

440727

Int. Cl.² G01N

29 NOV. 1976

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años para España, se solicita a favor de la firma -
ORIGENBERG ANTIENGESSELLSCHAFT, de entidad alemana, residente en -
LOBECK (REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA), Meislinger Allee 83/89, -
por: "PERFECCIONAMIENTOS EN SONDAS PARA LA DETERMINACION Y/O LA ME-
DICION DE ALCOHOL".-

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención corresponde a una sonda llamada también - -
transductor químico-eléctrico para la determinación y/o medida de
alcohol, con una conductividad eléctrica variable de acuerdo con -
la concentración de alcohol, compuesta de un semi-conductor de óxi-
do metálico con electrodos de conexión y de un dispositivo de sa-
lentamiento, y procedimiento de medición correspondiente.-

Los materiales semi-conductores de óxidos metálicos, como
por ejemplo SnO_2 , InO y Fe_2O_3 , absorben gases como el hidrógeno y
el monóxido de carbono, de efecto reductor, modificándose entonces
su conductividad eléctrica. Otro grupo de materiales semi-conducto-
res de óxidos metálicos, como por ejemplo NiO y Cr_2O_3 , modifican su
conductividad eléctrica, en virtud de la absorción de gases oxida-
tes. En todos los casos, la modificación de la conductividad eléc-
trica, constituye una medida de la existencia y concentración del
gas que se pretende determinar.-

POOR
QUALITY

Un elemento detector de gases convencional, influye en la modificación de la conductividad en el sentido de una mayor sensibilidad por medio de un metal complementario al material semi-conductor, adoptándose el oro como metal adicional. Pero el oro puede difundirse durante el calentamiento e influir de manera irreversible en la conductancia del óxido metálico de una manera inconveniente. Por otra parte, el material semi-conductor constituyente del elemento detector de gases, está rodeado de un material poroso, como el amianto, las fibras de vidrio o el cemento. Estos elementos detectores de gas, permiten, sólo de una manera incompleta, una distinción del alcohol y del agua y con ello, una medida del alcohol en presencia del agua. Aparte de ello, las corrientes de medición (10 - 50 μ A) son muy pequeñas, por lo que exigen aparatos de medición sensibles. La medición es sencilla por efecto de la porosidad del elemento sintetizado y por la envoltura complicada en la fabricación (DGS 2 605 497).-

Otro detector de gases conocido, con un elemento que contiene un óxido metálico semi-conductor, y cuya resistencia eléctrica se modifica en caso de absorción de gases o humos, contiene en el elemento óxido silíceo o gel de sílice, con lo que se inhibe la reducción de la superficie absorbente en el sintetizado del elemento, además deben con ello mejorarse la consistencia. Las incorporaciones mencionadas como material estructural complementario, provocan una elevación de la resistencia eléctrica, por lo que el detector de gases solamente proporciona reducidas corrientes de medición (de aproximadamente 50 μ A) que exigen un aparato de medidas sensibles. (DGS 2 662 574).-

Otro aparato localizador de gases, con un elemento semi-conductor de óxido metálico, contiene, por lo menos, otro metal más en su estructura reticular cristalina. Como complemento del óxido metálico, se utiliza hasta el 3% de platino. En otras combinaciones

70

75

se añade óxido de zinc con platino y galio, óxido (II) de hierro con estaño y también litio (III de hierro con talio. La temperatura más conveniente para la absorción de los gases localizados en el semiconductor se consigue por medio de un elemento calentador incorporado. En todas las combinaciones, la desorción del alcohol respecto del agua o del vapor de agua es insuficiente. El elemento calentador incorporado y ello sirve también para el elemento localizador de gas según OOS 2 005 497, no calienta al semiconductor uniformemente. Por ello, no puede obtenerse una reproducibilidad y precisión suficientes del valor de medida (OOS 2 142 796).-

80

85

Todos los elementos detectores de gases conocidos con un elemento semiconductor de óxido metálico, poseen electrodos de metales nobles (Pt - Rh) para la conexión y recogida de la corriente de medida. Estos electrodos se sinterizan conjuntamente en la alabación del elemento de semiconductor. Con los electrodos consolidados de esta manera, no pueden obtenerse contactos seguros. Así se desprende de los diferentes coeficientes de dilatación térmica de los óxidos metálicos y del material de electrodo. El resultado son fisuras capilares y elevadas resistencias de contacto.-

90

La invención está basada en el propósito de aportar una sonda para la determinación y/o medida del alcohol, que se caracteriza además en presencia de vapor de agua, por un breve tiempo de medición, una gran sensibilidad, la exactitud de medida y la reproducibilidad, siendo tan robusto que se preste incluso para su utilización en aparatos medidores manuales y portátiles.-

95

El propósito se resuelve, de acuerdo con la invención, por el hecho de que el semiconductor de óxido metálico alojado en el dispositivo de calentamiento, es de óxido de zinc con una densidad próxima a la del monocristal, y porque el contacto de los electrodos de conexión con el semiconductor de óxido metálico se verifica mediante compresión de su superficie.-

100 Las ventajas obtenidas con la invención consisten, especial-
mente, en que las sondas con una concentración de alcohol aproxima-
damente uniforme, poseen una conductividad superior aproximadamente
un factor 50, en tanto que la sensibilidad al vapor de agua permane-
ce prácticamente constante. Muy ventajosa resulta la dependencia li-
near de la pendiente máxima $I \frac{dI}{dC}$ del valor de medición, respecto
de la concentración de alcohol. Debido a esta circunstancia, el tiem-
po de medida puede ser muy pequeño, sin que por ello deba verse afec-
tada la exactitud.-

105 La fiabilidad de la medición, no garantiza además por los
electrodos de conexión comprimidos. En comparación con los electro-
dos sinterizados, éstos ofrecen la gran ventaja, de que incluso des-
pués de grandes alteraciones de temperatura y con altas temperaturas
de servicio, del orden de las 400°C, conservan un contacto impeda-
110 ble. Los electrodos sinterizados, por el contrario, producen, a tra-
vés de posibles figuras capilares en el material de los semi-conduc-
tores, resistencias de paso complementarias incontrolables para la
medición. Los electrodos de conexión comprimidos, se unen eléctricamente
115 con seguridad al semi-conductor, incluso en presencia de intem-
peras sollicitaciones mecánicas. Satisfacen con ello la comprensible
exigencia que se plantea a un aparato medidor portátil.-

120 La conveniente disposición del semi-conductor metálico en
el dispositivo de calentamiento, le asegura una temperatura uniforme
de gran interés para su utilización, en relación con una gran exacti-
tud de medida.-

Muy eficaz, y por ello conveniente, es en otra versión de
la invención, el empleo de electrodos de carbón. Aseguran un contac-
to uniforme a lo largo de períodos de explotación prolongados sin for-
125 mación de productos de reacción perturbadores. Los electrodos compri-
midos contra los semiconductores de óxido metálico bajo carga de cor-
riente, garantizan, incluso con altas temperaturas de servicio, la máx-

baja resistencia de paso al material de semi-conductores.-

130

Las reivindicaciones de Patentes 4 a 6, describen diversas versiones de los dispositivos de calentamiento, todas las cuales aseguran un calentamiento uniforme del semi-conductor de óxido metálico. - Caben, además otras formas posibles de construcción.-

135

Para el empleo de la sonda del transductor bajo un efecto elevado de vapor de agua, es conveniente mantener al semi-conductor metálico en el dispositivo de calentamiento a una temperatura elevada, de por ejemplo 400°C. En una versión especial, el semi-conductor de óxido metálico es de óxido de zinc con un añadido de plata de hasta el 2,4% sobre el peso del óxido de zinc. El añadido de plata hace a la conductividad para con el alcohol, menos dependiente del vapor de agua y de la radiación luminosa de la incandescencia del dispositivo de calentamiento.-

140

La sonda prevista en la invención, se diferencia, en conjunto, de manera sorprendente, de las versiones conocidas, por una gran exactitud, con un tiempo de medida extremadamente breve y con la posibilidad de ello resultante de una realización más rigurosa de las distintas mediciones. Es robusto y posee una alta seguridad de funcionamiento, incluso después de un tiempo prolongado de servicio.-

145

150

El procedimiento para la obtención del semi-conductor de óxido metálico, se realiza de modo y manera segura reproducibilidad obteniéndose el semi-conductor tras del moldeado de polvo de óxido de zinc, mediante el sinterizado a una temperatura superior a los 750°C, preferentemente del orden de los 1000°C, y cuando se dota de plata el óxido de zinc, de manera que antes del moldeado se mezclan al material de semi-conductor los ingredientes de polvo de óxido de zinc y de compuesto pulverizado de plata, manteniéndose además el semi-conductor, después del moldeado, mediante sinterizado, a una temperatura por encima de los 750°C, preferentemente del orden de

155

160 los 1000°C. Con este procedimiento, se obtiene un cuerpo de semi-
conductor, que posee una densidad próxima a la del monocristal. Es
estable y no frías. Su superficie se configura entonses de tal ma-
nera, que los procesos de adsorción se realizan con gran eficacia.
165 Este efecto tanto a la magnitud de la conductividad como a la ve-
locidad de su variación.-

En el empleo de la sonda de acuerdo con la invención, en
un procedimiento de medición para la medida del alcohol, sirve como
magnitud de medida la elevación temporal de la corriente que con
tensión de aplicación constante pasa a través del semi-conductor de
170 óxido metálico. En virtud de la presente disposición, se abrevia
el tiempo desde la localización del gas a medir, hasta la lectura
del valor de medida, y con ello la determinación de la concentra-
ción de alcohol, de una manera decisiva. Lo mismo puede también de-
cirse del tiempo de regeneración del elemento de semi-conductor. Es-
te se encuentra de nuevo, después de un breve tiempo, listo para el
175 proceso de medida inmediato.-

La invención se describe con más detalles a continuación,
valiéndose de ejemplos. En estos se indican sucesivamente en las
-figura 1 la sonda
180 -figura 2 el semi-conductor de óxido metálico con electrodos de con-
exión, y
-figura 3 el esquema de conexiones de un aparato detector de gases
con la sonda.-

La sonda 1 consiste, como se representa en la figura 1, -
185 consiste, como se representa en la figura 1 del semi-conductor de
óxido metálico 3, dispuesto en el dispositivo de calentamiento 2, -
con sus dos electrodos de conexión 4, 5. El dispositivo de calenta-
miento 2, es una cámara 7 calentada por medio de la batería 6, que
envuelve al semi-conductor de óxido metálico 3. La muestra de gas
190 analizada penetra a través de la abertura de alimentación 9 en el -

195

200

sentido de la flecha 10, en la cavidad 7, envuelve al semi-conductor de óxido metálico 3 y vuelve a abandonar la sonda 1 a través de la abertura de evacuación 11. El semi-conductor de óxido metálico 3, - se construye de óxido de zinc, eventualmente con un añadido de plomo, mediante sinterizado, de tal manera que el material posee una densidad próxima a la del monocristal. Los electrodos de conexión 4, 5, son electrodos de carbón. Se comprimen elásticamente por medio del estribo de tensión 12, contra la superficie del semi-conductor de óxido metálico 3. La batería 6 calienta el dispositivo de calentamiento 2, hasta la temperatura de servicio de aproximadamente 400 a 500°C.-

205

La figura 2 presenta otra realización posible de la compresión de los electrodos de conexión 4, 5, bajo fuerza de muelle. Aquí se ejerce la fuerza de muelle por medio de los resortes opresores 14, 15 que se sirven del estribo de retención 16 de contrafuerte.

210

215

La figura 3 presenta, en reproducción esquemática, un procedimiento de medida para la medición del alcohol, en vapor de agua con la sonda 1. La sonda une con el electrodo de conexión 4, mediante un polo de la batería 17, y el electrodo de conexión 5 con interposición de la resistencia 18, con el otro polo de la batería. Paralelamente a la resistencia 18, se acoplan en la conexión al condensador 19 y el instrumento de medida 20, con su resistencia interior. El circuito paralelo forma con el condensador 19 y la resistencia 18, un elemento de diferenciación. El instrumento de medida 20 indica la derivación temporal $i \text{ máx.} = \frac{di}{dt}$ de la corriente que pasa a través del semi-conductor de óxido metálico 3. La corriente viene determinada con tensión constante de la batería 17, por la modificación de la conductividad del semi-conductor de óxido metálico 3, con presencia de alcohol en el gas que se mide.-

Debido a la dependencia lineal de la elevación (de la derivación temporal) de la concentración de gas-vapor, basta con una

220 :dida de la elevación que puede ya leerse al cabo de unos segundos,
a ello obedece la brevedad del tiempo de medida.-

REIVINDICACIONES

18.- Perfeccionamientos en sondas para la determinación y/o la medi-
ción de alcohol; con una conductividad eléctrica variable de acuerdo
225 con la concentración del alcohol, compuesta de un semi-conductor de
óxido metálico, con electrodos de conexión, y un dispositivo de ca-
lentamiento, caracterizados, porque el semi-conductor de óxido metá-
lico instalado en el dispositivo de calentamiento, es de óxido de -
sino con una densidad próxima a la del mercaptal, y el contacto -
230 de los electrodos de conexión con el semi-conductor de óxido metálico
se realiza mediante compresión en la superficie de los mismos.-

20.- Perfeccionamientos; caracterizados según reivindicación 18, por
que los electrodos de conexión son electrodos de carbón.-

235 26.- Perfeccionamientos; según reivindicaciones 1 y 2 caracterizados
porque los electrodos de conexión se encuentran comprimidos bajo -
carga de muelle.-

48.- Perfeccionamientos; según reivindicaciones 1 a 3, caracteriza-
dos porque el dispositivo de calentamiento circunda al semi-conduc-
tor de óxido metálico y posee aberturas para la entrada y evasua-
240 ción del medio, objeto de la investigación.-

58.- Perfeccionamientos; según reivindicación 4, caracterizados por
que el dispositivo circundante de calentamiento es una cámara colecta
toda o aislada.

245 68.- Perfeccionamientos; según reivindicación 4, caracterizados por
que el dispositivo circundante de calentamiento es un filamento de
aleación.-

78.- Perfeccionamientos; según reivindicación 1, caracterizados por
que el semi-conductor de óxido metálico es de óxido de sino, con un
añadido de plata de hecho al 2,4% en peso de óxido de sino.-

250 88.- Perfeccionamientos; según reivindicación 1, caracterizados por

que el semi-conductor se obtiene por moldado de polvo de óxido de zinc, mediante sinterizado a una temperatura por encima de 750°C, con preferencia del orden 1000°C.-

255 9.- Perfeccionamientos; según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizados por que antes del moldado del material de semi-conductor, se mezclan los componentes de polvo de óxido de zinc y compuesto pulverizado de plata, construyéndose el semi-conductor por moldado, mediante sinterizado, a una temperatura superior a los 750°C y preferentemente del orden de 1000°C.-

10.- "PERFECCIONAMIENTOS EN SONDAS PARA LA DETERMINACION Y/O LA MEDICION DE ALCOHOL".-

Consta la presente memoria descriptiva de nueve hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara, a las que se les acompañan dos planos para su mejor comprensión.-

Madrid, 31 OCT. 1975

M. V. DE LA TORRE

P.F.

Emilio García Arteaga

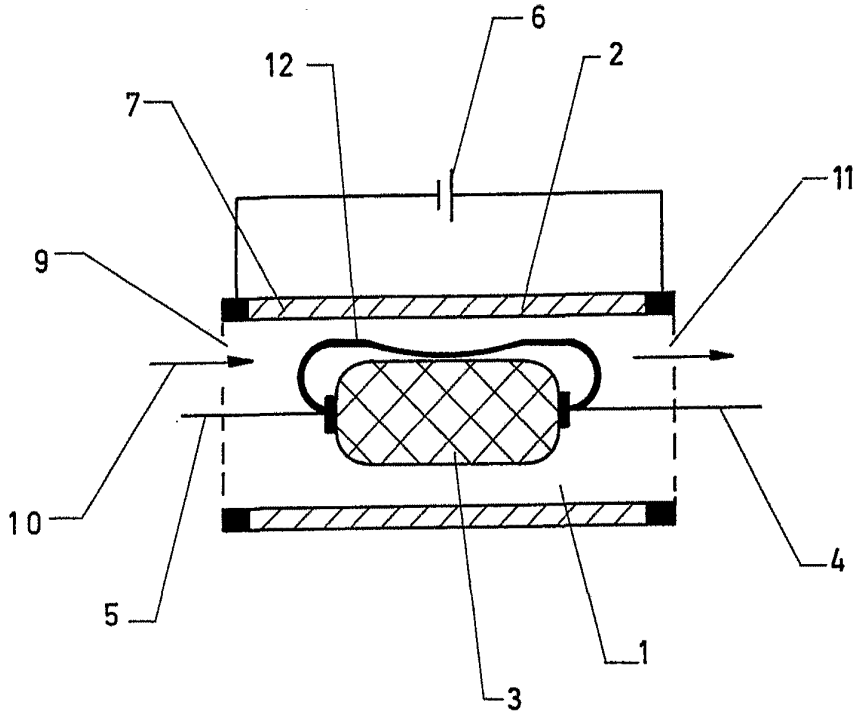


FIG. 1

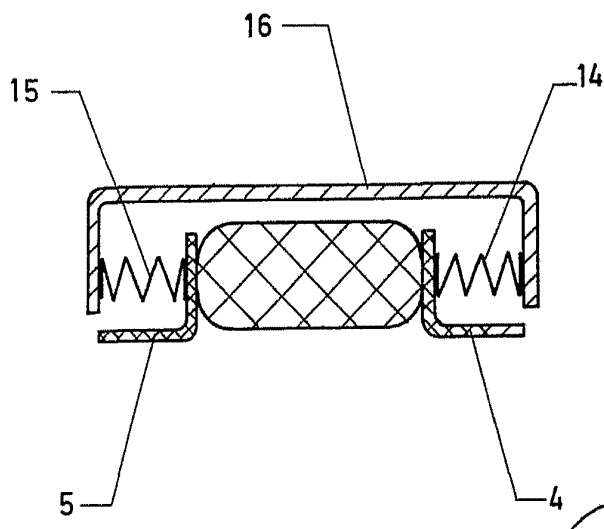
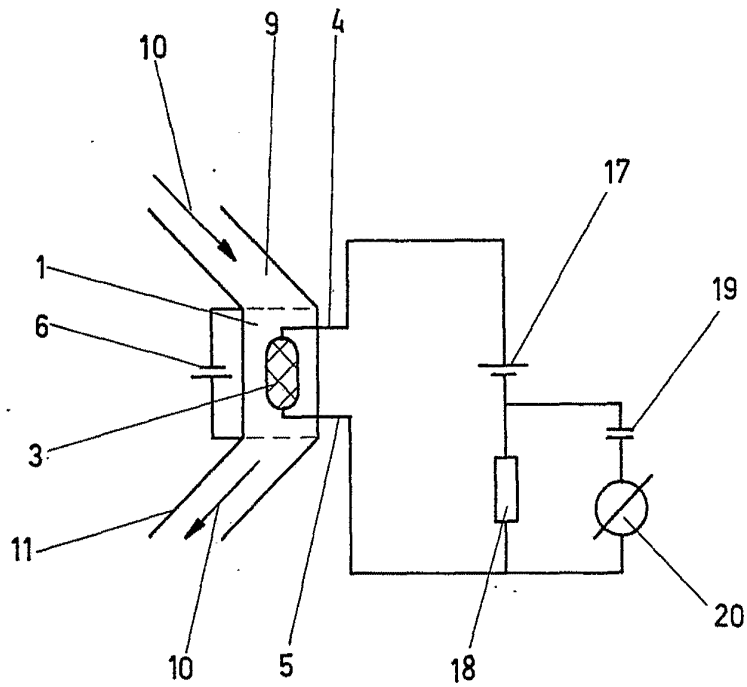


FIG. 2

31 OCT 1975

M. V. DE LA TORRE
P.R.
[Handwritten Signature]
Emilio Garza Artoaga

FIG. 3



ESCALA VARIABLE
MADRID 31 OCT. 1975

M. V. DE LA TORRE

Emilio García Arteaga