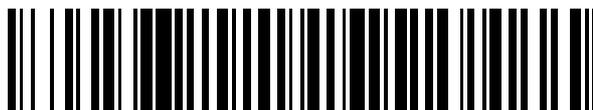


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 150**

51 Int. Cl.:

G01N 27/401 (2006.01)

G01N 27/403 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2006 E 06760737 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 1889042**

54 Título: **Celda electroquímica y celda de referencia con unión por líquido fluente**

30 Prioridad:

09.06.2005 US 688968 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.11.2013

73 Titular/es:

**ROSEMOUNT ANALYTICAL INC. (100.0%)
2400 BARRANCA PARKWAY
IRVINE, CALIFORNIA 92606, US**

72 Inventor/es:

**FENG, CHANG-DONG y
JANTZ, ROBERT F.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 428 150 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Celda electroquímica y celda de referencia con unión por líquido fuente

Fundamento de la invención

5 Las celdas electroquímicas forman la base de una variedad de sensores analíticos. Las celdas electroquímicas tienen generalmente dos o más electrodos de la celda y están acoplados a un dispositivo analizador que mide una característica eléctrica de la celda para deducir una propiedad de una muestra dentro de la celda, o acoplada de otro modo a la celda. Muchas celdas electroquímicas incluyen un electrodo de medida y un electrodo de referencia. El electrodo de referencia incluirá generalmente una cámara que aloja una solución de relleno del electrodo de referencia. Una unión, de alguna clase, permite la interacción electroquímica entre una solución de muestra y una
10 solución de relleno. Las celdas electroquímicas se pueden usar para sensores de potencial de oxidación/reducción (abreviadamente ORP por la expresión inglesa *oxidation/reduction potential*), sensores de pH y otros sensores adecuados.

Un tipo de unión usada con los electrodos de referencia de celdas electroquímicas es conocida como una unión por líquido. Una unión por líquido usa un conducto de paso relativamente pequeño que está en comunicación fluida
15 tanto con la solución de muestra como con la solución de relleno de referencia. Para conseguir un potencial estable en la unión por líquido, se prefiere generalmente que al menos sea inducido algo del flujo de la solución de relleno a través del conducto de paso a entrar en la solución de muestra. Con una unión por líquido "fluente", la solución de relleno del electrodo de referencia fluye constantemente a través de la unión por líquido entrando en la solución de muestra. Sin embargo, para que la unión por líquido fuente funcione adecuadamente, la solución de relleno debe estar libre para fluir a través del (de los) poro(s) de la unión para superar la difusión de cationes y aniones de la solución de relleno. Si el conducto de paso llega a estar bloqueado, los iones de la solución de relleno se difundirán
20 diferentemente. La resistencia eléctrica de la unión aumentará. Esto puede causar que las lecturas electroquímicas sean alteradas y lleguen a estar provistas de ruidos. El ensuciamiento acusado puede algunas veces bloquear completamente la unión por líquido, interrumpiendo la conexión eléctrica entre el electrodo y la muestra, y haciendo que el electrodo sea inutilizable. La obturación puede ser debida a varias fuentes, que incluyen: sólidos en suspensión en una muestra o sólidos que resultan de una reacción química que implica a la solución de relleno. Las uniones obturadas son difíciles de limpiar.

Por tanto, se hace necesario proporcionar celdas electroquímicas con la ventaja de longevidad de las uniones por líquidos, pero sin que dichas celdas sean susceptibles de ensuciamiento inducido por obstrucciones dentro de la
30 unión por líquido. Dicha celda electroquímica disfrutaría de las ventajas de longevidad, potencial de referencia estable y requisitos de mantenimiento relativamente bajos.

Sumario de la invención

Una celda electroquímica incluye un electrodo de medida y un electrodo de referencia. El electrodo de referencia incluye una unión por líquido fuente entre un líquido de relleno de referencia y una muestra. La unión por líquido
35 fuente está configurada para inhibir que sea bloqueada u obstruida por partículas. La unión por líquido fuente tiene un diámetro que generalmente aumenta desde una abertura próxima al fluido de relleno hasta una abertura próxima a la muestra. Un ejemplo de dicha configuración es una unión por líquido fuente de forma troncocónica.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista esquemática de un medio ambiente de una celda electroquímica con el cual las realizaciones de la presente invención son particularmente útiles.
40

La FIG. 2 es una vista esquemática de una unión por líquido fuente de un electrodo de referencia de una celda electroquímica de acuerdo con la técnica anterior.

La FIG. 3 es una vista esquemática de la unión ilustrada en la FIG. 2 que ilustra además una obstrucción del conducto de paso al flujo.

45 La FIG. 4 es una vista esquemática de una unión por líquido fuente de un electrodo de referencia de una celda electroquímica de acuerdo con un ejemplo comparativo.

La FIG. 5 es una vista esquemática de una unión por líquido fuente de un electrodo de referencia de una celda electroquímica de acuerdo con otro ejemplo comparativo.

50 La FIG. 6 es una vista esquemática de una unión por líquido fuente de un electrodo de referencia de una celda electroquímica de acuerdo con otra realización de la presente invención.

La FIG. 7 es una vista esquemática de una unión por líquido fuente de un electrodo de referencia de una celda electroquímica de acuerdo con incluso otra realización de la presente invención.

La FIG. 8 es una vista esquemática de una unión por líquido fuente de un electrodo de referencia de una celda electroquímica de acuerdo con incluso otra realización de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

5 La FIG. 1 es una vista esquemática de una celda electroquímica que se usa para analizar el pH. Los expertos en la técnica reconocerán que las realizaciones de la presente invención pueden ser llevadas a la práctica con diversos tipos de análisis químicos y las realizaciones de la presente invención no están ciertamente limitadas a la aplicación del dispositivo analizador del pH ilustrado en la FIG. 1. El dispositivo medidor 10 está acoplado al electrodo de medida 12, al electrodo de trabajo 14 y al sensor de temperatura 16. Cada uno del electrodo de medida 12, el electrodo de referencia 14 y el sensor de temperatura 16 están dispuestos dentro de la muestra 18. En la mayoría de las aplicaciones, el pH se determina simplemente midiendo el voltaje de la celda electroquímica 20. El voltaje de la celda 20 es en general directamente proporcional al pH del líquido de muestra 18. El dispositivo medidor 10 mide el voltaje y usa un factor dependiente de la temperatura para convertir el voltaje en pH. Debido a que la celda 20 tiene una resistencia interna relativamente alta, el dispositivo medidor 10 tiene una impedancia de entrada muy alta. Aunque la FIG. 1 ilustra por separado los electrodos de medida y de referencia 12, 14, dichos electrodos algunas veces están combinados, junto con el sensor de temperatura 16 dentro de un solo cuerpo. Dichos sensores se denominan electrodos de combinación.

10 El voltaje de la celda 20 es la suma algebraica de los potenciales del electrodo de medida 12, el electrodo de referencia 14, y la unión por líquido. El potencial del electrodo de medida 12 depende principalmente del pH de la muestra 18. El potencial del electrodo de referencia 14 no es afectado por el pH, de modo que proporciona un voltaje de referencia estable. El potencial de la unión por líquido depende de un modo complejo de la identidad y la concentración de los iones del líquido de muestra 18. El potencial de la unión por líquido está siempre presente, pero usualmente es pequeño y relativamente constante si la celda 20 está diseñada adecuadamente. Los tres potenciales dependen de la temperatura.

20 El electrodo de medida 12 generalmente es específico de la aplicación. En una aplicación tal como la ilustrada en la FIG. 1, en donde se mide el pH, el electrodo de medida incluirá una pieza delgada de vidrio sensible al pH, que está introducida por soplado en el extremo de un tramo de un tubo de vidrio. Encerrada herméticamente dentro del electrodo 12 está una solución de cloruro de potasio tamponada a pH 7. Una pieza de alambre de plata chapada con cloruro de plata está en contacto con la solución. Sin embargo, cuando se usa la celda electroquímica 20 para otras aplicaciones, el electrodo de medida 12 puede tener cualquier forma adecuada.

25 El electrodo de referencia 14 incluye una pieza de alambre de plata chapada con cloruro de plata en contacto con una solución concentrada de cloruro de potasio mantenida en un tubo de vidrio o plástico. Sin embargo, la selección del material para el alambre del electrodo de referencia, así como la solución de relleno puede variar también dependiendo de la aplicación. El electrodo de referencia 14 incluye la unión por líquido fuente 22 que está acoplada fluidamente con la solución de relleno 24 dispuesta dentro del electrodo de referencia 14 en la solución de muestra 18. El uso de la unión por líquido fuente 22 permite que los cationes y aniones pasen uniformemente permitiendo que el electrodo de referencia 14 tenga un potencial de unión bastante estable.

30 La FIG. 2 es una vista esquemática de una unión por líquido fuente de un electrodo de referencia de una celda electroquímica de acuerdo con la técnica anterior. La FIG. 2 ilustra una porción de una caperuza 26 que tiene un conducto de paso de flujo estrecho 28, que comunica fluidamente entre un interior del electrodo de referencia que contiene la solución de relleno 24 y un exterior del electrodo de referencia expuesto a la muestra 18. La unión por líquido fuente tiene la forma de un ánima de diámetro relativamente constante, tal como la proporcionada por un capilar. También es conocido proporcionar una pluralidad de dichos conductos de paso usando un material poroso que tenga un diámetro de poros que permita la comunicación fluida entre la solución de relleno de referencia 24 y la solución de muestra 18. Sin embargo, en ambas circunstancias, se cree que el conducto de paso propiamente dicho tiene agujero(s) de diámetro relativamente constante o irregular que se extiende(n) desde la solución de relleno 24 hasta la solución de muestra 18.

35 La FIG. 3 es una vista esquemática que ilustra la unión por líquido fuente de la FIG. 2 en un estado obstruido o ensuciado. Las partículas, o sólidos 30 se han aglomerado dentro del flujo del conducto de paso del flujo 28 y han obstruido el conducto de paso del flujo 28, de tal modo que ya no es posible la comunicación fluida a su través. La obturación puede deberse generalmente a al menos dos fuentes. Los sólidos en suspensión en la muestra 18 pueden fluir por el conducto de paso 28 y atascarlo. Adicionalmente, la obturación puede ser generada por sólidos que resultan de una reacción química que implica la solución de relleno de referencia 24. Una manera de resolver el ensuciamiento en el pasado ha sido proporcionar una unión por líquido fuente con un área superficial relativamente grande. Sin embargo, para conseguir una vida útil relativamente larga de la solución de relleno 24, el diámetro interno de la unión por líquido fuente debe estar generalmente en el intervalo de micrómetros o más pequeño. Este objetivo de diseño aumenta los problemas de atasco asociados con las uniones por líquidos fuentes de la técnica anterior.

La FIG. 4 es una vista esquemática de una unión por líquido fluente de un electrodo de referencia de una celda electroquímica de acuerdo con un ejemplo comparativo. La FIG. 4 ilustra una unión por líquido fluente que tiene un conducto de paso interno 28 que tiene un diámetro interno relativamente constante cuando está acoplada fluidamente la solución de relleno de referencia 24 a la solución de muestra 18. Sin embargo, dispuesto dentro del electrodo de referencia, está el filtro 32 próximo a una superficie interna de la caperuza del extremo 26 del electrodo. El filtro 32 es un filtro de partículas que está colocado en la trayectoria de flujo antes del conducto de paso 28. La trayectoria de flujo está ilustrada esquemáticamente con el número de referencia 34. El filtro 32 puede ser cualquier material poroso adecuado siempre y cuando el tamaño de poros del filtro 32 sea más pequeño que el diámetro interno del conducto de paso 28. El filtro 32 es una lámina filtrante de partículas de polímero de poros inferiores a 1 micrómetro, tal como el proporcionado por la denominación de marca Supor[®] suministrada por Pall. Cualquier partícula que pase a través del filtro 32 no será de un tamaño que atasque, u obstruya de otro modo, el conducto de paso 28, por si misma.

La FIG. 5 es una vista esquemática de una unión por líquido fluente de un electrodo de referencia de una celda electroquímica de acuerdo con otro ejemplo comparativo. La FIG. 5 tiene muchas similitudes con la FIG. 4, y los números de referencia son similares. En la FIG. 5, está dispuesto un segundo filtro poroso de partículas 36 próximo a la superficie externa de la caperuza 26. El filtro 36 está en contacto con la solución de muestra 18 y con el conducto de paso 28. El filtro 36 puede ser idéntico al filtro 32, o puede ser de cualquier otro diseño adecuado, siempre y cuando tenga un tamaño de poros que sea menor que el diámetro interno del conducto de paso 28. De nuevo, se prefiere que el filtro 36 esté formado de un material laminar de polímero de poros de tamaño inferior a 1 micrómetro, tal como Supor[®].

La FIG. 6 es una vista esquemática de una unión por líquido fluente de un electrodo de referencia de una celda electroquímica de acuerdo con una realización de la presente invención. La caperuza 126 es similar a la caperuza 26 (mostrada en la FIG. 1), pero se le ha dado un número de referencia diferente porque es diferente su configuración física próxima a la unión por líquido fluente. En particular, una superficie interna 128 de la caperuza 126 tiene una abertura 130 de un primer diámetro. Adicionalmente, la caperuza 126 tiene una superficie externa 132 que tiene una abertura 134 con un diámetro que es mayor que el de la abertura 130. Preferiblemente, el diámetro interno varía linealmente entre la abertura 130 y la abertura 134 para crear una unión por líquido fluente de forma troncocónica. Sin embargo, se pueden llevar a la práctica otras configuraciones de acuerdo con realizaciones de la presente invención, siempre y cuando el diámetro del conducto de paso interno en cualquier punto más allá de la abertura 130 sea siempre mayor que el de la abertura 130. En una realización preferida, sin embargo, la unión por líquido fluente es una unión por líquido fluente de forma troncocónica. Puesto que la pared de la unión tiene forma troncocónica, la abertura 134 es mayor que la abertura 130. Por consiguiente, si cualquier partícula intenta entrar a través de la abertura 130, la pared troncocónica hace relativamente fácil que fluya por la unión para realizar esencialmente la auto-limpieza.

La FIG. 7 es una vista esquemática de la unión por líquido fluente de un electrodo de referencia de una celda electroquímica de acuerdo con otra realización de la presente invención. La realización ilustrada en la FIG. 7 tiene muchas similitudes con la ilustrada en la FIG. 6, y los componentes análogos están numerados similarmente. La FIG. 7 ilustra la unión por líquido fluente que incluye también un filtro de partículas 32 dispuesto próximo a la superficie interna 128. El filtro 32 puede ser idéntico al descrito anteriormente con respecto a las FIGURAS 4 y 5. El filtro 32 tiene un tamaño de poros que se selecciona para ser menor que el diámetro de la abertura 130. Por tanto, el filtro 32 ayuda a asegurar que ninguna partícula que sea mayor que la abertura 130 alcance la abertura 130. Sin embargo, si dicha partícula intenta atravesar el filtro 32, el diseño en forma troncocónica de la unión por líquido fluente ayuda a asegurar que la partícula es arrastrada limpiamente a través del conducto de paso entrando en la muestra 18.

La FIG. 8 es una vista esquemática de una unión por líquido fluente de un electrodo de referencia de una celda electroquímica de acuerdo con incluso otra realización de la presente invención. La realización ilustrada en la FIG. 8 tiene muchas similitudes con la descrita en la FIG. 7, y los componentes iguales son numerados similarmente.

La diferencia principal entre la realización de la FIG. 8 y la de la FIG. 7 es que la realización ilustrada en la FIG. 8 utiliza incluso otro filtro 136 dispuesto próximo a la superficie 132. Preferiblemente, el filtro 136 es un material laminar polímero de poros de tamaño inferior a 1 micrómetro, tal como Supor[®], que tiene un tamaño máximo de poros que es menor que el diámetro de la abertura 130.

Se cree que las realizaciones de la presente invención proporcionan los beneficios de vidas útiles de funcionamiento prolongadas asociadas a los electrodos de referencia que usan uniones por líquidos fluentes, al mismo tiempo que proporcionan también la estabilidad del potencial de referencia facilitado por dichas uniones por líquidos fluentes. Además, las realizaciones de la presente invención son menos susceptibles de atascarse o formas similares de ensuciamiento que las uniones por líquidos de la técnica anterior.

Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a las realizaciones preferidas, los expertos en la técnica reconocerán que se pueden hacer cambios en la forma y detalles sin apartarse del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una celda electroquímica, que comprende:
 - un electrodo de medida (12) dispuesto para estar en contacto con una muestra (18);
 - 5 un electrodo de referencia (14) dispuesto para estar en contacto con la muestra, teniendo el electrodo de referencia un fluido de relleno (24) en su interior y teniendo una unión por líquido fluente que acopla fluidamente el fluido de relleno a la muestra;
 - 10 y una caperuza (126) que tiene un ánima que forma una primera abertura (130) próxima al interior del electrodo de referencia, una segunda abertura (134) próxima a la muestra, y un conducto de paso entre la primera y segunda aberturas; en donde todas las secciones transversales del conducto de paso tienen un diámetro que es mayor que un diámetro de la primera abertura; de tal modo que la unión por líquido fluente está comprendida al menos parcialmente por el conducto de paso y está configurada para impedir el bloqueo a su través.
2. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en donde el electrodo de medida y el electrodo de referencia están mantenidos dentro de un único alojamiento.
- 15 3. La celda electroquímica de la reivindicación 1, y que comprende además un sensor de temperatura dispuesto en contacto con la muestra.
4. La celda electroquímica de la reivindicación 3, en donde el electrodo de medida y el electrodo de referencia están mantenidos dentro de un único alojamiento.
- 20 5. La celda electroquímica de la reivindicación 1, y que comprende además un primer filtro de partículas dispuesto dentro del electrodo de referencia próximo a la unión por líquido fluente, teniendo el primer filtro de partículas un tamaño de poros máximo menor que un diámetro de la unión por líquido fluente.
6. La celda electroquímica de la reivindicación 5, en donde el filtro es un filtro de partículas menores que 1 micrómetro.
- 25 7. La celda electroquímica de la reivindicación 5, y que comprende además un segundo filtro de partículas dispuesto en contacto con la muestra, y situado próximo a la unión por líquido fluente, teniendo el segundo filtro de partículas un tamaño de poros máximo menor que un diámetro de la unión por líquido fluente.
8. La celda electroquímica de la reivindicación 7, en donde el filtro es un filtro de partículas menores de 1 micrómetro.
- 30 9. La celda electroquímica de la reivindicación 1, en donde el diámetro del conducto de paso varía linealmente desde la primera abertura hasta la segunda abertura.
10. La celda electroquímica de la reivindicación 9, en donde la unión por líquido fluente es una unión de forma troncocónica.

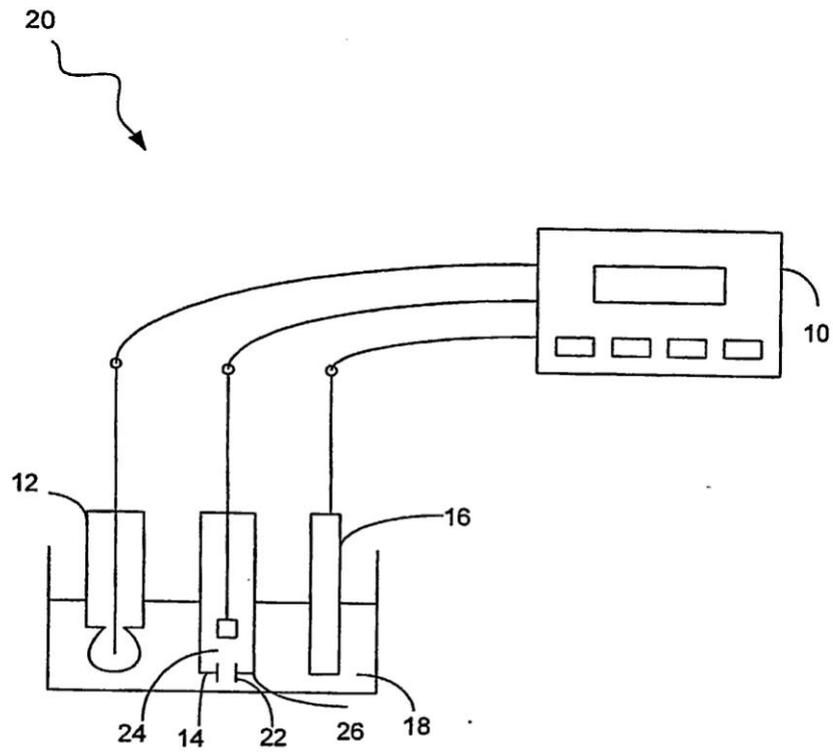


FIG. 1

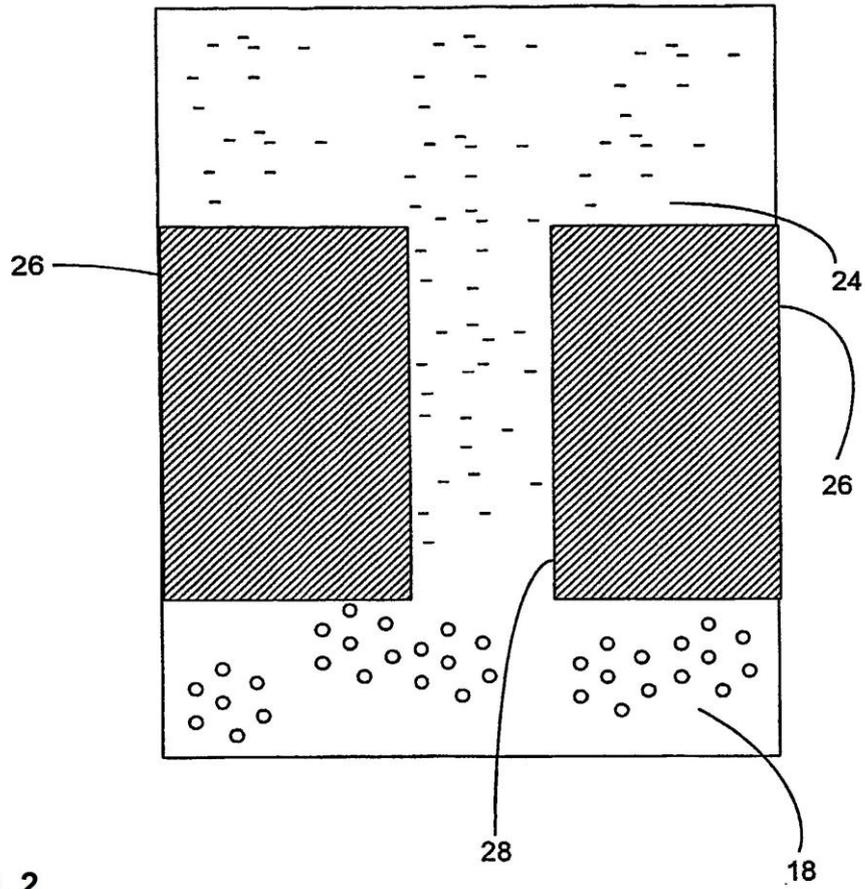


FIG. 2

(Técnica anterior)

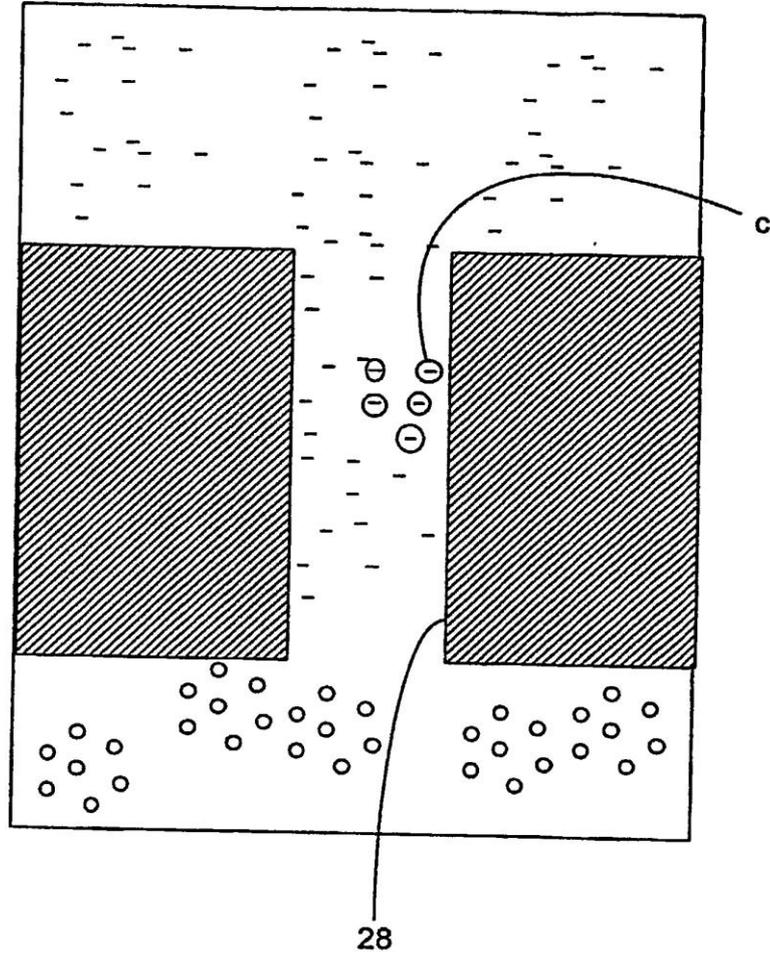


FIG. 3

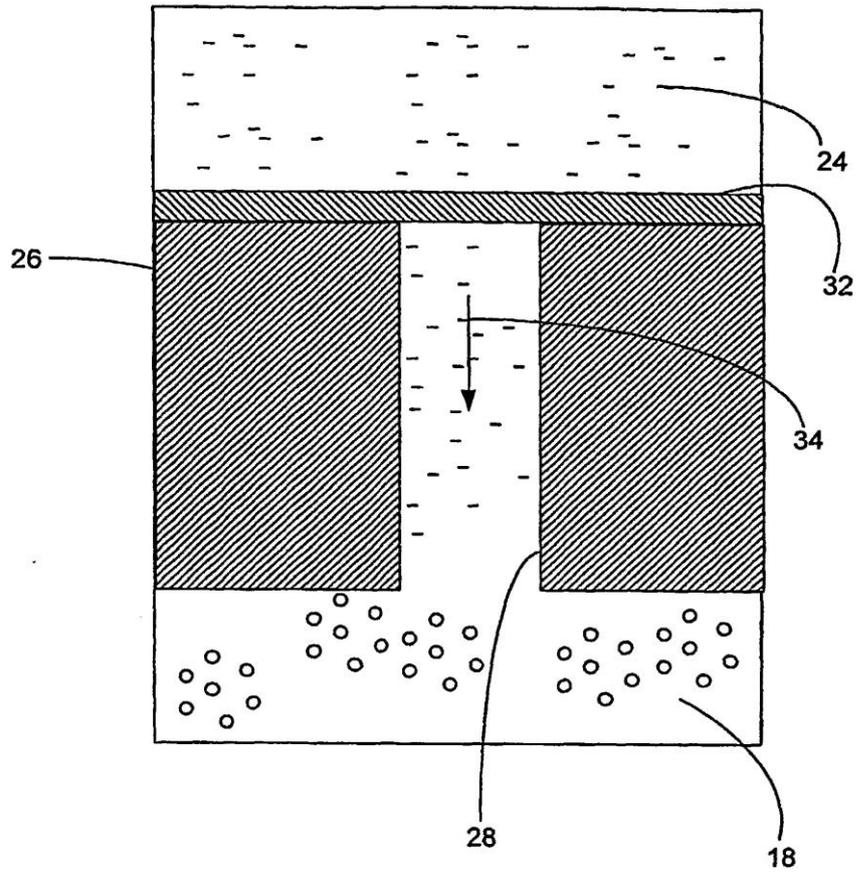


FIG. 4

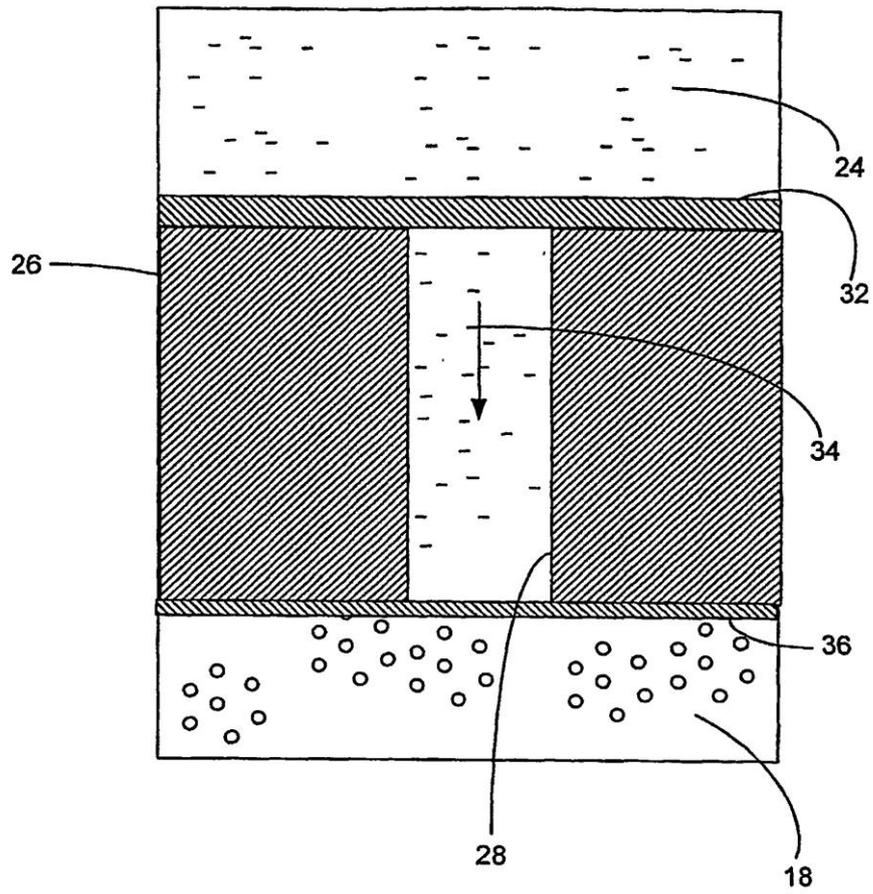


FIG. 5

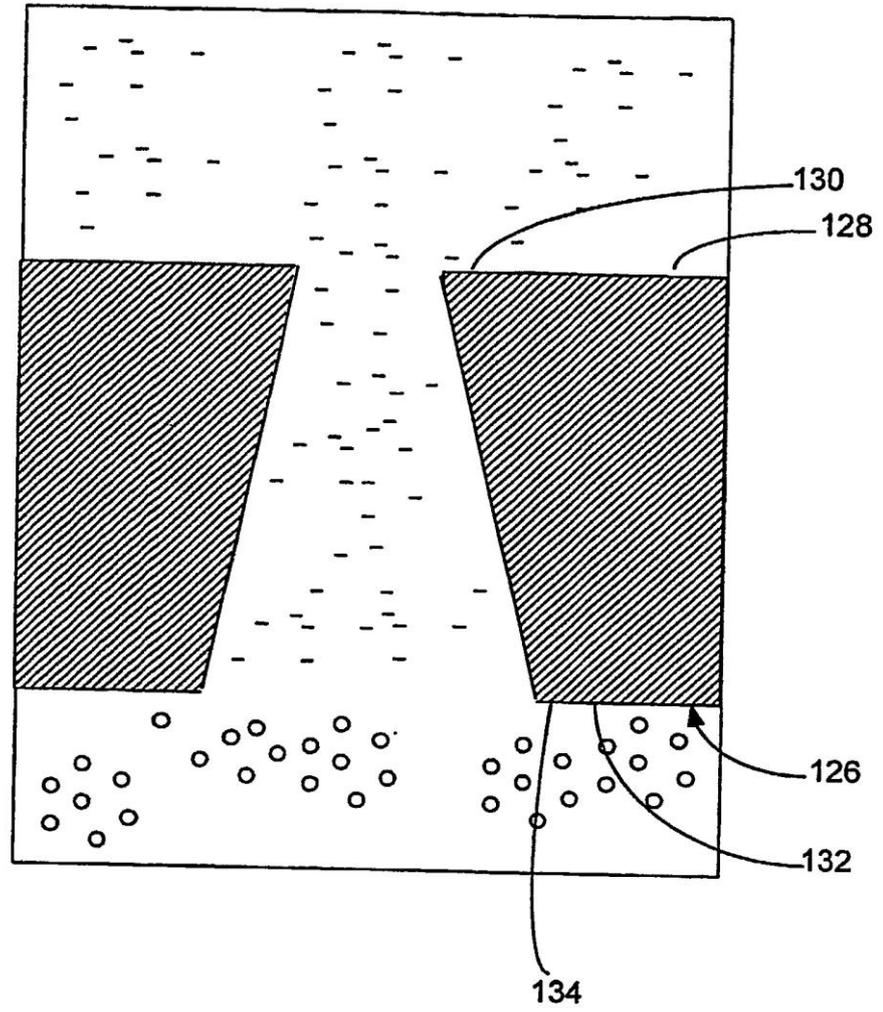


FIG. 6

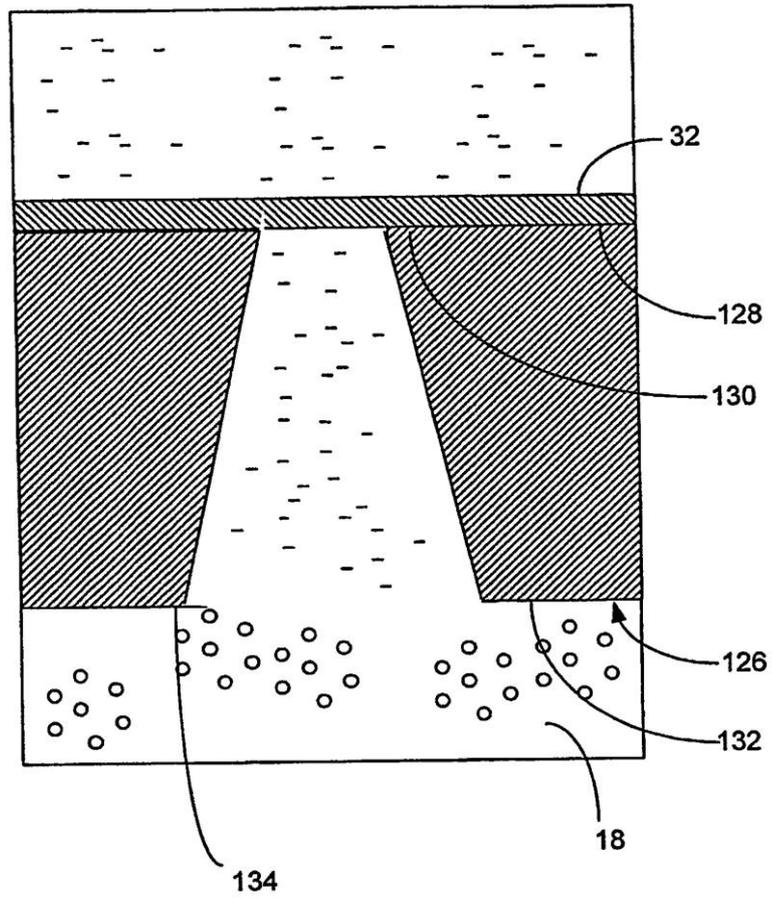


FIG. 7

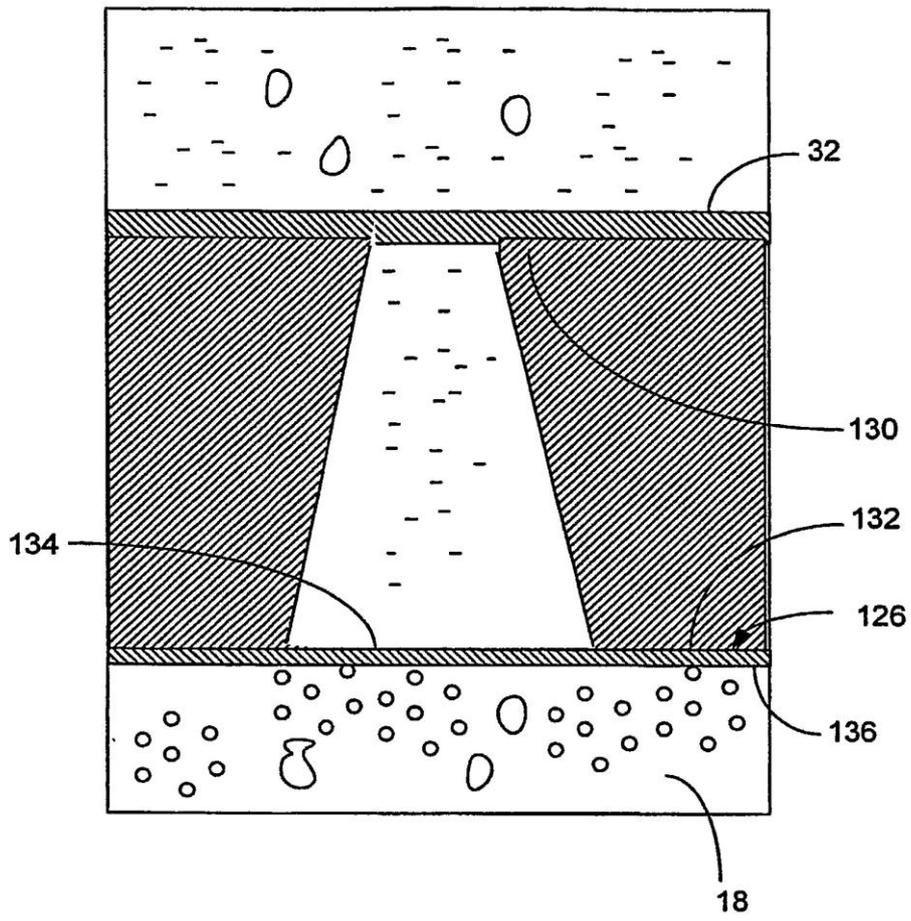


FIG. 8