

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 892**

21 Número de solicitud: 201531863

51 Int. Cl.:

G01N 21/31 (2006.01)

G01N 21/65 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

22.12.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.06.2017

Fecha de la concesión:

03.04.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

10.04.2018

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE BURGOS (100.0%)
c/ Hospital del Rey s/n
09001 Burgos (Burgos) ES

72 Inventor/es:

HERAS VIDAURRE, María Aránzazu;
COLINA SANTAMARÍA, Álvaro;
GAROZ RUIZ, Jesús y
IBÁÑEZ MARTÍNEZ, David

54 Título: **Dispositivo para la realización de medidas espectroelectroquímicas de absorción UV/VIS y de dispersión Raman simultáneamente.**

57 Resumen:

Dispositivo para la realización simultánea de medidas espectroelectroquímicas de absorción UV-Vis y dispersión Raman de una muestra dispuesta sobre la superficie mayor superior de un electrodo de trabajo, el dispositivo comprende dos fibras ópticas, dispuestas sobre la superficie mayor superior del electrodo de trabajo, alineadas y con los extremos enfrentados, de manera que permiten la medida de la absorción UV-Vis en paralelo a la superficie mayor superior del electrodo de trabajo y de la dispersión Raman en perpendicular a dicha superficie.

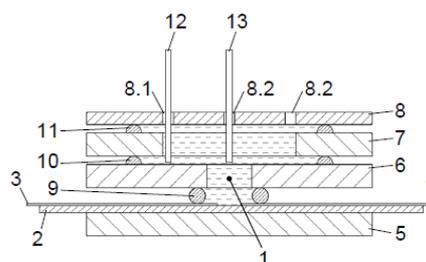


Fig.4

ES 2 618 892 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

**DISPOSITIVO PARA LA REALIZACIÓN DE MEDIDAS
ESPECTROELECTROQUÍMICAS DE ABSORCIÓN UV/VIS Y DE
DISPERSIÓN RAMAN SIMULTÁNEAMENTE.**

5

DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCIÓN

10 La presente invención se refiere a un dispositivo para realizar simultáneamente medidas espectroelectroquímicas de absorción UV-Vis y dispersión Raman de una muestra dispuesta en un electrodo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

15

La espectroelectroquímica es una técnica de análisis híbrida que proporciona simultáneamente información electroquímica y espectroscópica sobre un sistema susceptible de ser oxidado y/o reducido. En teoría, cualquier técnica electroquímica puede combinarse con otras espectroscópicas.

20

Las técnicas espectroscópicas más utilizadas en espectroelectroquímica son las que miden absorción de luz UV-Vis. Sin embargo, el creciente interés de las medidas de dispersión Raman lleva al desarrollo de nuevos dispositivos. Inicialmente, los electrodos debían ser ópticamente transparentes, pero el desarrollo de nuevos dispositivos ha permitido usar superficies opacas, más usuales en electroquímica. La espectroelectroquímica se ha empleado no sólo para fines cuantitativos en análisis, sino que también ha demostrado ser muy útil en el estudio de mecanismos de reacción complejos y en la caracterización de materiales.

35

La espectroelectroquímica de absorción UV-Vis de transmisión en paralelo y la espectroelectroquímica de dispersión Raman han sido utilizadas en muchas ocasiones y se conocen varios trabajos para su desarrollo. Aunque son varios los dispositivos descritos en revistas científicas que han sido utilizados para realizar medidas de absorción UV-Vis y dispersión Raman por separado, no se tiene conocimiento de un dispositivo que permita el registro simultáneo de ambas medidas espectroelectroquímicas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención queda establecida y caracterizada en las reivindicaciones independientes, mientras que las reivindicaciones dependientes describen otras características de la misma.

El objeto de la invención es un dispositivo para la realización simultánea de medidas espectroelectroquímicas tanto de absorción UV-Vis como de dispersión Raman en una muestra dispuesta sobre un electrodo de trabajo. El dispositivo, comprende dos fibras ópticas (3,4) dispuestas sobre la superficie mayor superior (2.1) del electrodo de trabajo (2), alineadas y con los extremos enfrentados, de manera que permiten la medida de la absorción UV-Vis en paralelo a la superficie mayor superior (2.1) del electrodo de trabajo (2) y de la dispersión Raman en perpendicular a dicha superficie (2.1). El problema técnico a resolver es la configuración del dispositivo para alcanzar el objeto deseado.

Una ventaja del dispositivo es que, mediante un

cómodo y simplificado montaje, es decir, siendo un dispositivo sencillo, es posible la realización de medidas espectroelectroquímicas de absorción UV-Vis y dispersión Raman simultáneamente. El hecho de que las
5 fibras ópticas se sitúen en configuración paralela al electrodo permite que la luz UV-Vis atraviese únicamente la capa de difusión. De este modo, la luz UV-Vis no interfiere negativamente en la obtención de una buena señal de dispersión Raman.

10

Otra ventaja del dispositivo es que permite el uso de cualquier tipo de electrodos, lo que simplifica enormemente la configuración experimental, siendo factible la utilización de esta técnica analítica para
15 el análisis rutinario.

Otra ventaja del dispositivo es que permite reducir el número de experimentos a realizar, aumentando la información al obtenerse los datos de
20 espectroelectroquímica de absorción UV-Vis y de dispersión Raman al mismo tiempo.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

25

Se complementa la presente memoria descriptiva con un juego de figuras, ilustrativas del ejemplo preferente y nunca limitativas de la invención.

30

La figura 1 representa un explotado en perspectiva superior del dispositivo con un electrodo de forma rectangular plana.

35

La figura 2 representa el dispositivo de la figura 1 en perspectiva inferior con un orificio añadido a la placa soporte.

La figura 3 representa una vista en perspectiva del dispositivo de las figuras 1 y 2.

5 La figura 4 representa una sección del dispositivo de la figura 3.

La figura 5 representa una sección del dispositivo de la figura 3 con un electrodo cilíndrico.

10

La figura 6 muestra una gráfica del voltamperograma cíclico de ferrocianuro potásico 25 mM en LiCl 0.1 M entre -0.20 V y +0.80 V a una velocidad de 20 mV/s.

15

La figura 7 muestra la evolución de la absorbancia UV-Vis a 420 nm con el potencial.

La figura 8 muestra la evolución de la intensidad Raman a 2132 cm^{-1} con el potencial.

20

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A continuación se expone una realización de la invención con apoyo en las figuras.

25

En las figuras 1 y 2 se muestra un explotado del dispositivo, montado en la figura 3, para la realización de medidas espectroelectroquímicas de absorción UV-Vis y de dispersión Raman en una muestra (1), representada en las figuras 4 y 5, dispuesta sobre la superficie mayor superior (2.1) de un electrodo de trabajo (2).

30

Caracteriza al dispositivo el que comprende dos

35

5 fibras ópticas (3,4) dispuestas sobre la superficie mayor superior (2.1) del electrodo de trabajo (2), alineadas y con los extremos enfrentados, de manera que permiten la medida de la absorción UV-Vis en paralelo a la superficie mayor superior (2.1) del electrodo de trabajo (2) y de la dispersión Raman en perpendicular a dicha superficie (2.1). Las fibras ópticas situadas en configuración paralela al electrodo permiten que la luz UV-Vis atraviese únicamente la capa de difusión. De este modo, la luz UV-Vis no interfiere negativamente en la obtención de la señal Raman.

15 Una realización preferente del dispositivo mostrada en las figuras 1 a 5 es que el electrodo de trabajo (2) se dispone sobre una placa soporte (5), una placa inferior (6) se dispone sobre el electrodo de trabajo (2), una placa superior (7) sobre ésta (6) y una placa tapa (8) sobre la superior (7), la placa inferior (6) y la placa superior (7) presentan orificios pasantes, primero (6.1) y segundo (7.1) respectivamente, concéntricos por los que se introduce la muestra (1). Así se crea un espacio en el que dicha muestra (1) tiene cabida para ser analizada.

25 Opcionalmente, y para facilitar la introducción de la muestra (1), como se muestra en las figuras 1 a 5, la placa tapa (8) presenta al menos un tercer orificio (8.1) pasante que comunica con el segundo orificio (7.1) pasante para introducción de la muestra (1). Además, si en la placa tapa (8) además se hace un quinto orificio (8.2) pasante, por el tercer orificio (8.1) pasante se introduce un electrodo de referencia (12) y por el quinto orificio (8.2) pasante se introduce un electrodo auxiliar (13), es decir, el tercer (8.1) y el quinto orificio (8.2) además de poder servir para introducir la

muestra (1) desde el exterior al dispositivo una vez montado éste, sirven para introducir por ellos sendos electrodos (12,13).

5 En las figuras 1 a 4 se muestra un electrodo de trabajo (2) en forma de placa alargada, habitualmente utilizado, sin embargo también son usuales los electrodos de forma cilíndrica. En la figura 5 se muestra un dispositivo así adaptado, en el que la placa
10 soporte (5) presenta un cuarto orificio (5.1) pasante para introducción de un electrodo de trabajo (2) con forma cilíndrica.

 Con el fin de que la muestra (1) quede confinada
15 dentro del dispositivo de la mejor manera posible, entre el electrodo de trabajo (2) y la placa inferior (6) se disponen unos primeros medios de cierre (9), entre la placa inferior (6) y la placa superior (7) se disponen unos segundos medios de cierre (10) y entre la placa
20 superior (7) y la placa tapa (8) se disponen unos terceros medios de cierre (11), todos ellos para contener la muestra (1). Con preferencia, y tal y como se muestra en las figuras, los primeros (9), segundos (10) y terceros (11) medios de cierre son cada uno una
25 junta tórica, que en la placa inferior (6) se aloja en una primera garganta (6.2) y en la placa superior (7) se aloja en una segunda garganta (7.2). Así, la estanqueidad se consigue de una manera sencilla y económica.

30

 El dispositivo tal y como se ha mencionado aquí arriba con los electrodos de trabajo (2), referencia (12) y auxiliar (13) conectados a un potencióstato y las fibras ópticas (3,4) a una fuente de luz y a un
35 espectrofotómetro conforman una celda para análisis

espectroelectroquímico. Aquí debajo se incluye un ejemplo de funcionamiento de la misma.

Ejemplo

5 A modo de ejemplo se muestra una experiencia en disolución acuosa de ferrocianuro potásico 25 mM en LiCl 0.1 M. Se realiza una voltametría cíclica entre -0.20 V y +0.80 V a una velocidad de 20 mV/s, utilizándose un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Los espectros de absorción UV-Vis se registran cada 500 ms, mientras que el tiempo de integración de los espectros de dispersión Raman es de 800 ms. El potencióstato utilizado es un PGSTAT 20 de Autolab-Metrohm. El espectrofotómetro UV-Vis se trata de un QE65000 (Ocean Optics). La fuente es una lámpara de deuterio (AvaLight-DH-S-BAL, Avantes).
10 Las fibras ópticas (3, 4) tienen un grosor de 100 μm y se encuentran separadas aproximadamente 0.5 mm. El espectrofotómetro Raman es un Confocal Raman Voyage (BWTEK) con un detector charge-coupled device (CCD). El
15 láser utilizado es de 532 nm, el objetivo de 20 aumentos y la resolución del equipo de 3.8 cm^{-1} .

Se tomó como blanco o referencia en las medidas de absorción UV-Vis el espectro de la disolución de ferrocianuro antes de aplicar ningún potencial al sistema. A continuación se realizó el barrido voltamperométrico registrando simultáneamente los espectros mediante ambas técnicas.
25

30 Como se puede observar en la figura 6, en el experimento se obtiene el voltamperograma típico de oxidación-reducción del par ferricianuro/ferrocianuro. Se observa un pico anódico a +0.392 V y uno catódico a +0.097 V.

35

Las figuras 7 y 8 muestran la evolución de la banda de absorción UV-Vis centrada en 420 nm (figura 7) y de la banda de dispersión Raman centrada en 2132 cm^{-1} (figura 8) con el potencial.

5

Se puede observar cómo la oxidación del ferrocianuro a ferricianuro tiene lugar a partir de +0.10 V en el barrido anódico, hasta los +0.40 V aproximadamente del barrido catódico. Durante este tiempo, la absorbancia UV-Vis a 420 nm aumenta (figura 7), estando relacionado este aumento con la oxidación del ferrocianuro hasta ferricianuro. Durante el resto del barrido catódico se observa una disminución de la absorbancia debido al consumo del ferricianuro electrogenerado que se reduce reversiblemente hasta ferrocianuro.

10
15

Del mismo modo, la banda de dispersión Raman del ferricianuro (2132 cm^{-1}) comienza a crecer a partir de los +0.10 V cuando el ferrocianuro se oxida (figura 8). A partir de los +0.40 V del barrido catódico, cuando la especie ferricianuro es reducida, tiene lugar la disminución de la señal del ferricianuro.

20

Se puede ver cómo en ambos casos no se recupera la absorbancia inicial, debido a que no se trabaja en condiciones de capa fina.

25

REIVINDICACIONES

1.-Dispositivo para la realización de medidas espectroelectroquímicas de absorción UV-Vis y dispersión Raman simultáneamente en una muestra (1) dispuesta sobre la superficie mayor superior (2.1) de un electrodo de trabajo (2), **caracterizado por** que el dispositivo comprende dos fibras ópticas (3,4) dispuestas sobre la superficie mayor superior (2.1) del electrodo de trabajo (2), alineadas y con los extremos enfrentados, de manera que permiten la medida de la absorción UV-Vis en paralelo a la superficie mayor superior (2.1) del electrodo de trabajo (2) y de la dispersión Raman en perpendicular a dicha superficie (2.1).

15

2.-Dispositivo según la reivindicación 1 en el que el electrodo de trabajo (2) se dispone sobre una placa soporte (5), una placa inferior (6) se dispone sobre el electrodo de trabajo (2), una placa superior (7) sobre ésta (6) y una placa tapa (8) sobre la superior (7), la placa inferior (6) y la placa superior (7) presentan orificios pasantes, primero (6.1) y segundo (7.1) respectivamente, concéntricos por los que se introduce la muestra (1).

25

3.-Dispositivo según la reivindicación 2 en el que la placa tapa (8) presenta al menos un tercer orificio (8.1) pasante que comunica con el segundo orificio (7.1) pasante para introducción de la muestra (1).

30

4.-Dispositivo según la reivindicación 3 en el que la placa soporte (5) presenta un cuarto orificio (5.1) pasante para introducción de un electrodo de trabajo (2) con forma cilíndrica.

35

5.-Dispositivo según las reivindicaciones 3 o 4 en el que entre el electrodo de trabajo (2) y la placa inferior (6) se disponen unos primeros medios de cierre (9), entre la placa inferior (6) y la placa superior (7) se disponen unos segundos medios de cierre (10) y entre la placa superior (7) y la placa tapa (8) se disponen unos terceros medios de cierre (11), todos ellos para contener la muestra (1).

10

6.-Dispositivo según la reivindicación 5 en el que los primeros (9), segundos (10) y terceros (11) medios de cierre son cada uno una junta tórica, que en la placa inferior (6) se aloja en una primera garganta (6.2) y en la placa superior (7) se aloja en una segunda garganta (7.2).

15

7.-Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6 en el que la placa tapa (8) además presenta un quinto orificio (8.2) pasante de manera que por el tercer orificio (8.1) pasante se introduce un electrodo de referencia (12) y por el quinto orificio (8.2) pasante se introduce un electrodo auxiliar (13).

20
25

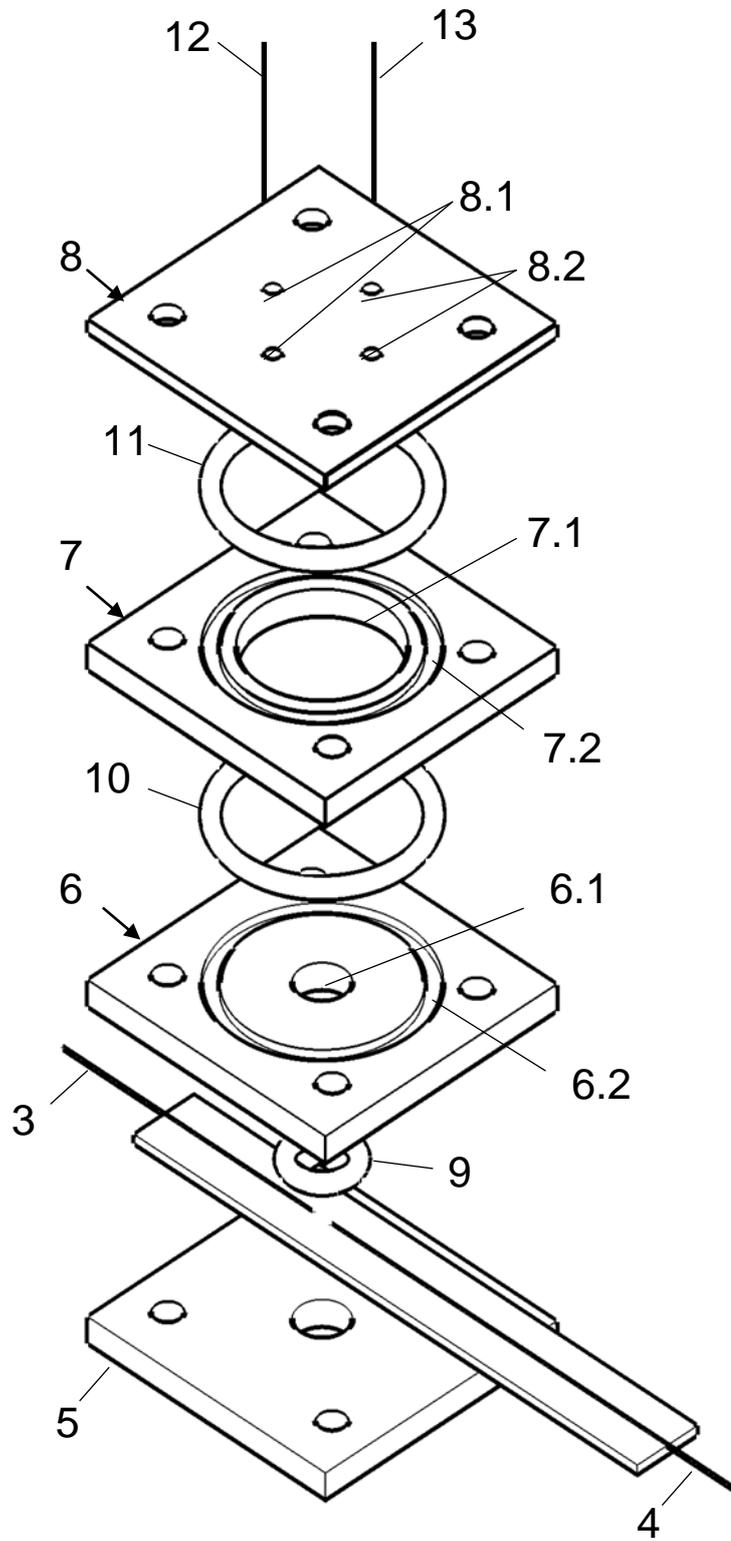


Fig.1

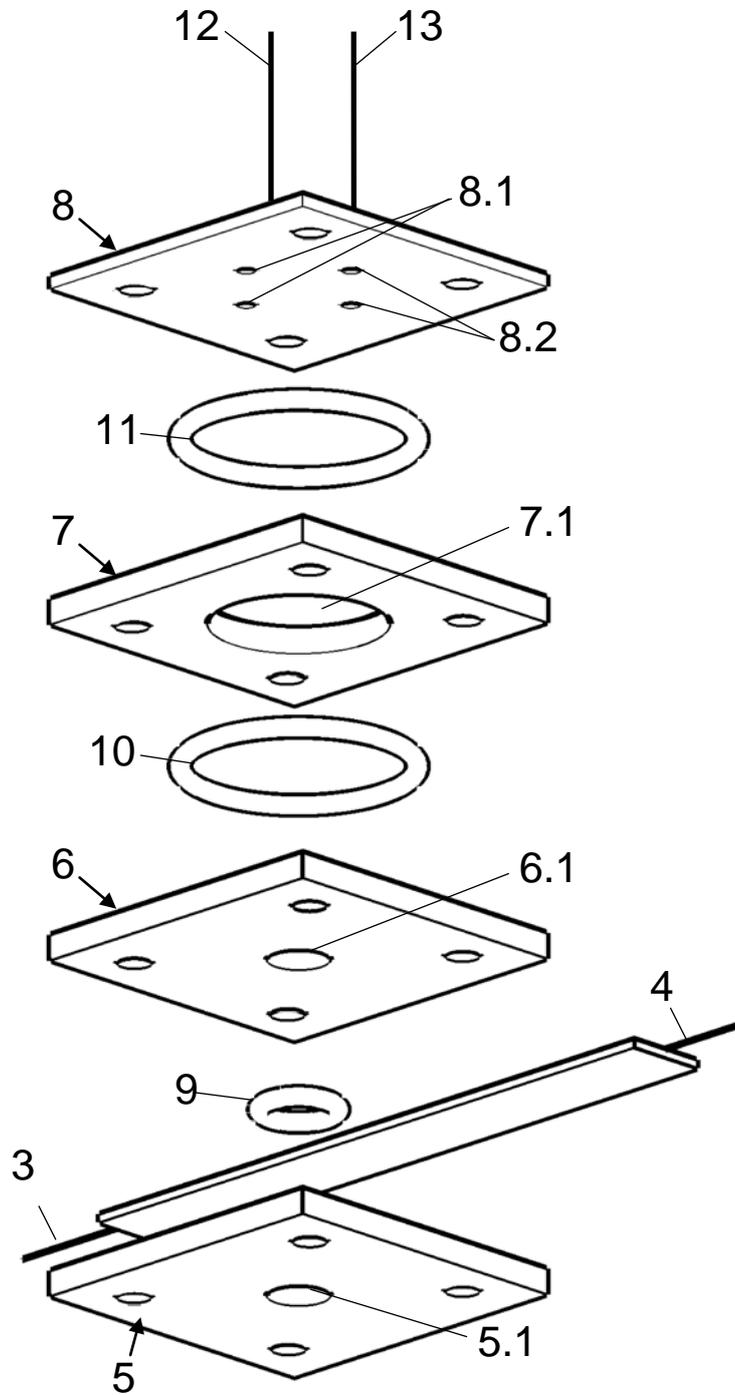


Fig.2

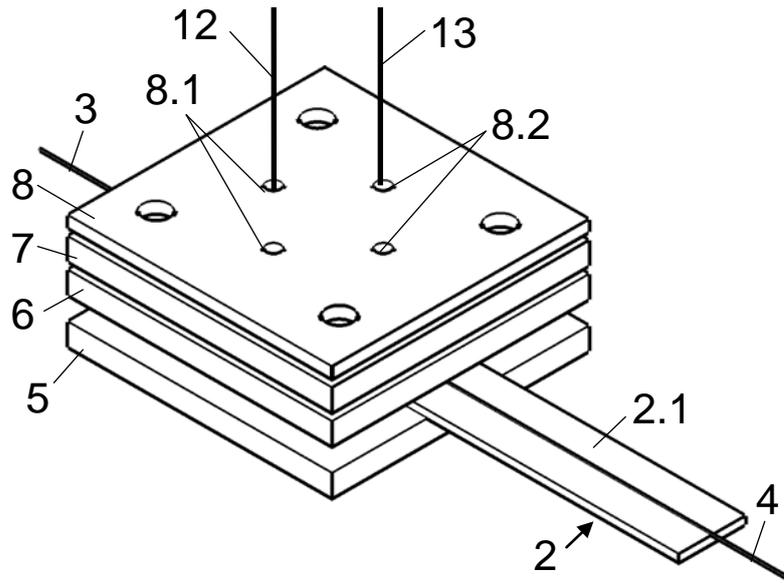


Fig.3

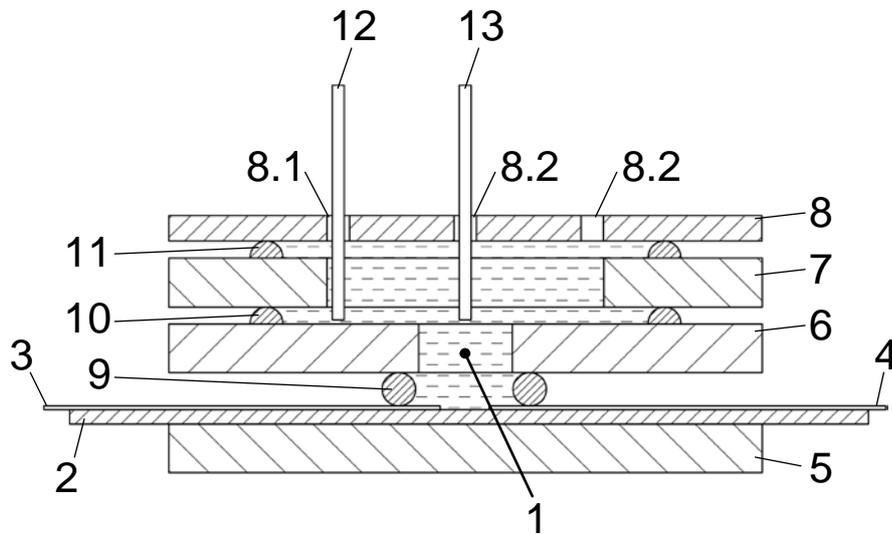


Fig.4

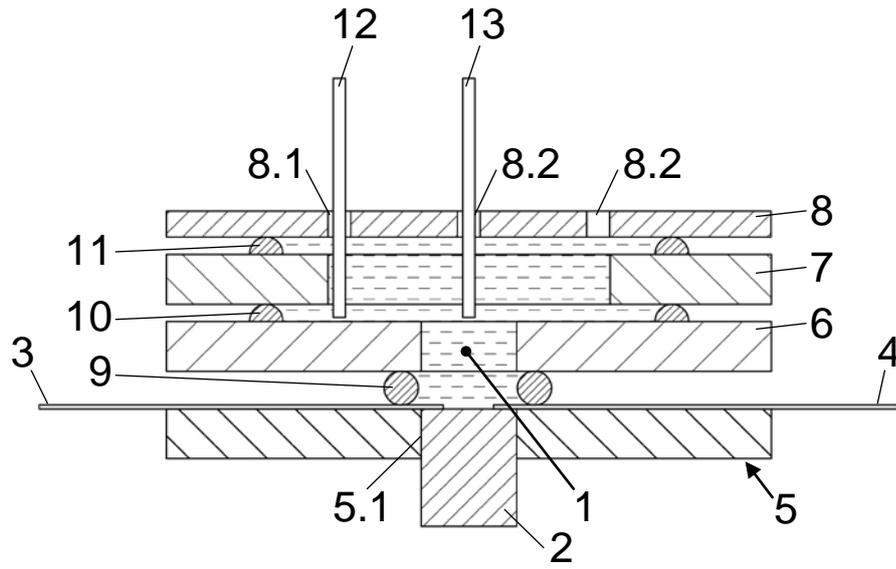


Fig.5

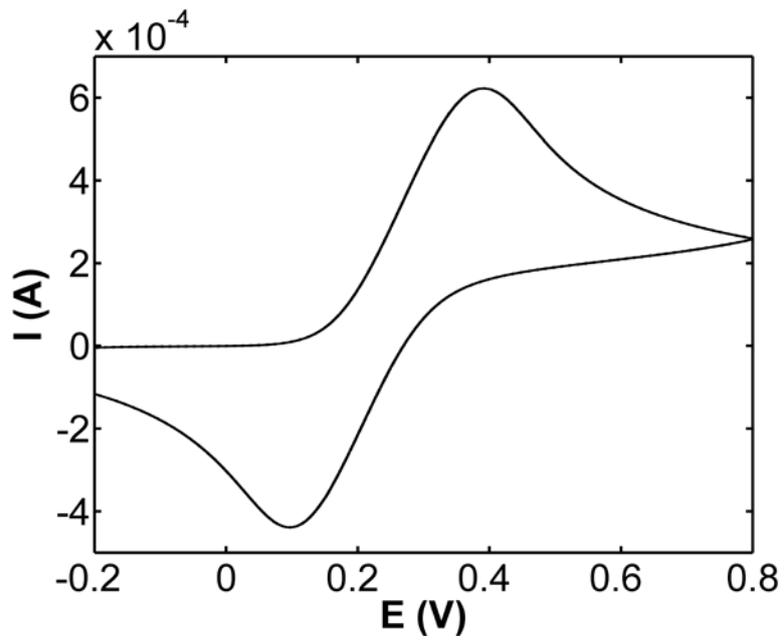
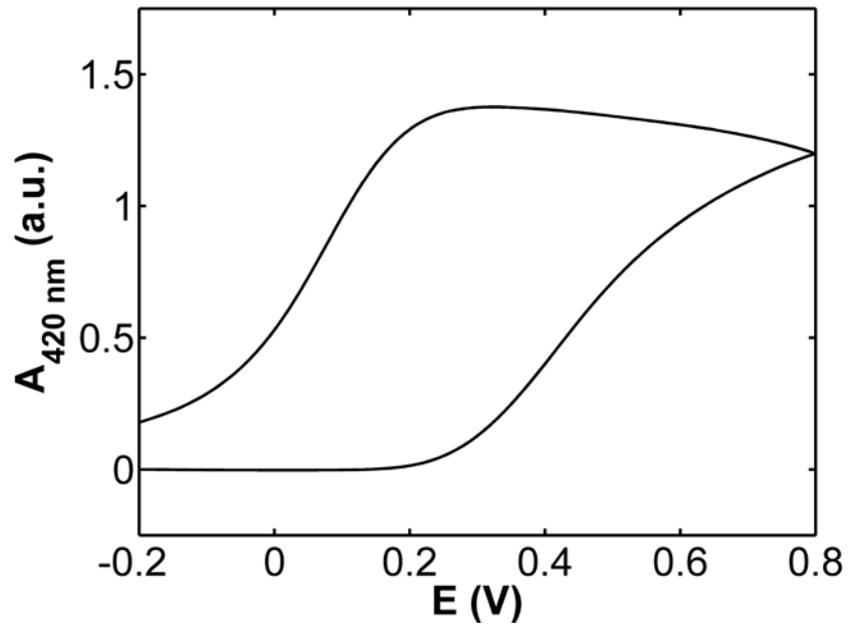
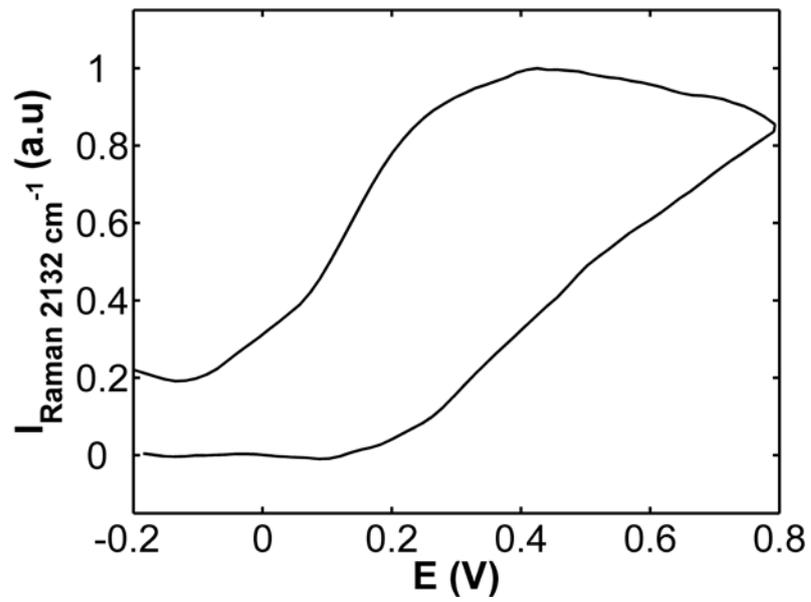


Fig.6

**Fig.7****Fig.8**



②① N.º solicitud: 201531863

②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.12.2015

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N21/31** (2006.01)
G01N21/65 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US 4540280 A (ANDERSON, J. et al.) 10.09.1985, resumen; columna 1, líneas 5-23; columna 1, línea 62 - columna 2, línea 2; columna 2, líneas 19-27; columna 2, línea 59 - columna 3, línea 10; columna 3, líneas 24-27; columna 4, línea 51 - columna 5, línea 30; figura 1.	1-7
Y	US 6011882 A (DASGUPTA, P. et al.) 04.01.2000, resumen; columna 1, líneas 7-21; columna 4, línea 29 - columna 5, línea 21; columna 5, línea 39 - columna 6, línea 44; figura 1.	1-7
A	WO 2009/012112 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY) 22.01.2009, resumen;página 5, línea 21 - página 6, línea 26; página 7, líneas 7-15; página 12, línea 14 - página 13,línea 32; página 20, línea 14 - página 21, línea 2; figuras.	1, 2, 3, 7
A	US 2009/0190877 A1 (WANG, S.-C. et al.) 30.07.2009, todo el documento.	1
A	US 2003/0040118 A1 (POTYRAILO, R. et al.) 27.02.2003.	-

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 nº:

Fecha de realización del informe
29.08.2016

Examinador
Ó. González Peñalba

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N, G02B, G01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.08.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-7	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-7	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 4540280 A (ANDERSON, J. et al.)	10.09.1985
D02	US 6011882 A (DASGUPTA, P. et al.)	04.01.2000

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Se considera que la invención definida en las reivindicaciones 1-7 de la presente Solicitud carece de actividad inventiva por poder ser deducida de forma evidente del estado de la técnica por un experto en la materia.

En efecto, en el documento D01, citado en el Informe sobre el Estado de la Técnica (IET) con la categoría Y para, entre otras, la reivindicación primera y considerado el antecedente tecnológico más próximo al objeto en ella definido, se describe un dispositivo para la realización de medidas espectroelectroquímicas (véase la columna 2, línea 60 –en adelante las referencias entre paréntesis aluden a este documento D01–) de absorción (“absorbencia” –columna 4, línea 67–) en el UV-Vis (“mediciones en la región de los 400 nm” y “a 520 nm” –segundo párrafo de la columna 5–) en una muestra dispuesta sobre la superficie mayor superior de un electrodo de trabajo (muestra contenida en la celda 20, sobre electrodo de trabajo 11, según se observa en la Figura 1), de tal manera que el dispositivo comprende dos fibras ópticas (al menos) (haces 12 de guías de luz de fibra óptica –columna 3, línea 26–) dispuestas sobre la superficie mayor superior del electrodo de trabajo, alineadas y con los extremos enfrentados (como se aprecia en la Figura 1), de manera que permiten la medida de la absorción UV-Vis en paralelo a la superficie mayor superior del electrodo de trabajo. El dispositivo de D01 es, por tanto, salvo la alternativa obviamente equivalente de modificar el número de fibras ópticas implicadas en atención a un mayor o menor rango y exactitud de la medida, igual en todo lo demás al propuesto en dicha primera reivindicación, por lo que, al tratarse esta de una reivindicación de dispositivo, definida únicamente por sus características físicas, y no por sus aplicaciones, carecerá, en rigor, de actividad inventiva tan solo por la consideración de dicho documento D01. No obstante, en atención a la aplicación recogida en dicha reivindicación primera (pero no constitutiva de objeto inventivo) de uso del dispositivo en la medición simultánea de la absorción y la dispersión Raman en una muestra, a la que parece darse particular énfasis, se ha querido aportar el documento D02, también citado en el IET con la categoría Y, en combinación con D01, el cual describe un dispositivo de guía de ondas de fibra óptica con dos fibras ópticas paralelas y enfrentadas, separadas por una muestra, aplicable indistintamente (esto es, sin experimentar cambios o modificaciones estructurales), y, por tanto, simultáneamente, a la medición de, por ejemplo, la absorción UV-Vis y la dispersión (“espectrometría”) Raman (columna 5, líneas 19 y 20 de D02).

D02 anticipa, por tanto, el uso de un dispositivo de medición óptica aplicable a diversas técnicas espectroquímicas sin limitación expresa, ni en cuanto a sus características específicas ni en cuanto a la técnica empleada, por lo que dicho uso, aunque quisiese dársele en una ulterior contestación a esta Opinión Escrita categoría de invención de aplicación del presente dispositivo, carecería también de actividad inventiva con respecto al estado de la técnica formado por la combinación de D01 y D02, puesto que estaría anticipado por el mero recurso al dispositivo de D01 como caso particular de empleo de un dispositivo genérico polivalente para medición de absorción y dispersión Raman ya conocido por el documento D02. El experto de la técnica, en efecto, podría utilizar el dispositivo de D01, igual al de la invención, como concreción evidente de un dispositivo genérico anticipado en D02 para la medición polivalente preconizada en este último documento.

Las restantes reivindicaciones 2-7 dependientes directa o indirectamente de la primera, bien constituyen configuraciones equivalentes a la de D01, como las alternativas de diseño obvias de las placas cobertoras (dos en D01 y tres, contando la tapa, en la invención) y de los orificios de paso, tanto para la muestra como para los electrodos (que solo se diferencian en número y en detalles secundarios de disposición) (reivindicaciones 2-4 y 7); o bien constituyen soluciones conocidas a problemas secundarios concomitantes con el esencial de la invención e igualmente resueltos en la técnica (como las juntas tóricas de cierre, combinadas con las gargantas –reivindicaciones 5 y 6–, para resolver el problema del cierre de estanqueidad, obvio para muestras líquidas y gaseosas y ya resuelto idénticamente en la técnica), sin que de su adición a otras características esenciales se produzcan efectos sorprendentes o inesperados con respecto a los que tendrían por separado. Dichas reivindicaciones 2-7 carecerán también, al igual que la primera, de actividad inventiva según el Artículo 8 de la vigente Ley de Patentes.