



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 331 070**

51 Int. Cl.:
B01D 15/00 (2006.01)
B01D 15/08 (2006.01)
G01N 30/02 (2006.01)
G01N 30/96 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04719163 .0**
96 Fecha de presentación : **10.03.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1685887**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.08.2006**

54 Título: **Generador de eluyente electrodiálítico para la cromatografía iónica.**

30 Prioridad: **12.11.2003 RU 2003132803**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.12.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.12.2009

73 Titular/es: **Alexandr Alexeevich Pridantsev**
Universitetsky Pr. 5-220
Moscow 119296, RU
Igor Alexeevich Shatalov y
Vladimir Sergeevich Gursky

72 Inventor/es: **Pridantsev, Alexandr Alexeevich;**
Shatalov, Igor Alexeevich y
Gursky, Vladimir Sergeevich

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 331 070 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

Generador de eluyente electrodiálítico para la cromatografía iónica.

5 La invención se refiere al campo del análisis por cromatografía iónica, en particular al campo de los dispositivos para la generación de eluyentes para la cromatografía iónica.

10 Uno de los procedimientos de análisis más eficaces para componentes aniónicos en soluciones acuosas es la cromatografía iónica. Con este procedimiento, los aniones que se han de determinar en la muestra se separan en una columna analítica mediante eluyentes alcalinos (soluciones de ácidos débiles y bases fuertes, hidróxidos de metales alcalinos, etc.), con una detección conductométrica posterior. Aunque las soluciones de metales alcalinos son los eluyentes más eficaces para la separación y el análisis de los aniones (un nivel bastante bajo de la conductividad de fondo de la señal analítica después de la supresión, datos de elución fiables, ausencia de picos relacionados con el sistema en los cromatogramas), su aplicación actualmente está limitada debido a la complejidad de la preparación de soluciones de hidróxido puras y la conservación de los datos de elución: un contacto aleatorio del eluyente (durante la preparación y/o la aplicación) con aire produce un cambio no dominable en los datos de elución como consecuencia de una absorción del gas CO₂ atmosférico por el eluyente, así como un aumento de la conductividad de fondo del eluyente tras la supresión de presión.

20 Se conoce un dispositivo para la generación difusa de un eluyente alcalino (W.S. Gurskij, L.A. Godon, S.W. Timofejew, "Erzeuger für Hydroxidellutionsmittel zur ionenchromatografischen Anionenbestimmung", Zh. Werkslabor, volumen 63, nº 12, pág. 11, 1997). En este dispositivo se conduce agua altamente pura a través de capilares de intercambio catiónico cuya superficie exterior entra en contacto con la solución concentrada de una lejía, por ejemplo de hidróxido de potasio. Bajo el efecto del gradiente de concentración el hidróxido de potasio difunde hacia el interior del capilar, y a la salida del capilar se forma una solución de hidróxido de potasio (eluyente) que pasa a una columna de separación. Puesto que los carbonatos de metales alcalinos prácticamente son insolubles en soluciones concentradas de lejía, el eluyente que se ha de generar en el dispositivo (solución de hidróxido de potasio) no contiene iones carbonato. La concentración de hidróxido de potasio en el eluyente se determina por medio de la velocidad de flujo del eluyente a través del capilar y se puede variar mediante la superficie de contacto entre la solución concentrada de hidróxido de potasio y el capilar.

30 Entre los inconvenientes del dispositivo descrito se encuentra el hecho de que se requiere un dispositivo para mantener constante la temperatura, pues el flujo difuso del hidróxido de potasio a través de la membrana depende de la temperatura. Además, el dispositivo puede trabajar en la línea de eluyente a una presión máxima de 3 a 4 at y, por consiguiente, no se puede disponer en el dispositivo cromatográfico (detrás de la bomba) en la línea hidráulica de alta presión.

35 Mucho más eficaces son los dispositivos para la generación de eluyentes en los que el eluyente se genera como consecuencia de la transferencia de los iones necesarios a través del intercambiador iónico bajo el efecto de un campo eléctrico. En este caso se puede variar fácilmente la concentración del eluyente modificando los parámetros eléctricos, por ejemplo la intensidad de corriente.

40 En el dispositivo descrito en la patente de EE.UU. 5045204 se conduce un ácido o base no purificado a través del canal fuente y a lo largo de una membrana de intercambio iónico selectiva que limita el canal fuente del canal de producto. A través del canal de producto se conduce agua altamente pura. La membrana permite el paso selectivo de cationes o de aniones. Entre los canales se genera un potencial eléctrico que permite la migración de los cationes básicos o de los aniones ácidos desde el primero hasta el último canal para la generación de una base o de un ácido con iones hidróxido o hidrógeno, respectivamente, formados por electrolisis. El gas desprendido durante la electrolisis en el eluyente impide la separación y detección cromatográficas posteriores. Según la patente, el eluyente se conduce a través de un dispositivo de degaseado en el que se separa el canal con el eluyente del canal con el gas mediante una membrana selectiva de gases que deja pasar gas y retiene líquido. Por consiguiente, el gas es eliminado de la corriente de eluyente al pasar ésta por la membrana selectiva de gases.

55 Como prototipo de la presente invención se ha elegido un dispositivo para la generación de ácidos o bases según la patente de EE.UU. 6225129, que incluye lo siguiente:

- un recipiente que sirve de fuente de iones para aniones o cationes,
- una cámara para la generación de un ácido o una base, presentando la cámara un extremo de entrada y un extremo de salida,
- una barrera dispuesta entre el recipiente que sirve de fuente de iones y la cámara generadora de eluyente (ácido o base), que impide la migración del líquido desde la cámara generadora hacia el recipiente y al revés y, al mismo tiempo, garantiza la transferencia de iones, transfiriéndose únicamente iones con una carga negativa o positiva,
- una fuente de solución acuosa que está conectada con el extremo de entrada de la cámara generadora de eluyente,

ES 2 331 070 T3

- un electrodo dispuesto en el recipiente que sirve de fuente de iones,
- un segundo electrodo dispuesto en la cámara generadora de eluyente,
- 5 - una fuente de alimentación que garantiza la aplicación de una diferencia de potencial para la transferencia de cationes (aniones) en la cámara generadora de la base o del ácido bajo el efecto de un campo eléctrico,
- un dispositivo para desgasear el eluyente.

10 El dispositivo se puede usar para la generación de ácido o base en un sistema cromatográfico o en otro sistema analítico en el que se necesiten ácidos o bases altamente puros.

Según los datos de los autores del prototipo patentado, el generador de eluyentes propuesto por ellos supera con creces a los dispositivos conocidos hasta la fecha. Según la patente, las ventajas son las siguientes:

- 15 - una separación cromatográfica sólo puede realizarse con agua desionizada como eluyente; puesto que el ácido o la base de la calidad necesaria se genera en línea, puede prescindirse de un tratamiento especial del eluyente;
- 20 - la capacidad de elución (concentración del ácido o de la base) se puede controlar cómodamente y con precisión vigilando la corriente en el dispositivo para la generación del ácido o de la base y la velocidad de flujo;
- 25 - es posible realizar una separación cromatográfica en gradiente modificando la corriente a lo largo de la elución y usar una bomba económica en un modo de trabajo isocrático en lugar de una bomba cara para la elución en gradiente;
- el uso del dispositivo para la generación del ácido o de la base permite mejorar el procedimiento cromatográfico puesto que el eluyente que se ha de generar en línea está exento de impurezas, las cuales con frecuencia se introducen durante la preparación “externa” del eluyente; el carbonato producido por sorción del gas CO₂ del aire y presente en el eluyente de hidróxido con frecuencia perturba el procedimiento cromatográfico. Este problema se soluciona mediante el uso de un eluyente de hidróxido altamente puro que se ha de generar en línea;
- 30 - se pueden aumentar la fiabilidad de las bombas y su vida útil puesto que la bomba bombea agua desionizada en lugar de ácidos y bases corrosivos;
- la invención según la patente asegura una mejora esencial en la generación de soluciones de ácidos y bases altamente puros durante un periodo de tiempo mayor para el uso en la CI y la cromatografía líquida, así como para otras aplicaciones.
- 35
- 40

Por otra parte, el dispositivo según la patente presenta una serie de inconvenientes. En primer lugar cabe mencionar la elevada producción de calor en el dispositivo debido a la alta resistencia eléctrica de las soluciones acuosas ricas en gases de electrolisis.

45 Para reducir la producción de calor en el sistema, especialmente durante la generación necesaria de los eluyentes de alta concentración (hasta 0,1 mol/l), se propusieron en la patente varios ejemplos de realización del dispositivo:

- 50 - se usaron dos o varios recipientes como fuente de iones que estaban conectados con la cámara generadora de eluyente a través de dos o varias barreras; la ventaja del uso de dos o varias cámaras reside en que la tensión reinante en el sistema se puede reducir distribuyendo la corriente usada para la generación de KOH entre las diferentes cámaras; de este modo se pueden aplicar tensiones mayores para la generación de bases con una concentración mayor y una producción más uniforme del exceso de calor;
- 55 - en la cámara generadora se usan dos o varios electrodos que, preferentemente, están dispuestos a lo largo de toda la longitud de la cámara en dirección del flujo de agua, por ejemplo próximos al extremo de entrada y al extremo de salida; esto reduce la resistencia eléctrica de la cámara y, por consiguiente, la tensión de trabajo en el sistema;
- 60 - se usan varias barreras en un recipiente. El uso de varias barreras puede reducir la tensión de trabajo del dispositivo. Como consecuencia se puede usar en la cámara una corriente mayor para la generación del eluyente de alta concentración sin producir un exceso de calor.

65 Sin embargo, la aplicación de estos ejemplos de realización para reducir la producción de calor implica una construcción complicada del generador de eluyente. Otro inconveniente importante del prototipo reside en la producción de gas en la cámara generadora de eluyente, que imposibilita la realización de otra separación cromatográfica directa.

ES 2 331 070 T3

En el prototipo patentado se mencionan dos posibilidades para eliminar el efecto perturbador de los gases producidos en la cámara generadora de eluyente.

5 En el primer caso se dispone detrás del detector una delimitación del flujo para aumentar la presión en todo el sistema cromatográfico (generador de eluyente-columnas de separación-detector). A alta presión (por ejemplo a 70 at o más), el gas se disuelve prácticamente por completo en el eluyente y no influye significativamente en el curso del proceso cromatográfico de separación y detección. Este procedimiento requiere un detector con una célula de paso que pueda resistir una alta presión de 70 at o más. En la CI, con supresión de la conductividad del eluyente, el procedimiento antes descrito requiere que también el supresor pueda resistir la presión de 70 at o más. Esto complica
10 bastante la construcción del detector y del supresor y no permite usar sistemas cromatográficos normales.

Otra solución al problema de la producción de gas consiste en colocar detrás del generador de eluyente un dispositivo adicional para el desgaseado de la solución. Pasado el generador de eluyente, la corriente de eluyente, con el gas disuelto, migra a alta presión hacia el capilar polimérico. El gas atraviesa las paredes del capilar. Por la cara exterior
15 del capilar selectivo de gases, que está dispuesto en un tubo protector, fluye el líquido. El gas difundido a través de las paredes del capilar se elimina mediante una corriente de líquido que al mismo tiempo evita la adsorción del dióxido de carbono del ambiente por parte del eluyente.

Según el prototipo, en cualquier caso se debe usar un dispositivo adicional para el desgaseado del eluyente y/o para la eliminación del efecto perturbador del eluyente o aumentar los requisitos respecto a los elementos del canal de medición cromatográfico.

La finalidad de la presente invención es eliminar los inconvenientes descritos. El objetivo propuesto se alcanza previendo en el generador de eluyente electrodiálítico para la CI:

- 25 - un recipiente que sirve de fuente de iones para aniones o cationes,
- una cámara generadora de eluyente para la generación de un ácido o una base, que presenta un extremo de entrada y un extremo de salida,
- 30 - una barrera dispuesta entre el recipiente que sirve de fuente de iones y la cámara generadora de eluyente (ácido o base), que impide la migración de líquido desde la cámara generadora de eluyente hacia el recipiente que sirve de fuente de iones y al revés y, al mismo tiempo, garantiza la transferencia de iones, transfiriéndose únicamente iones con una carga negativa o positiva,
- 35 - una fuente de solución acuosa que está conectada con el extremo de entrada de la cámara generadora de eluyente,
- un primer electrodo dispuesto en el recipiente que sirve de fuente de iones,
- 40 - un segundo electrodo dispuesto en la cámara generadora de eluyente,
- una fuente de alimentación que garantiza la aplicación de una diferencia de potencial para la transferencia de cationes (aniones) a la cámara generadora de la base o del ácido bajo el efecto de un campo eléctrico,
- 45 - un primer electrodo dispuesto en la cámara de eluyente en forma de una membrana de intercambio iónico sobre cuya superficie se ha aplicado una capa conductora de electrones, en el que la membrana de intercambio iónico sirve de pared exterior de la cámara generadora de eluyente y está situada enfrente de la barrera que separa el recipiente que sirve de fuente de iones de la cámara generadora de eluyente, y en el que, además, la capa conductora de electrones está situada en la cara exterior (respecto a la cámara generadora de eluyente) de la membrana de intercambio iónico y el electrodo está configurado en el recipiente que sirve de fuente de cationes o aniones en forma de una capa conductora de electrones situada en la superficie de la barrera que separa el recipiente que sirve de fuente de iones/cationes de la cámara generadora de eluyente, y en el que, además, la capa conductora de electrones está dispuesta en la cara exterior de la barrera (respecto a la cámara generadora de eluyente) y las capas conductoras de electrones son porosas y
50 están realizadas en paladio o platino.
- 55

La invención se explica mediante dibujos que representan esquemáticamente los dispositivos de acuerdo con la invención, el ensamblaje de estos dispositivos y los procesos que transcurren en el dispositivo. Muestran:

- 60 La fig. 1 una representación esquemática de un dispositivo de acuerdo con la invención,
- la fig. 2 los procesos esquemáticos que transcurren en el dispositivo durante la generación del eluyente alcalino,
- 65 la fig. 3 los procesos esquemáticos que transcurren en el dispositivo durante la generación del eluyente ácido,
- la fig. 4 esquemáticamente un ensamblaje posible del dispositivo.

ES 2 331 070 T3

En la fig. 1, una cámara 1 generadora de eluyente, con un extremo de entrada 2 y un extremo de salida 3, está separada de un recipiente 4 que sirve de fuente de iones por una barrera 5 que forma una membrana de intercambio iónico. La barrera 5 es impermeable al flujo de solución y posee la propiedad de dejar pasar únicamente iones de igual carga. Sobre la superficie de la barrera que está orientada hacia el recipiente 4 que sirve de fuente de iones está dispuesto un primer electrodo 6 en forma de una capa porosa conductora de electrones. En la cara opuesta a la barrera 5 la cámara 1 generadora de eluyente está delimitada por un segundo electrodo 7. El segundo electrodo 7 está realizado en forma de una membrana de intercambio iónico 8 con un recubrimiento 9 poroso conductor de electrones, dispuesto sobre una de las caras. La capa porosa conductora de electrones está aplicada sobre la cara exterior (respecto a la cámara generadora de eluyente) de la membrana de intercambio iónico. Los electrodos 6, 7 están conectados a una fuente de alimentación 10.

Las capas conductoras de electrones se aplican sobre la superficie de la membrana de intercambio iónico por deposición química. Como capas conductoras de electrones se usan capas de platino o de paladio. La elección del material está condicionada por la alta resistencia química del platino y del paladio como ánodo o cátodo en las soluciones usadas. Para el recubrimiento poroso conductor de electrones se puede usar, por ejemplo, el siguiente procedimiento. La membrana se remoja en agua durante 1 a 2 horas hasta que se hinche. Después, la membrana recubierta con una capa metálica se pone en contacto con una solución que presenta la siguiente composición:

5 g/l de cloruro de paladio,
100 g/l de hidróxido de amonio,
tiempo de contacto 20 min.

A continuación, la superficie de la membrana se lava con agua y se pone en contacto con una solución de hidrasina calentada a 80°C (100 g/l) durante un minuto. Como resultado se forma sobre la superficie de la membrana una capa de paladio catalítica.

Para el recubrimiento de paladio conductor de electrones la superficie de la membrana, con la capa catalítica aplicada, se pone en contacto con una solución que presenta la siguiente composición:

4 g/l de cloruro de paladio,
300 ml/l de hidróxido de amonio (25%),
12 g/l de Trilon B,
2 g/l de hidrasina.

La temperatura de la solución asciende a 20°C. La hidrasina se añade a la solución inmediatamente antes del uso. El tiempo de contacto de la superficie de la membrana con la solución asciende a entre 2 y 4 horas. Un tiempo de contacto más corto conduce a la formación de una capa conductora de electrones con una alta resistencia eléctrica. Un tiempo de contacto más largo conduce a la formación de una capa de paladio no porosa que obstaculiza la transferencia de iones a través de la membrana.

Para el recubrimiento de platino conductor de electrones la superficie de la membrana, con la capa de paladio catalítica aplicada, se pone en contacto con una solución que presenta la siguiente composición:

40 g/l de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$,
320 g/l de NH_4Cl .

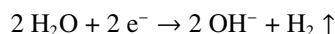
La temperatura de la solución asciende a 50°C. El tiempo de contacto de la superficie de la membrana con la solución asciende a entre 2 y 4 horas. Un tiempo de contacto más corto conduce a la formación de una capa conductora de electrones con una alta resistencia eléctrica. Un tiempo de contacto más largo conduce a la formación de una capa de platino no porosa que obstaculiza la transferencia de iones a través de la membrana.

En la fig. 2 se representan esquemáticamente los procedimientos que transcurren durante la generación del eluyente alcalino en un dispositivo de acuerdo con la invención. El recipiente 4 se llena con una solución concentrada que contiene cationes, debiéndose convertir después los cationes en un componente del eluyente. Cuando se genera la solución de hidróxido de potasio, el recipiente se llena con la solución concentrada de hidróxido de potasio o sal potásica, por ejemplo una solución de fosfato potásico. En el caso de la generación de un eluyente alcalino sirve como barrera entre la cámara generadora y el recipiente la membrana de intercambio catiónico basada en, por ejemplo, polímero de azufre perfluorado, con el electrodo 6 en forma de una capa de paladio o de platino conductora de electrones, que constituye el ánodo. La membrana de intercambio catiónico sólo puede dejar pasar cationes.

ES 2 331 070 T3

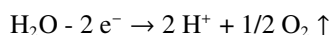
En la cara opuesta a la barrera 5 la cámara 1 generadora de eluyente está separada por el segundo electrodo 7, realizado en forma de membrana de intercambio iónico 8 con la capa 9 porosa conductora de electrones. La capa de paladio o de platino conductora de electrones está aplicada sobre la cara exterior (respecto a la cámara generadora de eluyente) de la membrana de intercambio iónico. En el caso de la generación de un eluyente alcalino se usa como membrana de intercambio iónico 8 una membrana de intercambio aniónico que sólo deja pasar aniones.

A través del extremo de entrada 2 se conduce agua a la cámara 1 generadora de eluyente. Cuando se aplica una tensión eléctrica entre los electrodos, en el segundo electrodo 7 (cátodo) transcurre la siguiente reacción de descomposición del agua que se encuentra en la fase de membrana:



El hidrógeno desprendido se conduce hacia el exterior a través de la capa 9 porosa, ya que la membrana de intercambio iónico 8 es impermeable a gases. Como consecuencia de la reacción, los iones hidróxido se transfieren a través de la membrana de intercambio aniónico a la cámara 1 generadora de eluyente. El agua descompuesta durante la electrolisis en la fase de membrana se repone ajustando el equilibrio cuando la membrana entra en contacto con la solución presente en la cámara 1 generadora de eluyente.

Simultáneamente transcurre en el primer electrodo 6 (ánodo) la siguiente reacción de descomposición del agua:



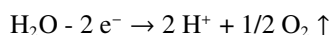
El oxígeno desprendido se conduce hacia el exterior a través de la capa 6 porosa conductora de electrones y la capa de solución presente en el recipiente 4 que sirve de fuente de iones, ya que la membrana de intercambio iónico es impermeable a gases. Los iones hidrógeno pasan a la solución. Puesto que la concentración de los iones potasio en la solución es cuatro a cinco veces mayor que la concentración de los iones hidrógeno formados durante la electrolisis, se transfieren a través de la membrana de intercambio catiónico predominantemente iones potasio a la cámara 1 generadora de eluyente (para mantener la neutralidad eléctrica). La mayor parte de los iones hidrógeno formados sobre el electrodo es transportada por el oxígeno desprendido hacia el interior de la solución mediante un intenso mezclado de la capa situada en el electrodo. En la solución los iones hidrógeno interactúan con los iones hidróxido bajo la formación de agua.

Como resultado se obtiene en la cámara 1 generadora de eluyente una solución de hidróxido de potasio que sale por el extremo de salida 3. La concentración de hidróxido de potasio en el extremo de salida 3 de la cámara 1 generadora de eluyente viene determinada por la velocidad de flujo de la solución y el valor de corriente del dispositivo. La concentración de hidróxido de potasio en el eluyente generado se puede ajustar fácilmente modificando el valor de corriente en el dispositivo. De este modo se genera en el dispositivo un eluyente que no contiene gases disueltos y que no precisa de un desgaseado. El eluyente entra después, a través del extremo de salida 3, en el sistema de cromatografía iónica.

En la fig. 3 se representan esquemáticamente los procesos que transcurren durante la generación del eluyente ácido. El recipiente 4 que sirve de fuente de iones se llena con la solución que contiene aniones concentrados; éstos deben convertirse después en un componente del eluyente. Cuando se genera una solución de ácido nítrico, el recipiente que sirve de fuente de iones se llena con una solución de ácido nítrico a una concentración de 1 a 2 moles/l, por ejemplo con una solución de nitrato potásico. En el caso de la generación de un eluyente ácido sirve como barrera 5 entre la cámara 1 generadora de eluyente y el recipiente 4 que sirve de fuente de iones la membrana de intercambio aniónico, con el primer electrodo 6 realizado en forma de una capa de paladio o de platino porosa conductora de electrones, que constituye el ánodo. La membrana de intercambio aniónico sólo puede dejar pasar aniones.

En la cara opuesta a la barrera 5 la cámara 1 generadora de eluyente está separada por el segundo electrodo 7, realizado en forma de membrana de intercambio iónico 8 con la capa 9 porosa conductora de electrones. La capa de paladio o de platino conductora de electrones está aplicada sobre la cara exterior (respecto a la cámara generadora de eluyente) de la membrana de intercambio iónico. En el caso de la generación de un eluyente ácido se usa como membrana de intercambio iónico 8 una membrana de intercambio catiónico que sólo deja pasar cationes.

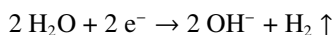
A través del extremo de entrada 2 se conduce agua a la cámara 1 generadora de eluyente. Cuando se aplica una tensión eléctrica, en el segundo electrodo 7 (ánodo) transcurre la siguiente reacción de descomposición del agua que se encuentra en la fase de membrana:



El oxígeno desprendido se conduce hacia el exterior a través de la capa 9 porosa, ya que la membrana de intercambio iónico 8 es impermeable a gases. Los iones hidrógeno formados como consecuencia de la reacción se transfieren a través de la membrana de intercambio catiónico a la cámara 1 generadora de eluyente. El agua descompuesta durante la electrolisis en la fase de membrana se repone ajustando el equilibrio cuando la membrana entra en contacto con la solución presente en la cámara 1 generadora de eluyente.

ES 2 331 070 T3

Simultáneamente transcurre en el primer electrodo 6 (cátodo) la siguiente reacción de descomposición del agua:



5

El oxígeno desprendido se conduce hacia el exterior a través de la capa 9 porosa, ya que la membrana de intercambio iónico 8 es impermeable a gases. Los iones hidróxido pasan a la solución. Puesto que la concentración de los iones nitrato en la solución es cuatro a cinco veces mayor que la concentración de los iones hidróxido que se han de formar, se transfieren a través de la membrana de intercambio aniónico predominantemente iones nitrato a la cámara 1 generadora de eluyente (para mantener la neutralidad eléctrica). Como resultado se forma en la cámara 1 generadora de eluyente una solución de ácido nítrico que sale por el extremo de salida 3. La concentración de ácido nítrico en el extremo de salida 3 de la cámara 1 generadora de eluyente viene determinada por la velocidad de flujo de la solución y el valor de corriente del dispositivo. La concentración de ácido nítrico en el eluyente generado se puede ajustar fácilmente modificando el valor de corriente en el dispositivo. De este modo se genera en el dispositivo un eluyente que no contiene gases disueltos y que no precisa de un desgaseado. El eluyente entra después, a través del extremo de salida 3, en el sistema de cromatografía iónica.

10

La fig. 4 representa esquemáticamente un ensamblaje posible del dispositivo. La carcasa 11 de la cámara 1 generadora de eluyente se realiza en forma de un cilindro en un material inerte no conductor eléctrico. En las superficies laterales están dispuestos el extremo de entrada 2 y el extremo de salida 3 para la solución. En el segmento superior de la carcasa está dispuesta la barrera 5 en forma de disco cuyo diámetro es mayor que el diámetro interior de la carcasa. La barrera 5 constituye una membrana de intercambio iónico, con la capa conductora de electrones dispuesta como primer electrodo 6 sobre su superficie. Sobre la parte inferior de la barrera 5 está colocado un anillo 12 como segundo electrodo 7, sobre el cual está fijada una rejilla 13 como membrana de intercambio iónico 8. El anillo 12 y la rejilla 13 constan de un metal inerte frente a las soluciones usadas para la diálisis, por ejemplo de acero inoxidable, níquel (en caso de solicitud del cátodo) o titanio (en caso de solicitud del ánodo). El anillo con la rejilla funciona como alimentación de corriente para la superficie de la membrana conductora de electrones y asegura una elevada resistencia de la membrana a la rotura a presiones elevadas en la cámara generadora de eluyente.

20

En el segmento inferior de la carcasa está dispuesto, enfrente de la barrera 5, el segundo electrodo 7 en forma de disco cuyo diámetro es mayor que el diámetro interior de la carcasa. El segundo electrodo 7 constituye una membrana de intercambio iónico 8, con la capa 9 conductora de electrones dispuesta sobre su superficie. Sobre el segundo electrodo 7 se coloca un anillo 14 sobre el cual está fijada una rejilla 15. El anillo 14 y la rejilla 15 constan de un metal inerte frente a las soluciones usadas para la diálisis, por ejemplo de acero inoxidable, níquel (en caso de solicitud del cátodo) o titanio (en caso de solicitud del ánodo). El anillo 14 con la rejilla 15 funciona como alimentación de corriente para la superficie de la membrana conductora de electrones y asegura una elevada resistencia de la membrana a la rotura a presiones elevadas en la cámara 1 generadora de eluyente.

30

35

La carcasa de la cámara, junto con las membranas y los anillos con rejillas, se dispone herméticamente en un dispositivo normalizado mediante bridas metálicas 16 y 17 que se aprietan con pernos 18 y tuercas 19. Las bridas están hechas de un metal inerte frente a las soluciones usadas en la diálisis, por ejemplo de acero inoxidable, níquel (en caso de solicitud del cátodo) o titanio (en caso de solicitud del ánodo). Los pernos 18 están elaborados de material no conductor. En las bridas 16, 17 están fijados unos conductos de suministro de corriente 21 para la alimentación de corriente al dispositivo. En la brida superior 16 está dispuesto, por ejemplo mediante uniones roscadas, el recipiente 4 que sirve de fuente de iones, con un orificio 20 para la evacuación de los gases generados durante la electrolysis.

40

45

A diferencia del prototipo, el uso de una barrera 5 con una capa conductora de electrones dispuesta sobre su superficie permite instalar un anillo metálico con rejilla que garantiza una alta resistencia de la membrana a la rotura a presiones elevadas en la cámara 1 generadora de eluyente. En el dispositivo prototípico la resistencia de la membrana a la rotura a presiones elevadas se garantiza mediante un diámetro menor de la barrera (0,4 a 0,5 cm) y un grosor mayor (3 a 5 mm) de la barrera. Estos dos factores producen un aumento de la tensión en el sistema (a la corriente predeterminada) y, en consecuencia, un aumento de la producción de calor en el dispositivo. En el dispositivo de acuerdo con la invención es posible usar una barrera 5 con un diámetro de 1,0 a 3,0 cm y un grosor de 0,5 a 1,0 mm. En este caso, la resistencia eléctrica de la barrera 5 aumenta entre treinta y cien veces en las mismas condiciones.

50

55

Otra fuente de calor adicional en el dispositivo prototípico es la resistencia eléctrica de la capa de solución dispuesta entre la barrera 5 y el primer electrodo 6 en el recipiente 4 que sirve de fuente de iones o en la capa de resina de intercambio iónico con la que está relleno el recipiente 4 que sirve de fuente de iones. El dispositivo de acuerdo con la invención carece de esta fuente de calor (el primer electrodo 6 se dispone en la superficie de la barrera).

60

En el dispositivo de acuerdo con la invención no se produce gas en la cámara 1 generadora de eluyente y, en consecuencia, no se requieren dispositivos adicionales que anulen la influencia negativa de los gases en el proceso de separación y detección cromatográficas.

65

ES 2 331 070 T3

Fuentes de información usadas

1. W. S. **Gurskij**, L. A. **Godon**, S. W. **Timofejew**, Erzeugung von Hydroxid-Elutionsmitteln zur ionenchromatografischen Anionenbestimmung, "Sch. Werkslabor", volumen 63, n° 12, pág. 11, 1997

5

2. Patente de EE.UU. 545204

3. Patente de EE.UU. 6225129

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Generador de eluyente electrodiálítico para la cromatografía iónica, que presenta lo siguiente:

- 5
- un recipiente (4) que sirve de fuente de iones,
 - una cámara (1) generadora de eluyente para la generación de eluyentes, que presenta un extremo de entrada (2) y un extremo de salida (3),
 - 10 - una barrera (5) dispuesta entre el recipiente (4) que sirve de fuente de iones y la cámara (1) generadora de eluyente, en el que esta barrera (5) impide la migración del líquido desde la cámara (1) generadora de eluyente hacia el recipiente (4) que sirve de fuente de iones y al revés, garantiza al mismo tiempo la transferencia de iones y está realizada en forma de una membrana de intercambio iónico,
 - 15 - una fuente de solución acuosa que está conectada con el extremo de entrada (2) de la cámara (1) generadora de eluyente,
 - un primer electrodo (6) dispuesto en el recipiente (4) que sirve de fuente de iones,
 - 20 - un segundo electrodo (7) dispuesto en la cámara (1) generadora de eluyente enfrente del primer electrodo (6),
 - una fuente de alimentación (10) que garantiza la aplicación de una tensión entre los electrodos (6, 7) para la transferencia de iones a la cámara (1) generadora de eluyente bajo el efecto de un campo eléctrico,
 - 25

caracterizado porque el segundo electrodo (7) está configurado igualmente en forma de membrana de intercambio iónico (8) con una capa conductora de electrones sobre su superficie, en el que la membrana de intercambio iónico (8) sirve de cara exterior de la cámara (1) generadora de eluyente y la capa conductora está aplicada, respecto a la cámara (1) generadora de eluyente, en la cara exterior de la membrana de intercambio iónico (8) y, respecto a la barrera (5), en la cara opuesta.

30

2. Generador de eluyente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el primer electrodo (6) dispuesto en el recipiente (4) que sirve de fuente de iones está configurado en forma de una capa conductora de electrones aplicada sobre la superficie de la barrera (5) que separa el recipiente (4) que sirve de fuente de iones de la cámara (1) generadora de eluyente, en el que la capa conductora de electrones está aplicada, respecto a la cámara (1) generadora de eluyente, en la cara exterior de la superficie de la barrera (5).

35

3. Generador de eluyente según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque las capas conductoras de electrones constan de paladio o de platino.

40

4. Generador de eluyente según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque las capas conductoras de electrones están configuradas de forma porosa.

5. Generador de eluyente según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque sobre las capas conductoras de electrones está colocada una rejilla metálica (13, 15) que en el caso de sollicitación del cátodo es de acero inoxidable y en el caso de sollicitación del ánodo, de titanio.

45

50

55

60

65

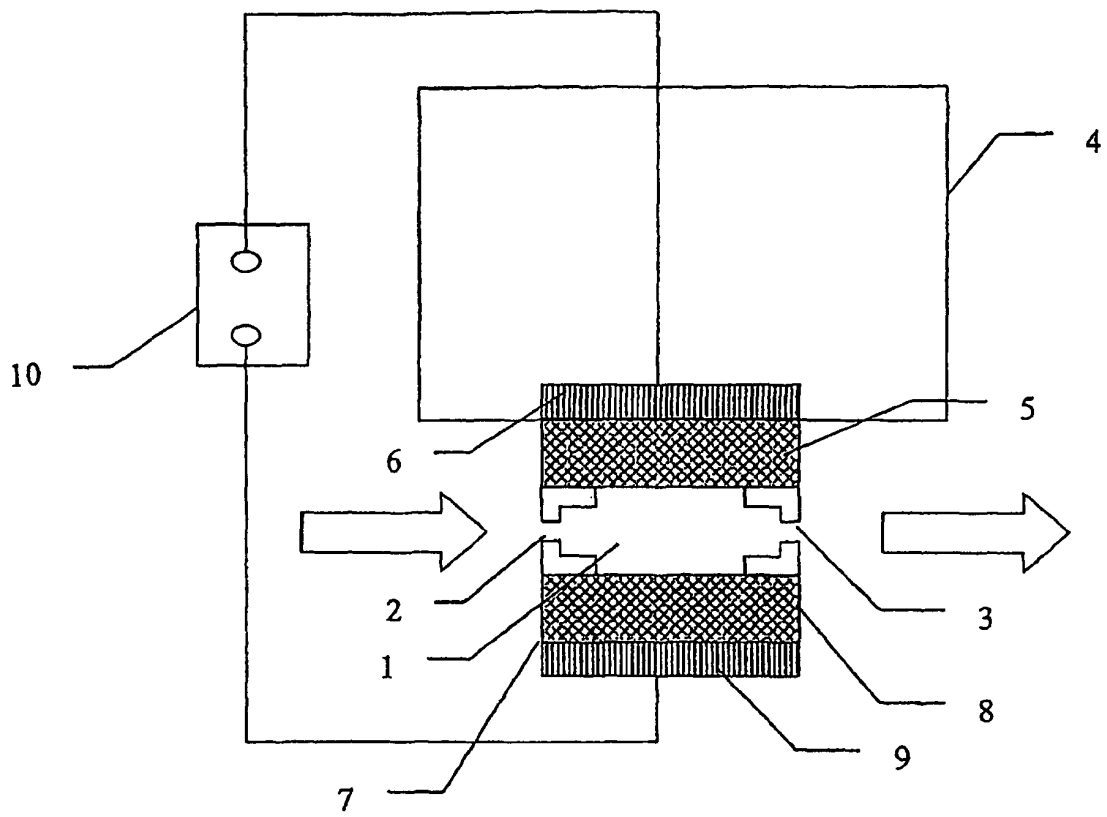


Fig. 1

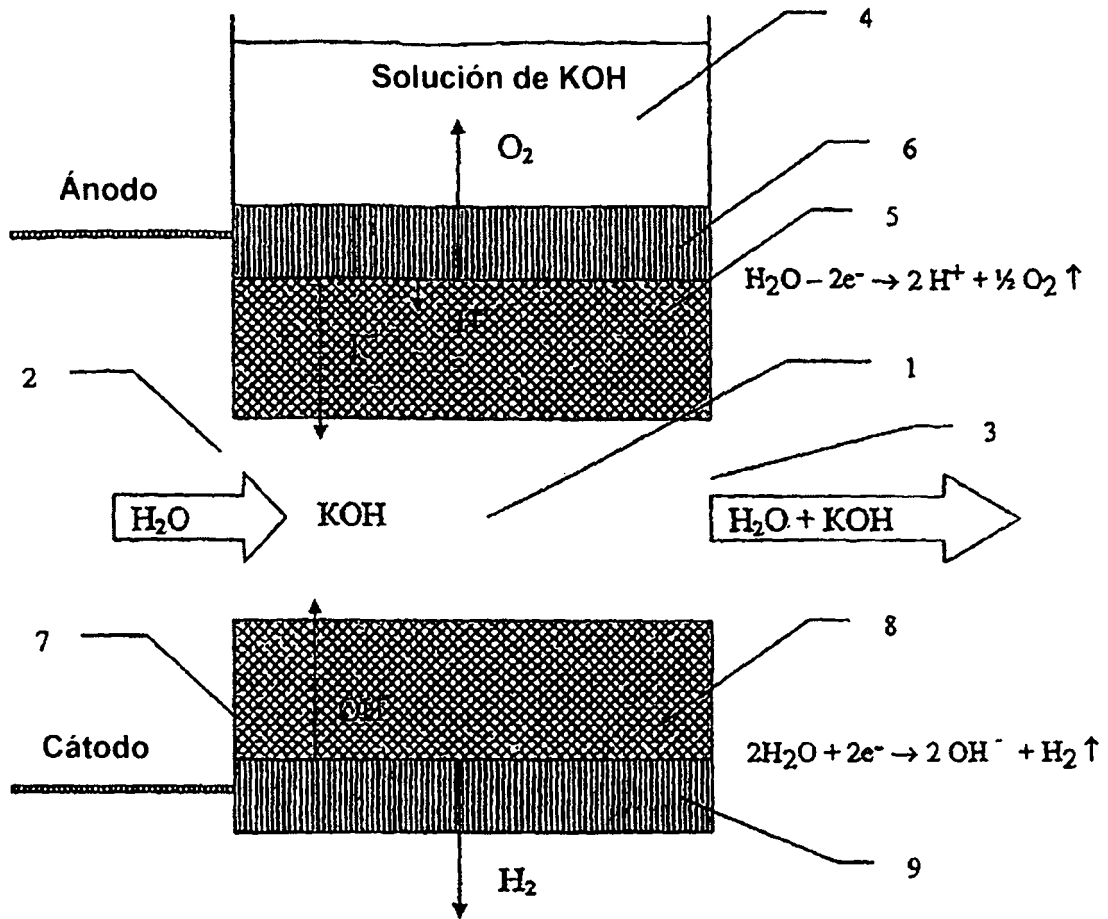
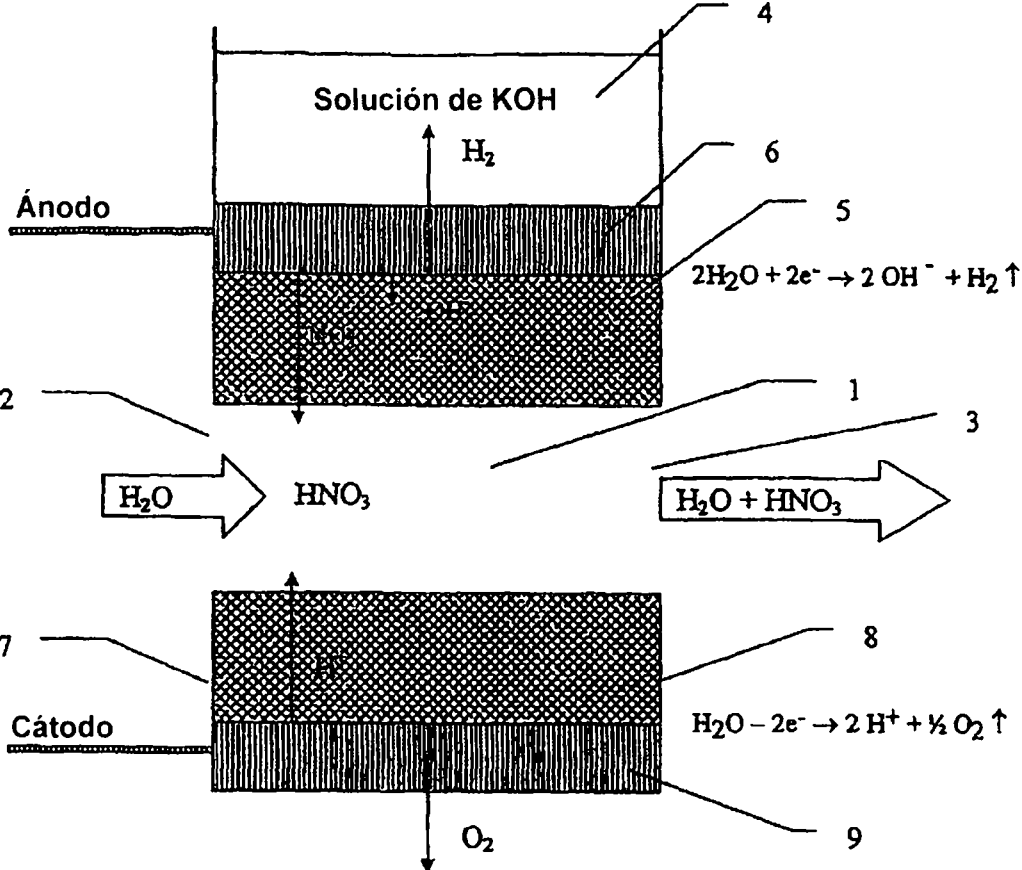


Fig. 2



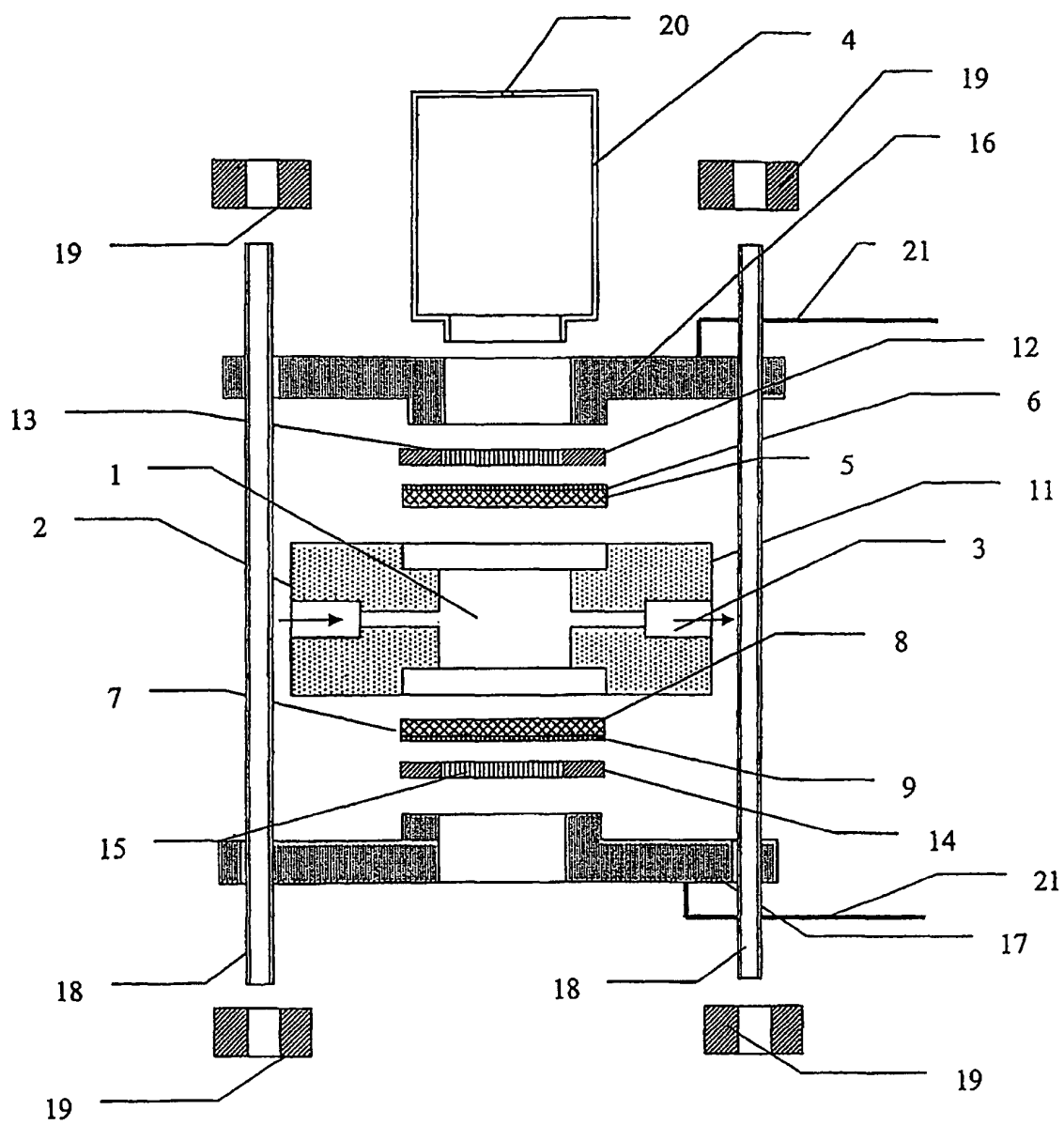


Fig. 4