

PATENTE DE INVENCION

B 2859.3.



3 AGO

356873

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Perfeccionamientos en la construcción de dispositivos de medida de la densidad óptica".

*Solicitante* COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, residente en: 29, rue de la Fédération, PARIS 15<sup>e</sup>, Francia.

El presente invento se refiere a un espectro fotómetro del tipo de compensación.

Un espectrofotómetro es un aparato que permite, por un procedimiento óptico, medir la concentración, en una solución, de un cuerpo determinado: se dispone la

5.



solución que ha de dosificarse en la trayectoria de un haz luminoso sensiblemente monocromático, cuyo largo de onda corresponde con preferencia a un máximo de absorción de este cuerpo, y se mide la densidad óptica de un espesor determinado de solución, dando cuenta esta magnitud de la absorción por la solución del haz luminoso.

5. En el espectrofotómetro de compensación se efectúa una comparación entre las intensidades luminosas obtenidas tras el paso de un mismo haz luminoso monocromático, respectivamente en la solución que ha de dosificarse y a través de un cuerpo absorbente del cual se hace variar el grado de absorción. Por ejemplo, en el caso del espectrofotómetro de compensación por cuña óptica, el espesor de cuña atravesado por el haz es variable bajo el efecto de un mando manual; el operador maniobra el dispositivo de mando de la cuña a fin de realizar la igualdad de las intensidades luminosas anteriormente definidas, anulando la señal de error visualizada sobre la pantalla de un aparato de medida; el dispositivo de mando está graduado en densidad óptica.

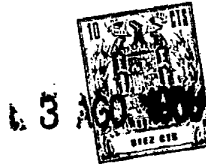
10. Este aparato es resistente y rinde numerosos servicios, pero su manipulación es lenta y delicada. Si se pretende automatizar la medida utilizando servomecanismos clásicos, se recurre a señales de mando variables en amplitud de forma analógica; estos servomecanismos están sujetos a fenómenos de "bombeo" en torno a la posición de equilibrio; por otra parte, no puede registrarse la posición de la cuña óptica y su desplazamiento con respecto a una posición inicial a partir de estas señales de mando. Por último, estos mecanismos son delicados.

15. 20. 25. 30.



dos y no ofrecen una confianza suficiente cuando se desea efectuar espectrofotometría sobre soluciones radiactivas, es decir, detrás de las pantallas de protección ó en guanteras.

5. El presente invento se refiere a un espectrofotómetro de compensación que permite paliar estos inconvenientes. En este aparato se efectúan las medidas de densidad óptica automáticamente y se obtienen en forma digital, lo cual las hace fácilmente manipulables en una calculadora. Este aparato, de gran seguridad, permite seguir fácilmente curvas de análisis volumétrico, y realizar medidas automáticas de dosificación, incluso en el caso en que se trate de una dosis de soluciones de sales complejas.
- 10.
15. El presente invento tiene por objeto un espectrofotómetro de compensación, es decir, en el cual se compara la densidad óptica de una solución susceptible de análisis con la de un cuerpo absorbente atravesado por un haz luminoso de análisis, y cuya densidad óptica puede hacerse variar continuamente gracias a un mando mecánico; este espectrofotómetro se caracteriza esencialmente por el hecho de que comprende un primer oscilador, accionado por la señal de error en función de la diferencia de las densidades ópticas de la solución y del cuerpo absorbente,
- 20.
25. y apto para producir impulsos calibrados con una frecuencia proporcional a esta tensión de error, un motor paso a paso que recibe impulsos calibrados y que regula la variación de densidad óptica del cuerpo absorbente y un primer dispositivo de cómputo que recibe igualmente dichos impulsos calibrados y registra la medida de la intensidad óptica
- 30.



ca de la solución.

Dicho cuerpo absorbente está preferentemente constituido por una cuña óptica de espesor variable móvil en rotación en torno a un eje.

5. Con preferencia dicho primer oscilador engendra, en una u otra de sus salidas, según el sentido de la corriente, impulsos calibrados cuya frecuencia de repetición es proporcional a la intensidad de corriente, al menos en tanto no se ha alcanzado la saturación del oscilador.

10.

La relación de desmultiplicación entre el árbol del motor paso-a-paso y el árbol de mando de densidad óptica del cuerpo absorbente se determina preferentemente de modo que cada rotación elemental ó "paso" del motor correspondiera a una variación determinada de densidad.

15.

El presente invento se refiere igualmente a un conjunto de titrimetría al cual se aplica el espectrofotómetro anteriormente definido y que permite seguir en función de la cantidad de un reactivo introducido progresivamente en la solución que ha de dosificarse, y que contiene eventualmente un indicador coloreado, la densidad óptica de esta solución; este conjunto de valorimetría se caracteriza esencialmente por el hecho de que comprende,

20.

además del espectrofotómetro previamente definido, un segundo oscilador que emite impulsos calibrados de frecuencia fija, un segundo motor paso a paso que recibe los impulsos calibrados procedentes del segundo oscilador, una bureta con mando mecánico apta para introducir en la solución que ha de dosificarse, a continuación de cada uno de

25.

30.

los "pasos" del motor paso-a-paso, un volumen determinado



de reactivo, y un segundo dispositivo de cómputo que recibe los impulsos procedentes del segundo oscilador.

5. Según una forma de realización de este conjunto, satisfactoria en el caso de virajes nítidos, dicho segundo oscilador es susceptible de ser bloqueado cuando el primer dispositivo de cómputo registra un número predeterminado.

10. En esta forma de realización del invento, utilizada en el caso de virajes poco nítidos, cuando se trata de dosificar soluciones de sales complejas, dicho conjunto de fotovolorimetría comprende igualmente un univibrador que recibe los impulsos procedentes del primer oscilador, una fase integradora que suministra una corriente media que representa la derivada primera de la variación de densidad óptica y un derivador que recibe esta  
15. última señal y cuyos impulsos de salida son aptos para bloquear dicho segundo oscilador.

Dicha bureta de mando mecánico comprende un órgano mecánico que permite pulsar el volumen determinado  
20. de reactivo. Este órgano mecánico puede ser un pistón, una membrana ó cualquier otro sistema equivalente.

Refiriéndonos a los planos anexos, describiremos a continuación un ejemplo de aplicación de un espectrofotómetro según el invento, así como dos ejemplos de  
25. realización de un conjunto de fotovolorimetría en el que encuentra aplicación el espectrofotómetro. Estos ejemplos se facilitan a título explicativo y no limitativo. Los dispositivos de realización que se describirán a propósito de estos ejemplos deberán ser considerados como  
30. parte del invento, debiendo quedar bien entendido que



pueden utilizarse también cualesquiera dispositivos equi-  
valentes sin salir del marco del mismo.

Sólo se han representado en las figuras los  
elementos necesarios para la comprensión del invento, por  
5. tando los elementos correspondientes de estas figuras  
idénticos números de referencia.

La fig. 1, es el esquema de principio de un  
espectrofotómetro según el invento.

Las figs. 2 y 3, son relativas a dos conjuntos  
10. de fotovalorimetría.

En la figura 1, se ha representado esquemáticamente un espectrofotómetro de compensación por cuña óptica provisto de los perfeccionamientos según el invento. Comprende una fuente luminosa 1 que emite un haz 2 de luz policromática; este haz pasa por un monocromatizador 3 y vuelve a salir en forma de un haz monocromático 4 para atacar el conmutador óptico 5. Este conmutador canaliza durante la mitad del tiempo el haz<sup>4</sup> en la dirección 4' y durante la otra mitad en la dirección 4". El haz  
15. 4' pasa al recipiente 6 lleno de solución que se trata de analizar; el haz 4" pasa a través de la cuña óptica 7. Ambos son enviados a continuación hacia la célula foto-  
20. eléctrica 8 que los recibe por tanto cada uno durante la mitad del tiempo. Se observará que los haces luminosos han sido representados por trazos discontinuos.  
25.

La señal eléctrica alimentada por la célula fotoeléctrica 8 es enviada a un comparador 9 que recibe igualmente una señal de sincronización del conmutador óptico 5. El comparador 9 produce por dos salidas, por in-  
30. termedio de un amplificador diferencial 10, sobre las en



simétricas de un doble oscilador 11 conectado a su vez al conmutador electrónico 12 del motor paso a paso 13 acoplado mecánicamente a la cuña óptica 7. Un contador-descontador 14 va acoplado igualmente a las salidas del

5. doble oscilador 11.

En la figura 2, un oscilador de frecuencia fija 15 puesto en marcha por intermedio de una entrada de mando 16, actúa sobre el conmutador 17 de un motor paso a paso 18. El oscilador 15 va conectado igualmente al

10. computador 14 del espectrofotómetro de la figura 1 del cual recibe impulsos de bloqueo y su salida va unida a un computador 19. El motor paso a paso 18 va acoplado mecánicamente a una bureta mecanizada esquematizada en 20.

En la figura 3, la salida del oscilador 11 de la figura 1, va unida a la entrada de vibrador 21, a su vez conectado a una fase integradora 22. Esta fase comunica con un derivador 23 que vierte su producción sobre la entrada de bloqueo del oscilador 15 de la figura 2.

15.

El funcionamiento del espectrofotómetro según el invento se desprende del esquema de principio de la figura 1. Los haces 4' y 4'' que han sufrido las debilitaciones debidas a los pasos por la solución 6 y por la cuña óptica 7 respectivamente, alcanzan la célula fotoeléctrica 8, cada uno durante 50% del tiempo. La señal de salida de la célula 8 adquiere por tanto sucesivamente

20. niveles diferentes: es una señal periódica rectangular cuya amplitud es función de la diferencia entre las densidades ópticas y constituye la señal de error que el servomecanismo del espectrofotómetro está llamado a anular.

25. 30.

El comparador 9, cuyo funcionamiento será explica-



3 AGO. 1964

do más adelante, permite obtener una corriente media que circula entre sus dos bornes de salida en un sentido ó en otro según el signo de la señal de error; esta corriente es amplificada por el amplificador 10 y viene a alimentar el oscilador 11 que engendra en una de sus salidas ó en la otra, según el sentido de la corriente, impulsos calibrados como ya se ha explicado.

El oscilador comprende dos vías asociadas ó paralelas. Cada una de ellas está constituida por un generador de impulsos de transistor de una sola unión en el cual el circuito de resistencia-capacidad de uso corriente en un oscilador de relajación, es reemplazado por un montaje transistor capacitado. El motor paso a paso 13, que efectúa una rotación de un ángulo elemental ó "paso", a la recepción de cada uno de estos impulsos, reacciona por tanto de manera que hace variar el espesor de cuña 7 atravesada por el haz 4" hasta que la densidad óptica de este espesor de cuña sea igual a la de la solución. En este momento la cuña se detiene y su posición puede determinarse por el cómputo en el computador 14 de los impulsos de mando del motor paso a paso 13, y por ende de los impulsos procedentes de 11.

A continuación se explica el funcionamiento del comparador de niveles 9: el conmutador óptico 5 es solidario de un pequeño alternador que suministra una señal sensiblemente sinusoidal. La alternativa positiva que corresponde por ejemplo al haz 4' regula la apertura de una puerta que dirige hacia una primera salida una señal de salida de un primer nivel en corriente que caracteriza la densidad óptica de la solución; la alternativa negativa



que corresponde al haz 4" regula la apertura de una segunda puerta que dirige hacia una segunda salida (con inversión de signo) una señal de un segundo nivel en corriente, que caracteriza la densidad óptica de la cuña. La corriente que circula entre estas dos salidas es integrada y el valor medio define en magnitud y en signo la señal de error.

El espectrofotómetro de compensación según el invento permite pues esencialmente efectuar medidas digitales de densidad óptica. Basta tener entre el motor paso a paso 13 y el eje de mando de la cuña fotométrica 7 una relación de desmultiplicación tal que cada paso del motor equivalga a un valor determinado de densidad óptica, el valor 0,001 por ejemplo. Los pasos del motor son tallados sobre los módulos de cómputo electrónico ó electro-mecánico 14 de donde pueden ser transmitidos a continuación a una máquina de calcular impresora. En este caso pueden registrarse simplemente ó servir para el cálculo del resultado final que se hará automáticamente con ayuda de un programador.

La ausencia de bombeo del motor paso a paso permite utilizar módulos de cómputo simple y no de cómputo-descuento..

Una medida de densidad óptica se desarrolla en este caso por ejemplo, según el esquema siguiente:

- 1) Paso de la solución de referencia al recipiente 6.
- 2) Puesta a cero de los módulos de cómputo.
- 3) Paso de la muestra que ha de medirse al recipiente 6.



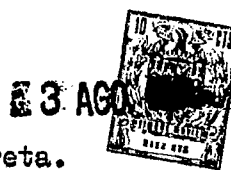
4) Lectura y/o impresión del resultado.

- Cuando se desea una cadencia de medida elevada, es preferible utilizar un módulo de cómputo-descuento, estando limitado el ritmo ó cadencia únicamente por la rapidez de inscripción del dispositivo de impresión. Es bien evidente que, sacando partido de las ventajas del motor paso a paso, puede efectuarse un registro analítico en forma de gráfica transmitiendo la posición de la cuña fotométrica bien sea por cable por ejemplo a un registrador mecánico, ó bien, con ayuda de un potenciómetro solidario del eje de mando de la cuña, a un registrador potenciométrico ó galvanométrico. Este género de montaje se adapta particularmente a la dosificación complejométrica.
- 5.
- 10.
15. La señal análogica de medida puede también accionar un dispositivo de utilización: basta registrar el valor de densidad óptica deseada; las diferencias con respecto a este valor de consigna accionan gracias a un servomecanismo, por ejemplo de motor paso a paso, la llegada de reactivos que permiten mantener constante un valor pH ó la concentración de un cuerpo en la solución.
- 20.
- Por otra parte, la señal numérica de medida de densidad óptica puede utilizarse para poner en funcionamiento un sistema de alarma para un valor particular de densidad óptica.
- 25.
- De este modo se puede, en el caso de una solución susceptible de dosificación en circulación continua, efectuando medidas de ritmo regular, integrar la cantidad del elemento dosificado durante un tiempo determinado, con rendimiento constante.
- 30.



- Con referencia a las figuras 2 y 3, se describe a continuación la aplicación del espectrofotómetro según el invento a la ejecución de dosificaciones fotométricas. Se trata esencialmente de seguir en función de la cantidad de un reactivo introducido en la solución examinada al espectrofotómetro, las variaciones de densidad óptica de ésta y determinar un punto de equivalencia. En la solución se ha vertido previamente una cantidad suficiente de un indicador coloreado cuya variación de coloración permite definir este punto de equivalencia.
- 5.
- 10.

- La ejecución de dosificaciones fotométricas necesita el registro simultáneo de la densidad óptica y del volumen de reactivo introducido en la solución. Es preciso por tanto añadir al espectrofotómetro anteriormente descrito medios aptos para registrar este volumen. Se utiliza a tal efecto una bureta de accionamiento mecánico, es decir, en la cual el líquido, en lugar de deslizarse por gravedad, es impulsado por un órgano mecánico, que libera una cantidad del mismo determinada a cada solici-  
ción del dispositivo de mando. Este órgano mecánico es con preferencia un pistón; puede también ser una membrana, ó cualquier otro órgano equivalente. Como indica la figura 2, la bureta de mando mecánico 20 es accionada, por ejemplo, con ayuda de un dispositivo tornillo-tuerca ó cremallera, por los "pasos" del motor paso a paso 18; en el aparato realizado se ha calculado la desmultiplicación de manera que, a cada paso del motor, la bureta de pistón 20 entregue una diezmilésima de la capacidad respectiva, ó sea 0,001 ml para una bureta de 10 ml. El computador 19 mide el número de impulsos de mando y por ende el volu-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



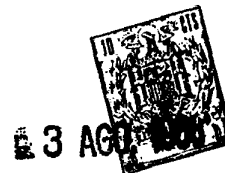
men de reactivo introducido por la bureta.

Para proseguir la dosificación, es preciso realizar un registro simultáneo del reactivo y de la densidad óptica.

5. Esto puede obtenerse gráficamente en un registrador convencional de dos vías; el registro analógico de la densidad óptica se obtiene por uno de los medios previamente citados; el registro del volumen se obtiene gracias a un potenciómetro montado sobre la bureta. Se puede también accionar la banda de un registrador por un motor paso a paso regulado por el mismo oscilador que el de la bureta, y cuyo desarrollo es por tanto proporcional al volumen de reactivo introducido; se utiliza en este caso un registro analógico de la densidad óptica ó se acciona el estilete móvil del registrador por un motor paso a paso regulado por los mismo impulsos de mando que el motor paso a paso 13.

15. En ciertos casos, es más interesante efectuar un registro numérico del volumen. No pudiendo hacerse éste más que para un solo valor, es preciso detener automáticamente la dosificación en el punto equivalente, efectuándose la lectura a continuación.

20. Cuando en el curso de una dosificación se produce una variación notable de densidad óptica, se puede, sin menoscabar la precisión, interrumpir la introducción de reactivo para una densidad óptica predeterminada. Esto es lo que se realiza en el dispositivo de la figura 2; cuando el número registrado por el computador 14 del espectrofotómetro alcanza un valor determinado de antemano, el oscilador 15 es bloqueado y el computador 19 regis-
- 25.
- 30.

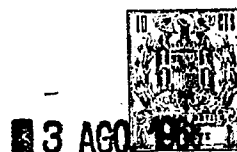


tra la cantidad de reactivo que ha sido necesario introducir para obtener el viraje.

5. Cuando el viraje es poco nítido, y cuando el punto equivalente se confunde con el punto de inflexión de la curva de dosificación, ó es muy próximo al mismo, se utilizará el aparato esquematizado en la figura 3. La salida del oscilador 11 va conectada a un univibrador 21 que produce impulsos en forma de alimentación de aire constante. Se trata de determinar el punto por el cual
10. la variación de densidad óptica pasa por un máximo, es decir, por el cual la frecuencia de repetición de los impulsos de mando del oscilador 11 pasa por un máximo. La corriente media proporcionada por el integrador 22 pasa por un máximo en este punto. Se aplica esta señal al
15. derivador 23 para obtener un impulso bipolar de gran amplitud que se envía a la entrada de bloqueo del oscilador 15 para detener la bureta.

- De este modo se ha detenido la dosificación en las proximidades del punto equivalente y el número registrado en el computador 19 indica la cantidad de reactivo introducido para obtener este punto.
- 20.

- El aparato objeto del invento es utilizable en general cada vez que puede detectarse el cambio de coloración de una solución, se aplica más particularmente a
25. los análisis químicos en particular complexométricos, a los controles continuos y a los mandos automáticos de llegadas de reactivos, en las cadenas de extracción en fábrica.



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 4 de agosto de 1967, nº PV. 116.967, acogiéndose por lo tanto, a los
10. beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PERFECCIONAMIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE DISPOSITIVOS DE MEDIDA DE LA DENSIDAD
15. OPTICA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Perfeccionamientos en la construcción de dispositivos de medida de la densidad óptica, del tipo en el cual se compara la intensidad de un haz que atraviesa el cuerpo que ha de estudiarse con la de un segundo haz
20. que atraviesa un cuerpo absorbente cuya densidad óptica pueda hacerse variar continuamente con ayuda de un mando mecánico, caracterizados porque cada dispositivo comprende un oscilador accionado por una señal de error en función de la diferencia de las densidades ópticas del cuerpo estudiado y del cuerpo absorbente, y que suministra
25. impulsos calibrados a una frecuencia proporcional a la amplitud de esta señal de error; un motor paso a paso accionado por estos impulsos calibrados y que regula la variación de densidad óptica del cuerpo absorbente, así como un dispositivo de cómputo unido al oscilador que re-
- 30.



3 AGO.

gistra el número de impulsos recibidos que mide la densidad óptica.

5. 2.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el cuerpo absorbente posee la forma de una cuña óptica de espesor no uniforme, móvil en torno a un eje.

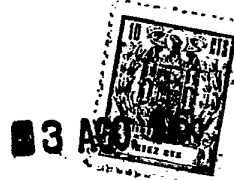
10. 3.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque el oscilador consta de dos vías que comprenden cada una un generador de impulsos de transistores de una sola unión y que utilizan un montaje transistor-capacidad.

15. 4.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque la relación de desmultiplicación entre el árbol del motor paso a paso y el árbol de mando de la intensidad óptica del cuerpo absorbente, está determinada para que cada rotación elemental ó paso del motor corresponda a una variación determinada de densidad óptica.

20. 5.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque comprende un dispositivo de registro y/o de impresión del número registrado por el dispositivo de cómputo.

25. 6.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque cada dispositivo comprende un dispositivo de registro analógico de la posición del cuerpo absorbente.

30. 7.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque cuando éstos dispositivos se adaptan a la fotovalorimetría que permite seguir, en función de la cantidad de un reactivo introducido pro-



- gresivamente en una solución susceptible de ser dosificada que contiene eventualmente un indicador coloreado, la densidad óptica de esta solución, dichos dispositivos comprenden un segundo oscilador que produce impulsos calibrados, una bureta de accionamiento mecánico que permite introducir en la solución que ha de dosificarse, a continuación de cada uno de los "pasos" del segundo motor, un volumen determinado de reactivo y un segundo dispositivo de cómputo unido a dicho segundo oscilador.
- 5.
10. 8.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 7, caracterizados porque el primer dispositivo de cómputo bloquea el segundo oscilador cuando registra un número predeterminado.
15. 9.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 7, caracterizados porque cada dispositivo comprende entre el primer oscilador y el segundo un univibrador, un integrador que produce una corriente que representa la derivada primera de la variación de densidad óptica de la solución, y un derivador que puede bloquear el segundo oscilador.
20. 10.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 7, caracterizados porque la bureta de mando mecánico comprende un órgano que provoca la expulsión de un volumen determinado de reactivo.
25. 11.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 10, caracterizados porque dicho órgano es un pistón.
- 12.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 10, caracterizados porque dicho órgano es una membrana.
30. 13.- Perfeccionamientos, según la reivindicación



ción 7, caracterizados porque se dota a estos dispositivos de un dispositivo de registro y/o de impresión del número de impulsos registrados va asociado al segundo dispositivo de cómputo.

5. 14.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 7, caracterizados porque dicho dispositivo de registro analógico de la posición del cuerpo absorbente comprende una banda de registro accionada por un tercer motor paso a paso regulado por el segundo oscilador.

10. 15.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 7, caracterizados porque cada dispositivo comprende un dispositivo de registro accionado por un cuarto motor paso a paso regulado por los impulsos procedentes del primer oscilador y cuya banda de registro es accionada por

15. dicho tercer motor paso-a-paso.

16.- Perfeccionamientos en la construcción de dispositivos de medida de la densidad de óptica; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

20. Esta memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid,

3 AGO. 1966

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET

D. P. Firmado: F. Hernández Ruiz

