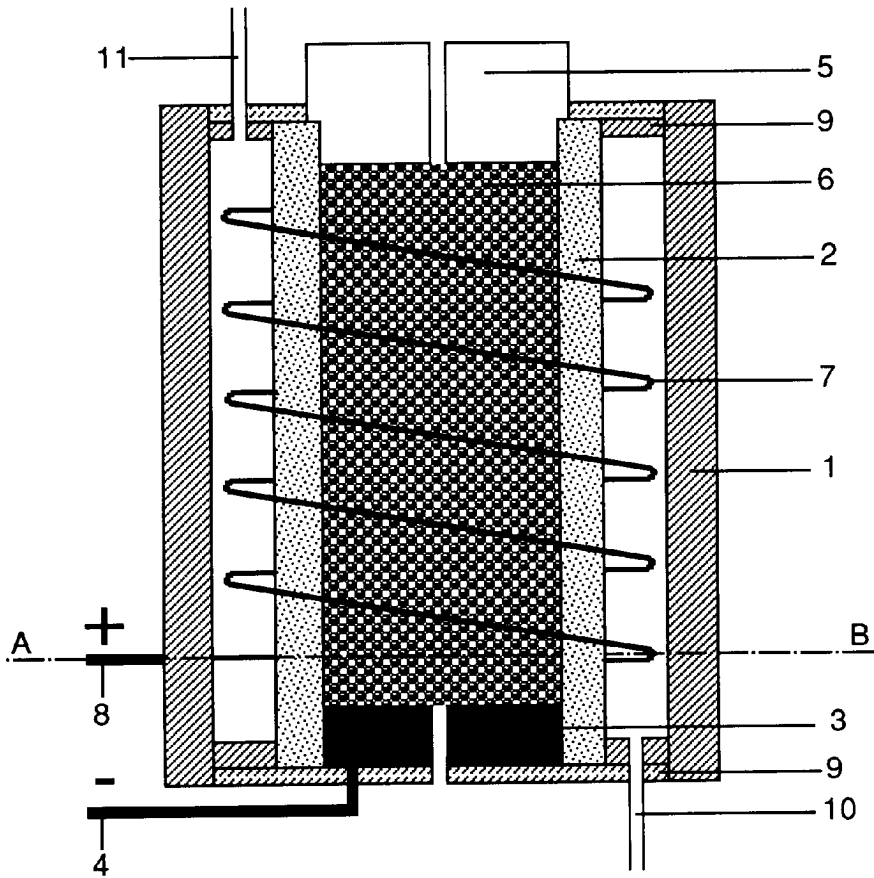
3. Generador electroquímico de hidruros volátiles, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el material utilizado en la construcción del cátodo (6) puede ser un sólido conductor en forma de partículas, como grafito, platino, plata, paladio, plomo o cualquier otro metal, empaquetado en el interior del tubo microporoso (2) o un sólido poroso conductor, como el grafito vítreo reticulado o un metal sinterizado y mecanizado en forma cilíndrica.

4. Generador electroquímico de hidruros volátiles, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque cuando el material utilizado en la construcción del cátodo (6) es grafito, éste puede utilizarse recubierto de un metal reducido electroquímicamente en su superficie, modificándose las propiedades electroquímicas del cátodo de grafito.

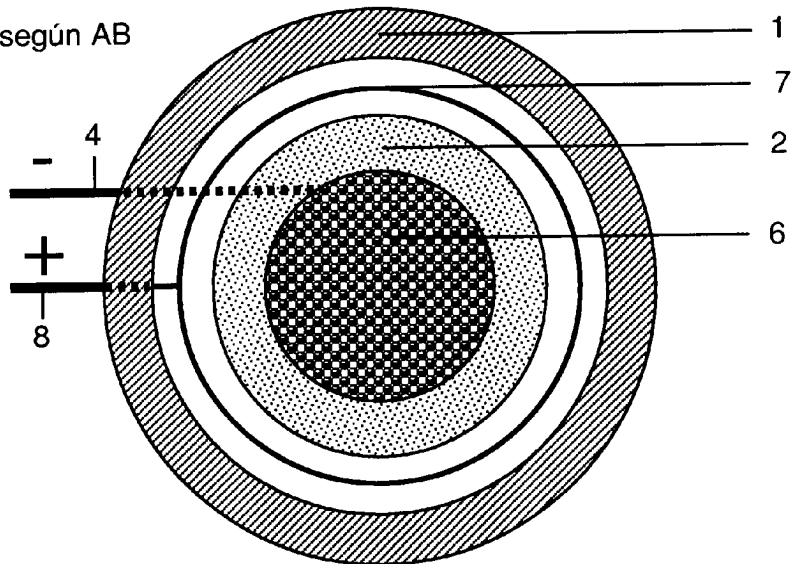
5. Generador electroquímico de hidruros volátiles, según reivindicaciones primera y segunda, **caracterizado** porque el material utilizado en la construcción del tubo microporoso debe ser eléctricamente aislante y resistente químicamente a las disoluciones que van a circular externa e internamente, además debe poseer un tamaño de poro suficientemente pequeño para impedir que las disoluciones que circulan por el exterior y el interior puedan mezclarse, pero que permita el contacto eléctrico entre ánodo y cátodo a través de la disolución, pudiendo utilizarse membranas cerámicas de óxido de circonio de 20 nm de diámetro de poro u otros materiales similares.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

FIGURA 1



corte según AB





## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>: C25B 1/02, C01B 6/06, 3/00

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 5514353 A (OTTO ADLHART) 07.05.1996, resumen; figura 1; reivindicaciones 1-6.	1-5
A	US 4544527 A (ROBERT W. MEYER) 01.10.1985, resumen; reivindicación 1; columna 2, línea 46 - columna 3, línea 50.	1-5
A	US 4235863 A (RUDOLF SCHULTEN et al.) 25.11.1980, resumen; columna 2, línea 8 - columna 5, línea 55; reivindicación 1.	1-5

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe  
25.10.1999

Examinador  
L. García Aparicio

Página  
1/1