

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 086**

51 Int. Cl.:

**G01N 27/416** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2007 E 07722794 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1982168**

54 Título: **Dispositivo detector para un aparato de medición electroquímica y procedimiento para llevar a cabo mediciones electroquímicas**

30 Prioridad:

**07.02.2006 DE 102006006347**

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

**18.12.2013**

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT ROSTOCK (100.0%)  
UNIVERSITATSPLATZ 1  
18055 ROSTOCK, DE**

72 Inventor/es:

**FLECHSIG, GERD-UWE;  
GIMSA, JAN;  
GRÜNDLER, PETER y  
GRABOW, HARALD**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 435 086 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

Dispositivo detector para un aparato de medición electroquímica y procedimiento para llevar a cabo mediciones electroquímicas

5 La invención se refiere a un dispositivo detector para un aparato de medición electroquímica de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1 y a un procedimiento para llevar a cabo mediciones electroquímicas con temperatura aumentada de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 15.

10 Un dispositivo detector de este tipo para un aparato de medición electroquímica se emplea para mediciones electroquímicas para comprobar, mediante el registro de reacciones electroquímicas, por ejemplo, sustancias, para determinar su estado o su concentración o para establecer parámetros termodinámicos y/o cinéticos de las reacciones electroquímicas. El dispositivo detector para un aparato de medición electroquímica presenta al menos un electrodo mediante el cual se registra una señal electroquímica.

15 Para llevar a cabo mediciones electroquímicas a temperaturas elevadas, la mayoría de las veces se emplean celdas electroquímicas que se llevan, mediante un termostato con agua como transmisor de calor, hasta la temperatura deseada, calentándose la cantidad de electrolito que se encuentra en las celdas electroquímicas. Tales disposiciones son desventajosas, ya que son necesarias grandes cantidades de energía para calentar la celda electroquímica, los cambios de temperatura se realizan solo muy lentamente y se pueden ver afectadas las sustancias sensibles en la solución de electrolito debido al calentamiento.

20 Para superar estas desventajas, por tanto, los dispositivos detectores pueden presentar electrodos que se puedan calentar indirecta o directamente mediante una corriente de calentamiento.

25 En el caso de un electrodo calentado indirectamente se realiza el calentamiento del electrodo mediante elementos calefactores separados galvánicamente del electrodo, que complican la estructura de los sensores, que causan también un calentamiento de al menos una gran parte de la solución de electrolito y que posibilitan, por tanto, solo cambios muy lentos de la temperatura y que dificultan considerablemente una miniaturización de los electrodos.

30 Por el contrario, en el caso de los electrodos calentados directamente se realiza el calentamiento de los electrodos mediante una corriente alterna de alta frecuencia que representa una corriente de calentamiento, que se aplica a través de dos conexiones al electrodo y que fluye a través del electrodo y, de este modo, calienta directamente el electrodo. Contiguo al aparato de medición electroquímica, el electrodo presenta una tercera conexión que, para posibilitar una medición electroquímica sin perturbaciones, está dispuesta de forma simétrica con respecto a las dos conexiones para la corriente de calentamiento en el centro en el electrodo. Mediante esta disposición de la conexión para el aparato de medición electroquímica se evitan sustancialmente las influencias perturbadoras de la corriente de calentamiento sobre las señales de medición electroquímicas.

40 Sin embargo, en los dispositivos detectores convencionales con electrodos calentados directamente es desventajosa la estructura complicada de los electrodos con, respectivamente, tres conexiones unidas con el electrodo, que dificulta considerablemente el uso de series de electrodos con una pluralidad de electrodos y que limita considerablemente las posibilidades de una miniaturización de tales disposiciones de electrodos. Además, es desventajoso que en el proceso de producción estén permitidas solo pequeñas tolerancias con respecto a la disposición simétrica de la tercera conexión que sirve para la unión con el aparato de medición electroquímica para mantener pequeñas las señales parásitas causadas por la corriente de calentamiento y registradas durante una medición. Además, el electrodo, debido a la conexión central unida con el aparato de medición electroquímica y que evacua calor, experimenta una perturbación térmica, de tal manera que se producen gradientes de temperatura en la superficie de reacción del electrodo mediante la cual se registra la señal electroquímica.

50 Por la publicación T. Zerihun, P. Gründler, "Electrically heated cylindrical microelectrodes. The reduction of dissolved oxygen on Pt", J. Electroanalytical Chemistry, 404 (1996), 243-248 es conocido un dispositivo detector con un microelectrodo producido a partir de platino en el que se emplea una corriente alterna de 100 kHz.

55 La publicación G.-U. Flechsig *et al.*, "DNA Hybridization Detection at Heated Electrodes", Langmuir 2005, 21, 7448-7853, describe el uso de una disposición para el calentamiento local de un electrodo de oro modificado con sonda de ADN con el fin de una detección electroquímica de una hibridación de ADN. Durante la detección no se calienta y se mide simultáneamente. Esto se realiza en etapas diferentes.

60 La publicación A. S. Baranski, "Hot Microelectrodes", Anal. Chem. 2002, 74, 1294-1301 describe la generación de calor en un microelectrodo con forma de disco mediante una tensión alterna de alta frecuencia.

65 En una disposición conocida por el documento WO 2005/098438 A1 de una serie de análisis, un electrodo que se puede calentar presenta una superficie de corte transversal que varía a lo largo de un eje longitudinal, estando aislados los contactos de corriente de calentamiento con una capa de cubrición.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un dispositivo detector para un aparato de medición electroquímica y un procedimiento para llevar a cabo mediciones electroquímicas que posibiliten mediciones electroquímicas con poca perturbación con electrodos calentados directamente con una estructura simplificada de los electrodos.

5 Este objetivo se consigue mediante un objeto con las características de la reivindicación 1.

A este respecto, de acuerdo con la invención está previsto que un dispositivo detector para un aparato de medición electroquímica presente al menos un electrodo que se pueda calentar mediante una corriente de calentamiento configurada como corriente alterna y que presente una primera y una segunda conexión para la alimentación de la corriente de calentamiento. El aparato de medición electroquímica está unido, a este respecto, a través de una tercera conexión con el electrodo, estando configurada la unión de la tercera conexión con el electrodo a través de una conexión en puente que está unida con la primera y la segunda conexión.

15 Con el dispositivo detector de acuerdo con la invención se proporciona un sensor que, por un lado, posibilita mediciones prácticamente sin perturbación y que, por otro lado, presenta una estructura simplificada, ya que el al menos un electrodo del dispositivo detector presenta ya solamente dos conexiones y la conexión para el aparato de medición electroquímica está unido a través de una conexión en puente con las dos conexiones de la corriente de calentamiento. Mediante la conexión en puente se consigue un desacoplamiento de la corriente de calentamiento de la señal electroquímica registrada por el aparato de medición. A este respecto, la conexión en puente actúa como un circuito antizumbido, mediante el cual la corriente de calentamiento se conduce en la mayor parte a través de los electrodos y la conexión del aparato de medición electroquímica se une a través de la conexión en puente de tal manera con las conexiones para la corriente de calentamiento en el electrodo que justo se compensan las influencias perturbadoras de la corriente de calentamiento. Por el hecho de que el electrodo trabaja con solo dos conexiones se evitan además gradientes de temperatura y una pérdida excesiva de calor a través de conexiones adicionales dispuestas en el electrodo.

La corriente de calentamiento está configurada, a este respecto, preferentemente como una corriente alterna con una frecuencia de al menos 1 kHz, preferentemente de más de 100 kHz.

30 La señal electroquímica a registrar con el dispositivo detector, por el contrario, a diferencia de la corriente de calentamiento puede ser una señal prácticamente constante en el tiempo o variable en el tiempo que, por norma general, está configurada con baja frecuencia con frecuencias bastante por debajo de la frecuencia de la corriente de calentamiento.

35 El dispositivo detector está configurado de tal manera que la conexión en puente presenta dos brazos de conexión simétricos que en uno de sus extremos están unidos, respectivamente, con una de las dos conexiones para la alimentación de la corriente de calentamiento y en su otro extremo, en un punto de interconexión entre sí y con la conexión del aparato de medición electroquímica. A través de los dos brazos de conexión simétricos, por tanto, se realiza la unión del aparato de medición electroquímica con las conexiones para la corriente de calentamiento y, por tanto, con el electrodo, no teniendo que estar dispuesto en el propio electrodo ninguna conexión por separado para el aparato de medición electroquímica y, por tanto, creándose una disposición con un electrodo con solamente dos conexiones. Mediante la configuración simétrica de los brazos de conexión se consigue que las señales parásitas de la corriente de calentamiento en la conexión del aparato de medición electroquímica se anulen mutuamente.

45 Ventajosamente, los dos brazos de conexión simétricos de la conexión en puente presentan inductancias configuradas de forma simétrica, es decir, del mismo efecto. Estas inductancias actúan como bloqueo para la corriente de calentamiento de alta frecuencia, ya que presentan, para señales de alta frecuencia, una gran impedancia. Por el contrario, para una señal electroquímica de baja frecuencia, la impedancia de las inductancias es despreciable, de tal manera que las señales electroquímicas pueden llegar prácticamente sin obstáculos a través de los brazos de conexión al aparato de medición electroquímica. Las inductancias dispuestas como conexión en puente, de este modo, actúan como un filtro que suprime la señal parásita de corriente de calentamiento, sin embargo, que lleva la señal electroquímica a medir a la conexión del aparato de medición electroquímica.

50 Para conseguir el comportamiento deseado de filtro y para alcanzar una supresión suficiente de las señales parásitas, las inductancias en los brazos de conexión entre la conexión del aparato de medición electroquímica y las dos conexiones para la alimentación de la corriente de calentamiento ventajosamente están configuradas de tal manera que presentan un valor de inductancia mayor de 1 mH, preferentemente mayor de 100 mH y una resistencia óhmica inferior a 1 ohmio.

60 En una configuración preferente del dispositivo detector, en una rama de conexión entre la conexión del aparato de medición electroquímica y el punto de interconexión de los dos brazos de conexión de la conexión en puente está dispuesta una inductancia adicional, a través de la cual el aparato de medición electroquímica está unido con los dos brazos de conexión de la conexión en puente. Mediante la inductancia en la rama de conexión del aparato de medición electroquímica se puede conseguir una amortiguación adicional de señales parásitas y, por tanto, una mejora del comportamiento de transmisión, ya que la inductancia en la rama de conexión representa una gran

impedancia para una señal parásita de corriente de calentamiento de alta frecuencia, sin embargo, es despreciable para una señal electroquímica de baja frecuencia.

5 También la inductancia en la rama de conexión presenta, ventajosamente, un valor de inductancia superior a 1 mH, preferentemente mayor de 100 mH y una resistencia óhmica inferior a 1 ohmio.

10 Delante y detrás de la inductancia en la rama de conexión, en una configuración preferente puede estar dispuesto, respectivamente, un condensador que une la rama de conexión con una masa. De este modo, a través de la inductancia en la rama de conexión y los condensadores dispuestos delante o detrás de la inductancia entre la rama de conexión y la masa, se forma un circuito de bloqueo que puede estar ajustado de tal manera que, por ejemplo, se bloquee una señal con la frecuencia de la corriente de calentamiento y, por tanto, en la conexión del aparato de medición electroquímica prácticamente se suprima por completo. De este modo prácticamente se pueden suprimir por completo las influencias perturbadoras debido a la corriente de calentamiento en la conexión del aparato de medición electroquímica. Entonces, el aparato de medición electroquímica registra una señal electroquímica con una gran relación de señal a ruido, de tal manera que se posibilitan mediciones sensibles sin complicar de forma significativa la estructura de la disposición.

20 En lugar de las inductancias o además de las inductancias, en una variante del dispositivo detector en los dos brazos de conexión de la conexión en puente pueden estar dispuestos también resistores óhmicos configurados de forma simétrica. Una disposición de este tipo puede ser apropiada, en particular, para registrar señales electroquímicas de mayor frecuencia para evitar una distorsión de la señal electroquímica debido a inductancias y conseguir, al mismo tiempo, una supresión suficiente de las señales parásitas de corriente de calentamiento.

25 A este respecto, preferentemente, los resistores óhmicos en los brazos de conexión presentan un valor de resistencia que es al menos un orden de magnitudes mayor que la resistencia óhmica del electrodo. De este modo se consigue que la corriente de calentamiento fluya esencialmente a través del electrodo y solo en una pequeña parte a través de la conexión en puente. El desacoplamiento de la señal de corriente de calentamiento que fluye a través de la conexión en puente de la señal electroquímica a registrar se realiza entonces esencialmente gracias a la configuración simétrica de los dos brazos de conexión de la conexión en puente, debido a la cual las señales de corriente de calentamiento que fluyen a través de la conexión en puente justo se compensan en el punto de conexión del aparato de medición electroquímica.

35 En una configuración ventajosa del dispositivo detector, en la rama de conexión entre la conexión del aparato de medición electroquímica y los dos brazos de conexión de la conexión en puente está dispuesto adicionalmente un resistor óhmico, mediante el cual se puede conseguir una mejora adicional del comportamiento de transmisión, en particular de la relación de señal a ruido que actúa en la conexión del aparato de medición electroquímica.

40 En una variante ventajosa del dispositivo detector, en la conexión en puente está previsto un resistor ajustable entre la rama de conexión y los dos brazos de conexión de la conexión en puente, mediante el cual se puede llevar a cabo un ajuste preciso de tolerancias en los brazos de conexión y los elementos constructivos dispuestos en los brazos de conexión de la conexión en puente.

45 En otra variante, las inductancias y/o resistores óhmicos en los dos brazos de conexión y en la rama de conexión están dispuestos en una combinación discrecional, estando unida la rama de conexión a través de un resistor óhmico ajustable, que actúa de divisor de tensión, con los dos brazos de conexión de la conexión en puente.

Además, el objetivo se resuelve mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 9.

50 A este respecto, de acuerdo con la invención está previsto que un procedimiento para llevar a cabo mediciones electroquímicas a temperatura elevada, mediante el uso del dispositivo detector de acuerdo con la invención, use un electrodo calentado directamente mediante una corriente de calentamiento eléctrica configurada como corriente alterna. A este respecto, las mediciones electroquímicas se realizan al mismo tiempo que el calentamiento eléctrico del electrodo, usándose para la conexión de un aparato de medición electroquímica al electrodo una conexión en puente y suprimiéndose mediante la conexión en puente las señales parásitas generadas por la corriente de calentamiento en la conexión del aparato de medición electroquímica.

60 Por tanto, se crea un procedimiento mediante el cual se pueden llevar a cabo mediciones electroquímicas a temperaturas elevadas mediante el uso de un electrodo calentado directamente. A este respecto, el procedimiento posibilita que se supriman las señales parásitas causadas por la corriente de calentamiento y, por tanto, no perturben la señal electroquímica recibida.

Es concebible y ventajoso, por ejemplo, que se lleven a cabo mediciones electroquímicas mediante el uso de la voltimetría, amperometría, potenciometría, cronopotenciometría, potenciometría de redisolución, coulometría y/o cronocoulometría para la determinación de concentraciones de sustancias.

65

Además se pueden llevar a cabo las mediciones electroquímicas mediante el uso de la ciclovoltametría, espectroscopía de impedancia y/o espectroelectroquímica para examinar procesos de electrodos, particularmente la termodinámica y cinética de reacciones de electrodos, la deposición de capas y la corrosión.

- 5 En una variante ventajosa del procedimiento se realiza el calentamiento eléctrico del electrodo mediante cortos impulsos de corriente de calentamiento que, preferentemente, son más cortos de 500 ms, en particular, sin embargo más cortos de 100 ms. Entonces se puede realizar la medición electroquímica de la señal electroquímica antes del comienzo y/o justo antes del final de cada impulso de corriente de calentamiento.
- 10 En otra configuración, para llevar a cabo la amperometría se aplica un potencial constante en el tiempo o para llevar a cabo la voltametría, un potencial variable linealmente en el tiempo al electrodo calentado.

El concepto en el que se basa la invención se ha de explicar a continuación con más detalle mediante las figuras representadas en los dibujos. Muestran:

- 15 La Figura 1, un esquema de conexiones de un dispositivo detector para un aparato de medición electroquímica con un electrodo y una conexión en puente que presenta inductancias;
- 20 La Figura 2, un esquema de conexiones del dispositivo detector de acuerdo con la Figura 1 con una inductancia adicional en la rama de conexión de un aparato de medición electroquímica;
- La Figura 3, un esquema de conexiones del dispositivo detector de acuerdo con la Figura 2 con condensadores dispuestos delante y detrás de la inductancia en la rama de conexión del aparato de medición electroquímica y
- 25 La Figura 4, un esquema de conexiones de un dispositivo detector con un electrodo y una conexión en puente que presenta resistores.

#### 1. Estructura del dispositivo detector

- 30 Las Figuras 1-4 muestran diferentes formas de realización de un dispositivo detector para un aparato de medición electroquímica con un electrodo 1 que se puede calentar directamente mediante una corriente de calentamiento. El electrodo 1 presenta conexiones 13 a las que está aplicada, a través de un transformador 2, una tensión de abastecimiento 3 que, a través del transformador 2, genera una corriente de calentamiento a través del electrodo 1.
- 35 Una conexión 5 para un aparato de medición electroquímica está unida a través de una conexión en puente 10 con las conexiones 13 del electrodo 1. Por tanto, el electrodo 1 presenta únicamente dos conexiones 13 a través de las cuales, por un lado, está aplicada una corriente de calentamiento al electrodo 1 mediante la cual se calienta el electrodo 1 y, por otro lado, la conexión 5 para el aparato de medición electroquímica está unida con el electrodo 1.
- 40 La conexión 5 unida a través de la conexión en puente 10 con las conexiones 13 y, por tanto, con el electrodo 1 sirve para la unión con el aparato de medición electroquímica. A este respecto, el aparato de medición electroquímica registra señales electroquímicas que se miden mediante el electrodo 1 y se conducen a través de la conexión en puente 10 a la conexión 5. La conexión en puente 10 presenta, respectivamente, dos brazos de conexión 11 que están configurados simétricamente y que, en uno de sus extremos, están unidos con la conexión 13 del electrodo 1 y
- 45 en su otro extremo entre sí y con la conexión 5. Mediante la configuración simétrica de los brazos de conexión 11 de la conexión en puente 10 se consigue que justo se compensen las influencias perturbadoras, que se generan debido a la corriente de calentamiento que fluye a través del electrodo 1, mutuamente en la conexión 5 del aparato de medición electroquímica. Esto se causa representando los extremos de los brazos de conexión 11 de la conexión en puente 10 unidos con la conexión 5 debido a la configuración simétrica de los brazos de conexión 11 en su punto de unión precisamente un punto de masa virtual para la corriente de calentamiento, ya que las dos conexiones 13 de la corriente de calentamiento debido a la tensión de abastecimiento 3 aplicada se encuentran en potenciales opuestos, de tal manera que la señal de corriente de calentamiento en el punto de unión de los brazos de conexión 11 y, por tanto, en la conexión 5 para el aparato de medición electroquímica es despreciable. De este modo se consigue que se supriman sustancialmente las perturbaciones a causa de la corriente de calentamiento que fluye a través del
- 50 electrodo 1 en la conexión 5 del aparato de medición electroquímica.

Por el contrario, la señal electroquímica que se mide a través del electrodo 1 y que se lleva a través de la conexión en puente 10 a la conexión 5 no se suprime, sino que se superpone constructivamente en el punto de unión de los dos brazos de conexión 11 y se conduce a través de una rama de conexión 12 a la conexión 5.

- 60 En las Figuras 1-4 están representados esquemas de conexiones con diferentes formas de realización de la conexión en puente 10. Las formas de realización de acuerdo con las Figuras 1-4, a este respecto, se diferencian por un lado en los elementos constructivos 4, 6 usados para los brazos de conexión 11 de la conexión en puente 10 y, por otro lado, por los elementos constructivos 7, 8, 9 dispuestos en la rama de conexión 12, que une la conexión 5 para el aparato de medición electroquímica con los brazos de conexión 11 de la conexión en puente 10.
- 65

En el dispositivo detector de la Figura 1 está dispuesta, respectivamente, una inductancia 6 en los brazos de conexión 11 de la conexión en puente 10, estando unidas las inductancias 6 en uno de sus extremos, respectivamente, con la conexión 13 del electrodo 1 y en su otro extremo a través de la rama de conexión 12 con la conexión 5 para el aparato de medición electroquímica. En esta configuración del dispositivo detector se realiza la supresión de la señal parásita de corriente de calentamiento en la conexión 5 mediante dos medidas. Por un lado se compensan las señales parásitas de corriente de calentamiento en la conexión 5 debido a la configuración simétrica de los brazos de conexión 11 de la conexión en puente 10 sustancialmente de forma mutua. Por otro lado, las inductancias 6 para la señal de corriente de calentamiento de alta frecuencia, que presenta una frecuencia de al menos 1 kHz, preferentemente sin embargo de más de 100 kHz, actúan de impedancias de alto ohmiaje. Mediante las inductancias 6, por tanto, se suprime la señal de corriente de calentamiento de alta frecuencia y se evita una transmisión de la señal parásita de corriente de calentamiento a la conexión 5. Por el contrario, para la señal electroquímica de baja frecuencia que se mide a través del electrodo 1, las impedancias de las inductancias 6 son despreciablemente pequeñas, de tal manera que la señal electroquímica medida se conduce prácticamente sin obstáculos a la conexión 5. De este modo, la conexión en puente 10 actúa como filtro que, por un lado, suprime la señal parásita de corriente de calentamiento, sin embargo, por otro lado transmite sin obstáculos la señal electroquímica medida, de tal manera que en la conexión 5 de forma sensible se puede registrar una señal electroquímica con una gran relación de señal a ruido.

En la Figura 2 está representado un perfeccionamiento del dispositivo detector de acuerdo con la Figura 1. En el dispositivo detector de acuerdo con la Figura 2 está prevista, adicionalmente a la conexión en puente 10 que presenta las inductancias 6, una inductancia 7 en la rama de conexión 12 que une la conexión 5 con la conexión en puente 10. La inductancia 7 en la rama de conexión 12, a este respecto, actúa de forma similar a las inductancias 6 con alto ohmiaje para la señal de corriente de calentamiento de alta frecuencia, sin embargo, con bajo ohmiaje para la señal electroquímica a registrar. Por tanto, a través de la inductancia 7 se suprimen adicionalmente las señales parásitas de corriente de calentamiento y se puede conseguir una mejora adicional del comportamiento de transmisión del dispositivo detector.

Para mejorar adicionalmente el comportamiento de transmisión del dispositivo detector, se pueden usar condensadores que configuran junto con la inductancia 7 en la rama de conexión 12 un circuito de bloqueo. En la Figura 3 está representada una configuración de este tipo del dispositivo detector. En esta disposición está previsto respectivamente un condensador 8 delante y detrás de la inductancia 7 en la rama de conexión 12 de la disposición que, respectivamente, actúa como denominada derivación entre la rama de conexión 12 y la masa 9. Junto con la inductancia 7, los condensadores 8 a este respecto presentan un comportamiento de circuito de bloqueo para determinadas frecuencias que se puede ajustar a través de los valores de capacitancia o el valor de inductancia de los condensadores 8 o de la inductancia 7. Ventajosamente, la frecuencia de bloqueo del circuito de bloqueo formado por los condensadores 8 y la inductancia 7, a este respecto, está ajustada de tal manera a la frecuencia de la corriente de calentamiento que se suprime prácticamente por completo una señal parásita de corriente de calentamiento que está presente de forma residual en la rama de conexión 12 por el circuito de bloqueo. De este modo se puede conseguir que en la conexión 5 se pueda medir una señal electroquímica relativamente débil.

Las configuraciones representadas en las Figuras 1 - 3 del dispositivo detector electroquímico son apropiadas particularmente con el uso de señales de corriente de calentamiento de alta frecuencia y el registro de señales electroquímicas de baja frecuencia, en particular prácticamente invariables en el tiempo. Por el contrario, si se deben registrar señales electroquímicas variables en el tiempo, las inductancias 6, 7 de las disposiciones de acuerdo con las Figuras 1 - 3 causan una distorsión no deseada, de efecto perturbador, de la señal electroquímica a medir. Para evitar esto, en lugar de las inductancias 6 en los brazos de conexión 11 de la conexión en puente 10 se pueden usar resistores 4, cuyo valor de resistencia es al menos un orden de magnitudes, preferentemente, sin embargo, dos órdenes de magnitudes mayor que el valor de resistencia que actúa sobre la corriente de calentamiento del electrodo 1. Por ello se causa que la corriente de calentamiento fluya esencialmente desde las conexiones 13 a través del electrodo 1 y se conduzca solo en una fracción a través de los brazos de conexión 11 de la conexión en puente 10. La compensación de las señales parásitas de corriente de calentamiento se realiza entonces esencialmente gracias a la configuración simétrica de los brazos de conexión 11 con los resistores 4 de la conexión en puente 10.

Puede ser ventajoso unir en el dispositivo detector de acuerdo con la Figura 4 la conexión 5 para el aparato de medición electroquímica entonces a través de una rama de conexión 12 y un resistor 4' ajustable adicional con los brazos de conexión 11 de la conexión en puente 10, actuando el resistor óhmico ajustable como divisor de tensión en los dos brazos de conexión 11 de la conexión en puente 10. A través del resistor 4' ajustable es posible entonces un ajuste de la compensación de las señales parásitas de corriente de calentamiento, de tal manera que se pueden equilibrar tolerancias y se pueden compensar asimetrías en los brazos de conexión 11 de la conexión en puente 10.

## 2. Mediciones electroquímicas mediante el dispositivo detector

El dispositivo detector, cuyo concepto básico se ha explicado anteriormente mediante las Figuras 1 a 4, se puede emplear en una pluralidad de aplicaciones que están descritas en lo sucesivo a modo de ejemplo.

**Ejemplo 1:**

Para el registro electroquímico selectivo de los productos de PCR que se producen en el transcurso de una reacción en cadena de la polimerasa (PCR) se emplea un electrodo 1 configurado como un electrodo de hilo de oro que se puede calentar directamente que, en su superficie, presenta cadenas de sondas de ADN inmovilizadas a través de enlazadores tiol. Mediante el ajuste de una temperatura de electrodo rigurosa durante la hibridación se consigue que se puedan unir solamente productos de PCR con la secuencia complementaria a las cadenas de sonda a la superficie del electrodo. La temperatura rigurosa tiene un valor 5 K menor que la temperatura de fusión perteneciente a la secuencia a detectar. A su temperatura de fusión, las dobles cadenas de ácido nucleico se separan en sus cadenas individuales. La detección electroquímica se realiza con ayuda de una cadena indicadora que presenta también una secuencia complementaria al producto de PCR a detectar y que puede estar marcada con el marcador electroquímicamente activo de forma reversible ferroceno. Mediante la conexión en puente 10 unida de acuerdo con la invención con el electrodo 1, mediante la cual un aparato de medición electroquímica está acoplado al electrodo 1, se consigue que cuando fluye la corriente de calentamiento se puedan registrar las señales electroquímicas nueve órdenes de magnitud más débiles de las cadenas indicadoras marcadas con ferroceno sin que se tenga que usar una disposición de electrodos simétrica que prevé directamente en un electrodo una tercera conexión para el aparato de medición electroquímica. Mediante la omisión de la tercera conexión directamente en el electrodo se facilita el ajuste preciso de una temperatura uniforme de electrodo, que es una condición para la detección rigurosa de los productos de PCR buscados en las cadenas de sonda complementarias inmovilizadas sobre el electrodo.

**Ejemplo 2:**

Para la determinación de la cinética de la enzima glucosa oxidasa simultáneamente a temperaturas de 0 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C y 60 °C se usa una serie de electrodos compuesta de una pluralidad de electrodos 1 que se pueden calentar directamente. Las superficies de reacción, es decir, las superficies de los electrodos 1 en las que se registra la señal electroquímica, se modifican con la glucosa oxidasa mediante inclusión en una capa de barniz y se llevan a una celda electroquímica. El electrolito en la celda contiene glucosa 20 mM y tampón fosfato 0,05 M con un valor de pH de 7 y se mantiene mediante un termostato a 0 °C. Mediante calentamiento selectivo se llevan las superficies de reacción individuales de los electrodos 1 a las temperaturas mencionadas entre 0 °C y 60 °C. Se establece la cinética de la enzima mediante amperometría mediante oxidación del peróxido de hidrógeno formado en los electrodos 1 individuales de la serie de electrodos. Mediante la conexión de acuerdo con la invención respectivamente de un aparato de medición electroquímica a los electrodos 1 individuales de la serie de electrodos mediante la conexión en puente 10 se necesitan solo dos conexiones por electrodo 1 y al mismo tiempo se minimiza la señal parásita, que se debe a la corriente de calentamiento, que es aproximadamente seis órdenes de magnitud más intensa que la señal electroquímica. La estructura de la serie de electrodos y el control de la pluralidad de electrodos 1 se facilita considerablemente mediante el uso de, respectivamente, dos conexiones por electrodo 1 en comparación con disposiciones de electrodos que usan tres conexiones simétricas.

**Ejemplo 3:**

En un sistema de flujo se pueden determinar mediante amperometría uniones que establecen reacciones cinéticamente impedidas en un electrodo. Por ejemplo, se pueden determinar compuestos nitro aromáticos tales como TNT y dinitrobenceno en el intervalo de ultratrazas (de ppb a ppm). Como electrodo 1 se usa para esto un electrodo de hilo de platino 1 que se puede calentar, que está conectado al aparato de medición electroquímica a través de la conexión en puente 10. Durante las mediciones amperométricas se calienta el electrodo 1, de tal manera que la reducción impedida cinéticamente de los grupos nitro se desarrolla de forma acelerada. Mediante la conexión de acuerdo con la invención del aparato de medición electroquímica a través de la conexión en puente 10 se necesitan solo dos conexiones 13 en el electrodo de hilo de platino 1 calentado. Ya que para esta aplicación se necesita solamente un electrodo de hilo de platino como electrodo 1 para el dispositivo detector en el sistema de flujo, se obtiene un dispositivo detector de estructura sencilla, que se puede calentar directamente.

**Ejemplo 4:**

La determinación de compuestos nitro aromáticos de acuerdo con el Ejemplo 3 se puede llevar a cabo con aplicación de la denominada amperometría de impulso de temperatura a temperaturas por encima del punto de ebullición del electrolito. Esto se posibilita mediante el uso de impulsos de calentamiento muy cortos (preferentemente más cortos de 100 ms) que calientan un electrolito acuoso hasta temperaturas de más de 200 °C. Por ello se pueden acelerar considerablemente las reacciones cinéticamente impedidas. Con un potencial negativo constante aplicado en el electrodo 1 para la reducción de los grupos nitro se realiza, antes del comienzo y antes del final de los impulsos de calentamiento, respectivamente una medición a partir de las que se forma la diferencia. Con cantidades de electrolito pequeñas (inferiores a 10 ml) y con el uso del sensor en sistemas de flujo estrechos (diámetro inferior a 1 mm) se usan impulsos de calentamiento más cortos (de 1 a 50 ms) para disminuir la cantidad de calor generada. En este caso, la intensidad de la corriente de calentamiento se tiene que aumentar para conseguir en el tiempo más corto la misma temperatura. Gracias a la conexión en puente 10 de acuerdo con la invención se necesitan para la conexión del aparato de medición electroquímica solo dos conexiones 13 en el

electrodo de hilo de platino 1 calentado.

**Ejemplo 5:**

5 La determinación de compuestos nitro orgánicos se puede realizar de forma análoga al Ejemplo 3, sin embargo, mediante el uso de la voltametría de impulso de temperatura de acuerdo con un procedimiento conocido por el documento DE 195 43 060 A1. A este respecto se lleva a cabo una rampa lineal de tensión en dirección negativa y de forma superpuesta a esto se aplican cortos impulsos de corriente de calentamiento. Antes del comienzo y antes del final de cada impulso de corriente de calentamiento se realiza la medición electroquímica. La diferencia de ambas mediciones sirve de señal de análisis electroquímica. Gracias a la conexión de acuerdo con la invención del aparato de medición electroquímica se necesitan, también en esta aplicación, solo dos conexiones 13 en el electrodo de hilo de platino 1 calentado, lo que lleva a una simplificación en la estructura del dispositivo detector.

**Ejemplo 6:**

15 Se pueden emplear electrodos de platino calentados de forma muy ventajosa para la determinación de dinucleótido de nicotinamida y adenina (NADH) (compárese con C. Lau, G.-U. Flechsig, P. Gründler, J. Wang, Anal. Chim. Acta 554 (2005), páginas 74-78). Según esto se puede conseguir un aumento considerable de la señal amperométrica de NADH cuando se lleva a cabo la determinación a temperaturas aumentadas de electrolito, la solución de análisis, sin embargo, se mantiene a temperatura constante. De este modo se puede reducir la denominada "contaminación (fouling) de sensor" que causa una disminución de las señales electroquímicas registradas con cada medición. También en este caso la conexión de acuerdo con la invención de un electrodo de platino calentado directamente posibilita una estructura sencilla de un dispositivo detector para la detección de NADH, pudiendo contener los electrodos de platino, por ejemplo, hilos o capas de platino y conduciéndose señales parásitas despreciables al aparato de medición electroquímica.

**Lista de referencias**

- 1 electrodo
- 2 transformador
- 3 tensión de abastecimiento
- 4 resistor en el brazo de conexión de la conexión en puente
- 4' resistor ajustable
- 5 conexión del aparato de medición electroquímica
- 6 inductancia en el brazo de conexión de la conexión en puente
- 7 inductancia en la rama de conexión del aparato de medición electroquímica
- 8 condensador
- 9 masa
- 10 conexión en puente
- 11 brazo de conexión de la conexión en puente
- 12 rama de conexión del aparato de medición electroquímica
- 13 conexión de la corriente de calentamiento



## REIVINDICACIONES

1. Dispositivo detector para un aparato de medición electroquímica con al menos un electrodo (1) que se puede calentar mediante una corriente de calentamiento configurada como corriente alterna y que presenta una primera y una segunda conexiones (13) para la alimentación de la corriente de calentamiento, pudiéndose unir el aparato de medición electroquímica a través de una tercera conexión (5) con el electrodo (1), **caracterizado por que** el dispositivo detector presenta una conexión en puente (10) y la unión de la tercera conexión (5) con el electrodo (1) está configurada a través de la conexión en puente (10) que está unida con la primera y la segunda conexiones (13), presentando la conexión en puente (10) dos brazos de conexión (11) simétricos que están unidos en uno de sus extremos, respectivamente, con una de las dos conexiones (13) para la alimentación de la corriente de calentamiento y en su otro extremo entre sí y con la conexión (5) del aparato de medición electroquímica.
2. Dispositivo detector de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** los dos brazos de conexión (11) de la conexión en puente (10) presentan inductancias (6) configuradas simétricamente que presentan un valor de inductancia mayor de 1 mH, en particular mayor de 100 mH, y una resistencia óhmica inferior a 1 ohmio.
3. Dispositivo detector de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** en una rama de conexión (12) entre la conexión (5) del aparato de medición electroquímica y los dos brazos de conexión (11) de la conexión en puente (10) está dispuesta una inductancia (7) adicional, que presenta un valor de inductancia mayor de 1 mH, en particular mayor de 100 mH, y una resistencia óhmica inferior a 1 ohmio.
4. Dispositivo detector de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** delante y detrás de la inductancia (7) adicional en la rama de conexión (12) está dispuesto, respectivamente, un condensador (8) que une la rama de conexión (12) a una masa (9).
5. Dispositivo detector de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los dos brazos de conexión (11) de la conexión en puente (10) presentan resistores óhmicos (4) configurados de forma simétrica.
6. Dispositivo detector de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** los resistores óhmicos (4) en los brazos de conexión (11) entre la conexión (5) del aparato de medición electroquímica y las dos conexiones (13) para la alimentación de la corriente de calentamiento presentan un valor de resistencia que es al menos un orden de magnitudes mayor que el valor de resistencia del electrodo.
7. Dispositivo detector de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en una rama de conexión (12) entre la conexión (5) del aparato de medición electroquímica y los dos brazos de conexión (11) de la conexión en puente (10) está dispuesto un resistor óhmico.
8. Dispositivo detector de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** una rama de conexión (12) entre la conexión (5) del aparato de medición electroquímica y los dos brazos de conexión (11) de la conexión en puente (10) está unida a través de un resistor óhmico (4') ajustable que actúa como divisor de tensión con los dos brazos de conexión (11) de la conexión en puente (10).
9. Procedimiento para llevar a cabo mediciones electroquímicas con temperatura elevada mediante el uso de un dispositivo detector de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, con un electrodo calentado directamente a través de una corriente de calentamiento eléctrica configurada como corriente alterna, realizándose las mediciones electroquímicas simultáneamente con el calentamiento eléctrico del electrodo, **caracterizado por** el uso de una conexión en puente para la conexión de un aparato de medición electroquímica al electrodo (1), suprimiéndose mediante la conexión en puente (10) las señales parásitas generadas por la corriente de calentamiento en la conexión del aparato de medición electroquímica, presentando la conexión en puente (10) dos brazos de conexión (11) simétricos que están unidos en uno de sus extremos, respectivamente, con una de las dos conexiones (13) para la alimentación de la corriente de calentamiento y en su otro extremo entre sí y con la conexión (5) del aparato de medición electroquímica.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** las mediciones electroquímicas se llevan a cabo mediante el uso de voltametría, amperometría, potenciometría, cronopotenciometría, potenciometría de redisolución, coulometría y/o cronocoulometría para la determinación de concentraciones de sustancias o mediante el uso de ciclovoltametría, espectroscopía de impedancia y/o espectroelectroquímica para examinar procesos de electrodos, particularmente la termodinámica y la cinética de reacciones de electrodos, la deposición de capas y la corrosión.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, **caracterizado por que** el calentamiento eléctrico del electrodo (1) se realiza mediante impulsos cortos de corriente de calentamiento, preferentemente más cortos de 500 ms, en particular más cortos de 100 ms y se realiza la medición electroquímica de la señal electroquímica antes del comienzo y/o justo antes del final de cada impulso de corriente de calentamiento.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** al electrodo calentado se aplica un

potencial constante en el tiempo para llevar a cabo la amperometría o un potencial variable de forma lineal en el tiempo para llevar a cabo la voltametría.

FIG 1

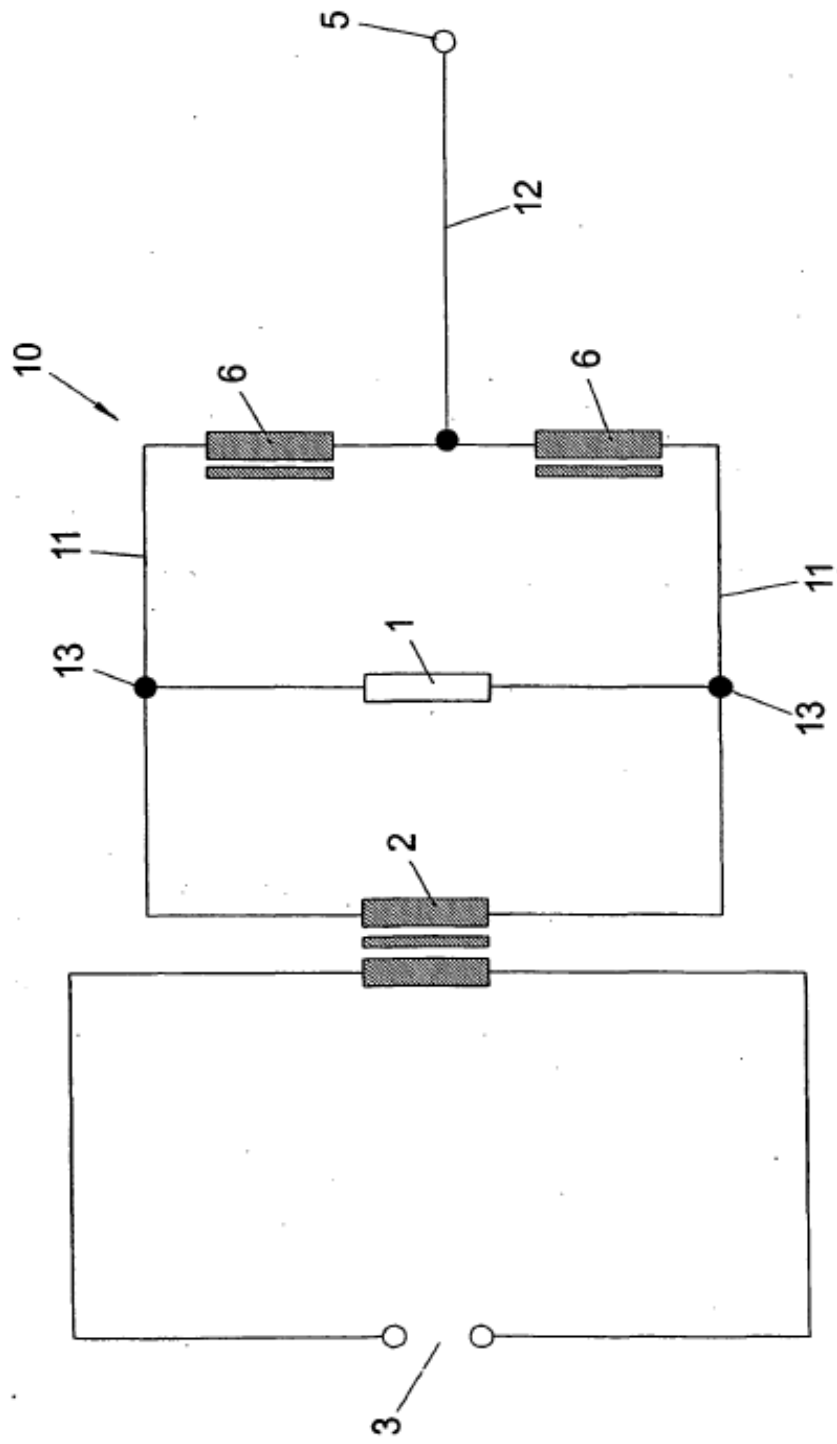


FIG 2

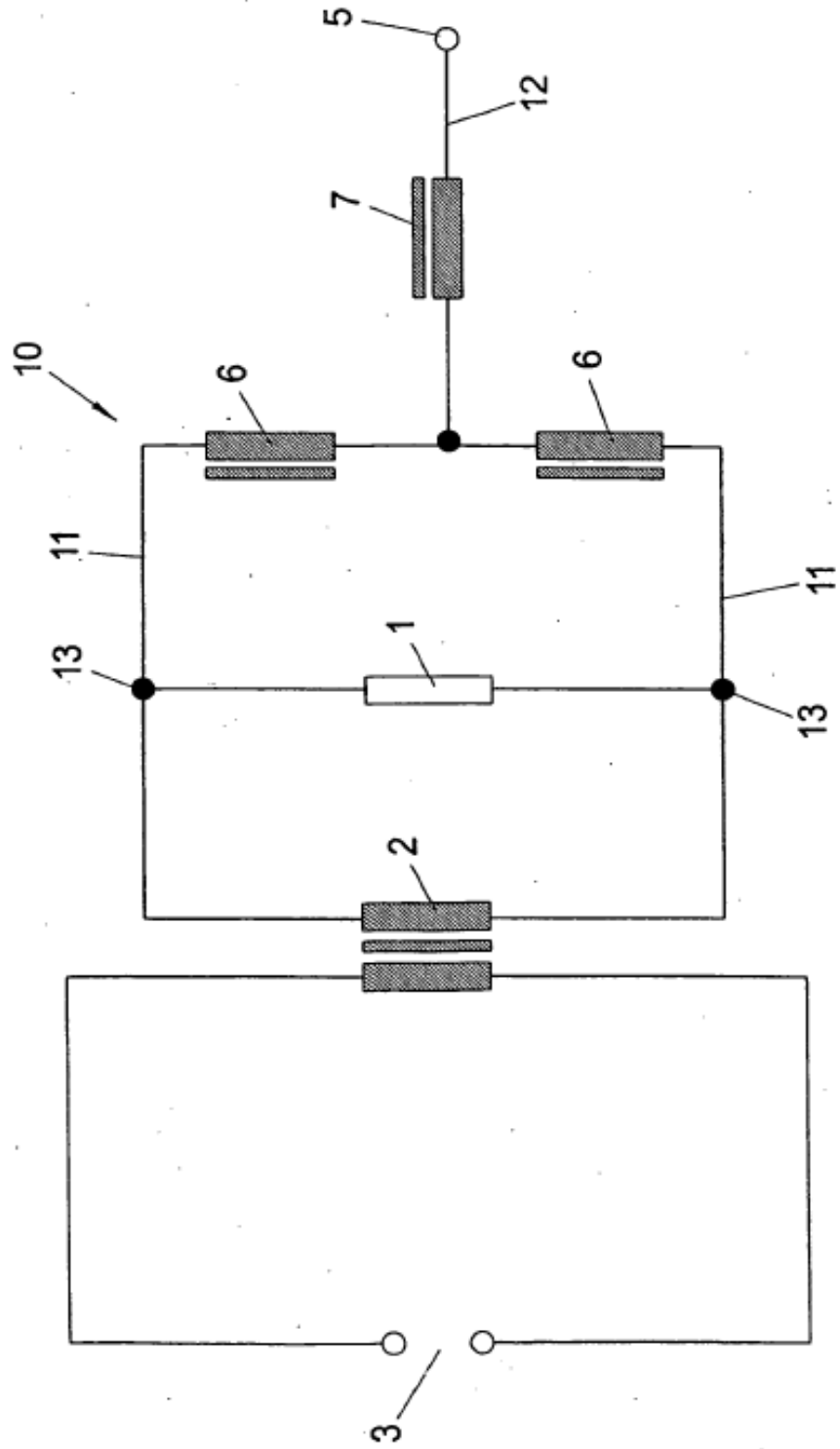


FIG 3

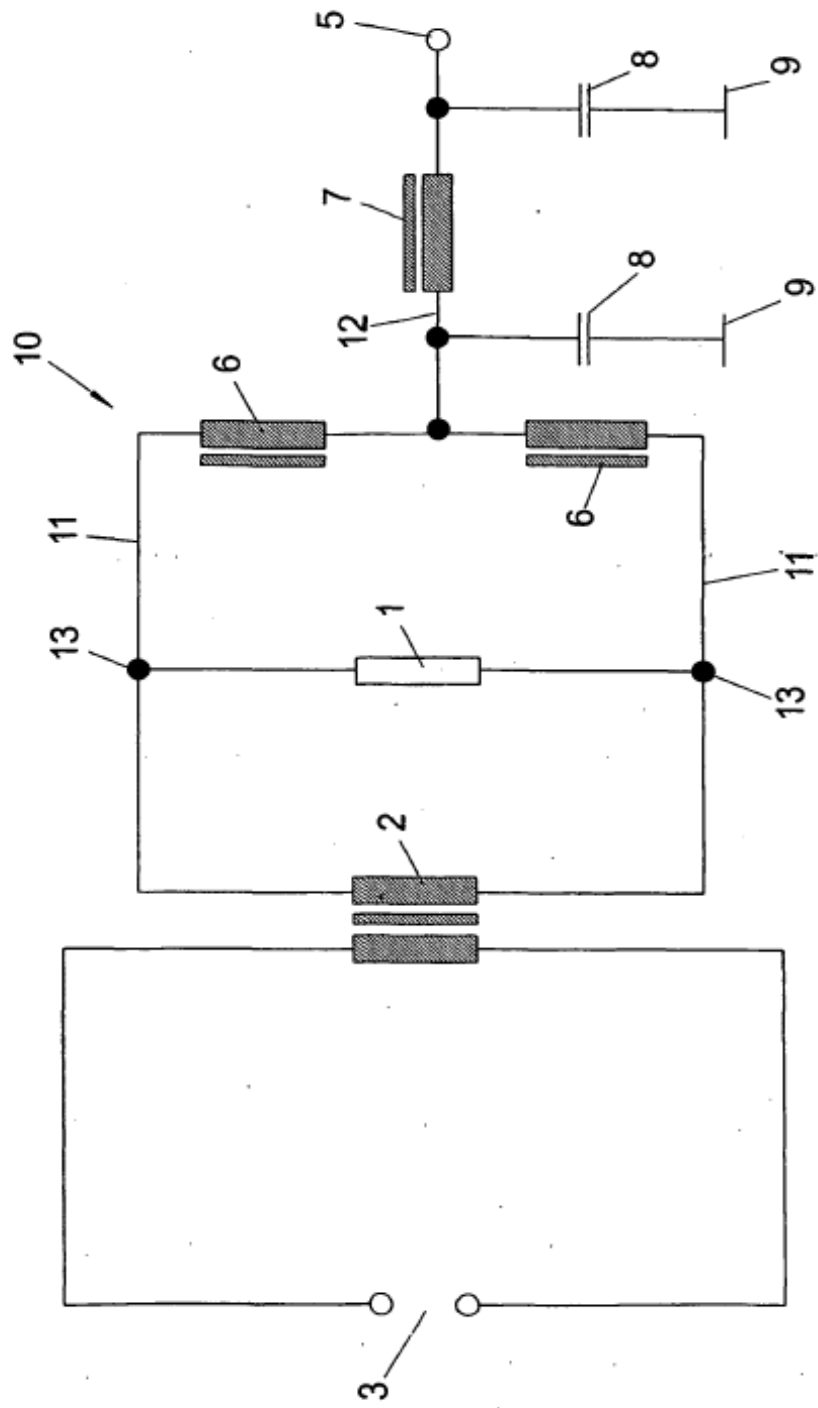


FIG 4

