(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 073 992**

(21) Número de solicitud: 9300879

(51) Int. Cl.[6]: G01N 33/00

(12) PATENTE DE INVENCION B1

(22) Fecha de presentación: **27.04.93**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.95**

Fecha de concesión: **15.07.97**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.08.97**

(45) Fecha de publicación del folleto de patente: **16.08.97**

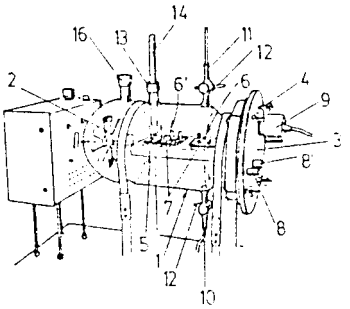
(73) Titular/es: **Universidad de Cádiz**
Ancha, 16
11001 Cádiz, ES

(72) Inventor/es:
García Gómez de Barreda, Daniel y
Muñoz Leyva, Juan Antonio

(74) Agente: **Capitán García, Nuria**

(54) Título: **Cámara de ensayos para sistemas estáticos de detección de gases tóxicos.**

(57) Resumen:
Cámara de ensayos para sistemas estáticos de detección de gases tóxicos.
Está constituida a partir de un recipiente (1), preferentemente de vidrio, cilíndrico, con una de sus bases situada sobre el centro del eje de un agitador (2) y con la otra base abierta y asistida por una tapa (3) de cierre hermético, a cuya cara interna es solidaria una placa soporte (5) sobre la que se instalan dos circuitos osciladores (6) provistos de sendos sensores piezoeléctricos (7) relacionados con una fuente de alimentación y con un frecuencímetro ajenos a la cámara a través de conectores herméticos de entrada y salida (8-8') establecidos en la citada tapa (3), en la que se sitúa también un transductor (9) conectado a la citada fuente de alimentación y un multímetro digital.
El recipiente (1) cuenta además con una boquilla (10) de conexión a una bomba de vacío, y con otra boquilla (11) que permite su conexión opcional a una bala de nitrógeno o a una de aire seco, estando estas boquillas provistas de respectivas válvulas (12), e incorporando finalmente dicho recipiente (1) otras dos boquillas (13) y (15), la primera para acoplamiento estanco de un termómetro (14) y la segunda para inyección de las muestras a analizar o ensayar, estando esta última boquilla (15) provista de un septum o tapón de goma (15) que es pinchado por una jeringa en la maniobra de inyección de las muestras.



ES 2 073 992 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art° 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 – 28036 Madrid

DESCRIPCION

Cámara de ensayos para sistemas estáticos de detección de gases tóxicos

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a una cámara de ensayos, especialmente concebida para ser utilizada en sistemas estáticos de ensayos para detección de gases tóxicos con la colaboración de sensores piezoeléctricos.

Antecedentes de la invención

Un sensor puede definirse como el dispositivo que, mediante uno de los diferentes elementos sensibles a la presión, temperatura, humedad, viscosidad, luz, pH, concentración de gases, etc., detecta variaciones y un transductor se encarga de transformarlas en una señal eléctrica que, por medio de un lector se expresa en amperios o voltios. Dentro de los sensores existe un tipo denominado sensor químico que puede definirse como: "el dispositivo compacto que es capaz de reconocer con fiabilidad la cantidad o cualidad de especies atómicas, moleculares o iónicas". Consta de dos partes, una zona de selectividad química y un transductor de señal.

En particular, un sensor piezoeléctrico es un dispositivo que consta de un elemento sensible: el recubrimiento químico del cristal piezoeléctrico, un transductor de señal: el cristal piezoeléctrico con el oscilador electrónico y un lector de señal: el contador de frecuencia.

Los cristales piezoeléctricos han sido utilizados en una amplia variedad de aplicaciones químicas y de medidas de masa, han sido utilizados para medidas analíticas desde los años sesenta. Varias revisiones bibliográficas sobre su utilización han sido publicadas por Guilbault (Hlavay, J. y Guilbault, G.G., Anal. Chem. 1977, 49, 1890; Guilbault, G.G., Ion Sel. Electrode Rev. 1980, 2, 3); por Alder y McCallum (Hlavay, J. y Guilbault, G.G., Anal. Chem. 1977, 49, 1890) y más recientemente por McCallum (McCallum, J.J. Analyst. 1989, 114, 1173).

Las aplicaciones más antiguas de los sensores piezoeléctricos fueron para obtener simples detectores de masa, donde el material se depositaba en la superficie del dispositivo de modo no selectivo.

En trabajos posteriores (Wohltjen, H. y Dessy, R., Anal. Chem. 1979, 51, 1465; IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Control UFFC-34 1987, 2, 122), los sensores de masa fueron transformados en sensores químicos mediante el desarrollo de recubrimientos superficiales que selectivamente determinan gases de un sistema químico en fase de vapor. Este incremento de sofisticación representa un mayor avance en las posibilidades analíticas de los sensores piezoeléctricos. El uso de sensores piezoeléctricos de masa se extendió primero a fases líquidas por técnicas de inmersión o pulverización que permitían la lectura del sensor. Actualmente se toman en la fase de vapor. El comportamiento y selectividad con que la unión de la superficie está controlada, es el elemento critico en la producción de un sensor químico práctico y permite clasificar los diferentes tipos de sensores químicos actuales según el medio en el que se aplican: de gases o de fase líquida. También podrían ser: según el mecanismo de unión superficial (de masa) y según la fase de la muestra (gas o líquida).

Los sensores de masa se utilizan como detectores de masa depositada en la superficie del cristal o como receptáculos de capa gruesa en sistemas de deposición en vacío. Su uso en este contexto ha sido descrito por Lu (Lu, C.S. y Czandenna, A.W. Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances. Elsevier, Amsterdan 1984) y se describe en una monografía (Behrndt, K., Vacuum Microbalance Techniques. Plenum Press, N. York 1960). También han sido aplicados a la detección y cuantificación de aerosoles y partículas suspendidas. La deposición en la superficie se realiza mediante un adhesivo superficial (Chuan, R.L., J. Aerosol Sci. 1970, 1, 111), por precipitación electrostática (Olin, J. G. y Sem., G.J., Atmos. Environ. 1971, 5, 653) o por impacto inercial (Carpenter, T.E. y Brenchley, D.L., Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1973, 33, 503). La sensibilidad a la variación de masa, por parte de estos dispositivos, parece más que adecuada para estas aplicaciones.

Los sensores de gas funcionan mediante la unión de las moléculas del gas con la superficie del dispositivo por medio de distintos mecanismos, dependiendo de cómo se modifique la superficie.

Si una capa gruesa de líquido se sitúa sobre la superficie, puede tener lugar la absorción del material gaseoso. Alternativamente, sí la superficie está cubierta con una capa molecular delgada o una pequeña monocapa gruesa, el material se unirá a la superficie mediante alguna combinación de interacciones físicas y químicas.

Desde la teoría y práctica de la cromatografía de gases (GLC), ha sido estudiado con gran detalle el fenómeno de la absorción de gas dentro de una capa de líquido sobre una superficie. En esta teoría la termodinámica del proceso de absorción está expresada por el coeficiente de partición que indica las concentraciones relativas de la molécula específica en la fase de gas y de líquido. Es preciso recordar que los coeficientes de partición para componentes similares difieren relativamente poco por lo que las separaciones cromatográficas pueden sólo realizarse a través de múltiples pasos de partición repetidos. Como consecuencia, la absorción proporciona poca selectividad, y por ello ocurrirá igual en la detección por parte de dispositivos cubiertos con masas absorbentes. Las excepciones a esta situación se producirán si la absorción se diseña mediante una interacción física, especialmente fuerte, o mediante interacciones químicas para compuestos específicos. Así, en muchos detectores de gas se han utilizado películas delgadas de una amplia variedad de materiales para unir la masa.

Si una molécula está ligada sólo por débiles fuerzas de Van der Waals, entonces, se dice que se produce la adsorción física en la superficie. En el caso contrario, si la unión de una molécula implica la formación y ruptura de los enlaces químicos, entonces se produce la sorción química. En realidad, la mayoría de las interacciones de unión se encuentran entre estos extremos. La mayoría de autores se refieren a este funcionamiento superficial como sorción. Nieuwenhuizen (Nieuwen-

huizen, M.S. y Barendsz, A. W., Sens. Act. 1987, 11, 45) ha estudiado la gama de interacciones químicas posibles y ha presentado resultados sobre el uso de las ftalocianinas como sorbentes. En su trabajo describe la optimización de la selectividad y reversibilidad de la sorción. Si la energía de unión es alta, como en el caso de la sorción química, la selectividad del proceso de unión superficial será alta y la respuesta del sensor puede estar limitada a uno o pocos componentes. Sin embargo, la alta selectividad, a menudo, empobrece la reversibilidad del proceso de unión. Si el material que dopa la superficie no puede desprenderse, el dispositivo de detección llega a ser un dosímetro y no un sensor. En este caso extremo, desprender las moléculas del dopado de la superficie puede necesitar bastante tiempo o cambios extremos en las condiciones físicas o químicas de la superficie.

Si la poca reversibilidad es un problema para el funcionamiento del sensor, puede incrementarse mediante el cambio de la capa química de la superficie para reducir la energía de interacción pero esta acción reducirá la unión y la selectividad de la detección. La capacidad de unión superficial y la linearidad de la respuesta del sensor, también estará influenciada por la necesidad de generar la superficie.

Debe considerarse la influencia de la capa superficial en el tiempo de respuesta. En un estudio de la sorción de vapores de alcohol por una superficie de ZnO, Martin (Martin, S. J., Schweizer, K. S., Ricco, A. J. y Zipperian, T. E., Proc. 3rd Int. Conf. Solid State Sensors and Actuartors (Transducers 85), Philadelphia, PA 1985, 71) observa un tiempo de respuesta rápido y otro lento que él atribuía a la adsorción superficial y la adsorción volumétrica respectivamente. La respuesta rápida tenla una constante de tiempo menor que 100 s y se debía a la unión de las moléculas en el extremo de la capa de ZnO. Una respuesta más lenta de los alcoholes en valores de constantes de tiempo entre 240 y 750 s se atribuyó a la difusión de las moléculas dentro del substrato de ZnO mediante la adsorción. Se demostró que las moléculas más pequeñas tenían un mayor tiempo de respuesta, lo cual indica que su pequeño tamaño permite su difusión dentro del ZnO o en poros más pequeños. Este funcionamiento es completamente análogo al que se observa en las aplicaciones cromatográficas. Para prevenir los tiempos de respuesta largos, se puede mantener delgada la cubierta de la superficie del sensor y evitar películas de poros pequeños. Dada la analogía cromatográfica, no es sorprendente encontrar un número de sensores de gas basado en el uso de fases GLC estacionarias como capas superficiales. Así, King (King, W. H., Anal. Chem. 1964, 36, 1735; Schulz, W. W. y King, W. H., J. Chromatogr. Sci. 1973, 11, 343) propuso el uso de estos dispositivos recubiertos como detector para un cromatógrafo de gases. Karasek (Karasek, F. W. y Tierney, J. M., J. Chrom. 1974, 89, 31; Karasek, F.W., Guy, P., Hill, H. H. y Tierney, J. M., J. Chrom. 1976, 124, 179) estudió esta aplicación del detector y otros estudiaron las cinéticas de la respuesta usando la teoría de la cromatografía (Janghorbani, M. y Freund, H., Anal. Chem. 1973, 45, 325).

Estrechamente relacionado con lo anterior está el recubrimiento de los dispositivos piezoeléctricos con otros líquidos no volátiles para alcanzar algún grado de selectividad. Como ejemplo podemos citar el empleo de una capa de trietanolamina para absorber y detectar SO_2 utilizando dispositivos de onda volumétrica (Karmarkar, K. H. y Guilbault, G. G., Anal. Chim. Acta 1974, 71, 419) y dispositivos SAW (Bryant, A., Lee, D. L. y Vetelino, J. F., Proc. Ultrasonics Symp. 1981, 171).

Los gases pueden ser absorbidos parcialmente de modo selectivo mediante el uso de dopantes superficiales sólidos. Así, las sales metálicas han sido utilizadas para unir metílaminas a los dispositivos de onda volumétrica (Guilbault, G. G., López-Román, A. y Billedeau, S. M., Anal. Chim. Acta 1972, 58, 421).

Hoy se reconoce que con los sensores piezoeléctricos, puede alcanzarse un grado mucho mayor de selectividad si el proceso de unión del analito se realiza en la superficie de contacto, o entre la superficie y una fase líquida (sensores en fase líquida). Además, también puede conseguirse mayor selectividad mediante el uso de determinadas macromoléculas bioactivas en la superficie. Por ejemplo, la unión entre enzimas y substratos o anticuerpos y antígenos, se sabe que es altamente selectiva.

Sin embargo, hasta 1.979 se creía que la presencia de un líquido en la superficie de un dispositivo piezoeléctrico activo podía atenuar intensamente cualquier onda acústica en la superficie e impedir el funcionamiento como sensor. Pero, en 1.979 Nomura (Nomura, T. y Minemura, A. Nippon Kagaku Kaishi: 1980, 1980, 1261) y Bastiaans (Konash, P.L. y Bastiaans, G. J., Anal. Chem. 1980, 52, 1929) publican, por separado, consideraciones sobre el funcionamiento de sensores de onda volumétrica, con una cara del cristal en contacto con un líquido. Las aplicaciones de los sensores píezoeléctricos, funcionando completamente en presencia de un líquido están incluidas en tres categorías: medidas reológicas, estudios electroquímicos y bioensayos.

Kanazawa (Kanazawa, K. K. y Gordon, J. G., Chim. Acta, 1985, 175, 99) y Bruckenstein (Bruckenstein, S. y Shay, M., Electrochim. Acta, 1985, 30, 1295), trabajando independientemente, desarrollaron la teoría para predecir los desplazamientos de frecuencia resonante de un dispositivo de onda volumétrica en presencia de un líquido y ambos encontraron que las respuestas podían ser utilizadas para medir la densidad y viscosidad del líquido. La implantación del funcionamiento del sensor piezoeléctrico en líquidos está precedida por un cierto número de estudios donde la ventaja del sensor en fase liquida se combina con la operación en fase gaseosa en un procedimiento de dos etapas.

Mieure y Jones (Mieure, J. P. y Jones, J. L., Talanta 1969, 16, 149) demostraban que la masa puede ser selectivamente electrodepositada sobre el electrodo de un dispositivo de onda volumétrica y detectada mediante el funcionamiento del dispositivo al aire.

Más significativamente, en los años 70 se de-

mostraba que los inmunoensayos, que implican una unión altamente selectiva entre anticuerpos y antígenos, podrían ser estudiados utilizando sensores de onda volumétrica (Shons, A., Dorman, F. y Najarian, J., J. Biomed. Mater. Res. 1972, 6, 565; Rice, T. K., Patentes Americanas núms. 4.236.893 y 4.314.821).

Nomura (Nomura, T. y Mimatsu, T., Anal. Chim. Acta 1982, 143, 237; Nomura, R. y Iijima, M., Anal. Chim. Acta 1981, 131, 97) y Bruckenstein (Bruckenstein, S. y Shay, M., J. Electroanal. Chem. 1985, 188, 131; Bruckenstein, S. y Swathirajan, S., Electrochim. Acta 1985, 30, 851), han utilizado dispositivos de onda volumétrica oscilando en la interfase de un líquido para estudios electroquímicos que indican que la detección selectiva puede producirse si el analito es electroactivo puesto que la oxidación o la reducción causarán un cambio en la masa superficial. Sin embargo, la mayor selectividad en la detección se ha conseguido mediante el recubrimiento de las superficies del sensor piezoeléctrico con anticuerpos biológicos. Los sensores eran expuestos a una solución muestra, lavados, secados y funcionaban como osciladores estando controlada la humedad y temperatura. Distintas variaciones del inmunoensayo fueron realizadas en estos estudios y se concluyó que se podía ensayar las subclases de anticuerpos individuales en presencia de otros anticuerpos.

Se han conseguido inmunoensayos con un dispositivo de onda volumétrica en presencia de un liquido (Thompson, M., Arthur, C. L. y Dhaliwal, G. K., Anal. Chem. 1986, 58, 1206). En este estudio, el anticuerpo IgG se inmovilizó en la superficie de dos formas: con una mezcla de poliacrilamida y enlazada covalentemente. En ambas aproximaciones la respuesta del sensor permite detectar concentraciones de IgG de 0,6 a 1,4 mg mL^{-1}. Los cambios en la respuesta del sensor después del tiempo de exposición de la muestra, se atribuían al incremento de la viscosidad de la superficie debido a la formación de un precipitado. Efectos similares fueron observados por Bruckenstein (Bruckenstein, S. y Swathirajan, S., Electrochim. Acta 1985, 30, 851).

Los estudios anteriores sugieren que en fase líquida, pueden observarse dos cambios simultáneos: en la viscosidad del líquido de la superficie o en la unión del material de la superficie, complicándose la respuesta del dispositivo. Esta observación ha tenido un fundamento teórico porque se sabe que la atenuación de la onda acústica debida a las pérdidas de viscosidad, tiene sólo un efecto de segundo orden sobre la velocidad de la onda (Ricco, A. J. y Martin, S. J., Appl. Lett. 1987, 50, 1474).

Un breve perfil de los sensores químicos, aparecido en 1985 y realizado por Snook (Snook, R. D., Lab. Pract., 7 de julio de 1985), describe varios tipos de sensores, como el cristal PZ, la fibra óptica, los electroquímicos y los dispositivos con semiconductores.

Osa y Anzai (Osa, T. y Anzai, J., Kagaku (Kyoto) 1984, 39, 138; Chem. Abstr., 1984, 100, 188141 gr.) publican una revisión sobre sensores basados en enzimas, incluyendo detectores PZ recubiertos con enzimas que contiene once referencias. Más tarde, Karube y Suzuki (Karube, I., y Suzuki, M., Kagaku (Kyoto), 1986, 41, 472) muy brevemente recopilan catorce comunicaciones sobre la utilización de materiales biológicos sobre dispositivos FET, cristales PZ y dispositivos SAW.

Mierzwinski y Witkiewicz (Mierzwinski, A. y Witkiewicz, Z., Uchr. Powietrza, 1984, 18, 73; Chem. Abstr., 1985, 102, 66570s.) han revisado la utilización de dispositivos PZ como detectores de contaminación del aire.

Siroky (Siroky, K., Chem.-Technol. Praze, Fyz. Mater. Mericitech., 1985, p8, 145), en 1.985, examina el estado de los sensores químicos e incorpora el uso de capas finas incluyendo los cristales PZ, los sensores SAW, los sensores resistivos de película de óxido y los sensores capacitivos, así como los sensores basados en diodos y en transistores. Este trabajo contiene noventa y ocho referencias.

Por su parte, Guilbault (Guilbault, G. G., Informe para la Oficina de Investigación del Ejército de los E.E.U.U. Grant No. DAAG29-81K-0094, 1 de enero de 1.985) revisa su trabajo de grupo, con veinticinco referencias como texto introductorio y diecisiete publicaciones conteniendo las actividades del grupo.

Nylander (Nylander, C., J. Phys. E., 1985, 18, 736), también en 1985, revisaba el campo de los sensores químicos y bioquímicos, incluyendo los FETs, los sensores catalíticos de gas, los electroquímicos, ópticos, y dispositivos sensibles a la masa, tales como, los cristales PZ y los dispositivos SAW. Este trabajo tiene noventa y cuatro referencias.

Posteriormente, tanto Hirschf eld (Hirschf eld, T., Chem. Technol., 1986, 16, 118) como Hager et al. (Hager, H. E., Verge, P. D., y Danielson, J. D. S., "Ponencias de la Segunda Reunión Internacional sobre Sensores Químicos". Burdeos, 1986), investigaron y describieron el posible uso de estos sensores para análisis de multicomponentes.

En 1987, Turner et al. (Turner, P. F., Karube, I. y Wilson, G. S., "Biosensores". Dpto. de Publ. Univ. de Oxford, 1987) y Edmonds (Edmonds, T. E., "Sensores Químicos". Blackie, Glasgow, 1987), editaron dos monografías sobre biosensores y sensores químicos, respectivamente. En 1.988 Guilbault y Jordan (Guilbault, G. G. y Jordan, J. M., CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 1988, 19, 1), han publicado un review con ciento veintinueve referencias.

Sin embargo todos estos trabajos se han realizado con sistemas que requieren costosas instalaciones y sólo permiten la obtención de resultados a nivel de laboratorio, ya que están compuestos por diversos equipos y elementos de tamaño relativamente grande, en los que participan línea de gases de flujo continuo, frecuencímetro, cromatógrafo de gases y diversas balas de gases, así como medidores de presión, flujo, temperatura, etc., determinando mediante un frecuencímetro la variación de frecuencia de un cristal piezoeléctrico que está sometido a un flujo continuo de gas o mezcla de gases.

Los propios solicitantes acaban de depositar una patente de invención por un sistema estático de ensayos para detección de gases tóxicos con

cristales piezoeléctricos, que requiere para su puesta en práctica de una cámara de ensayo.

Descripción de la invención

La invención se centra precisamente sobre la cámara de ensayos necesaria para la puesta en práctica del citado sistema estático de ensayos para detección de gases tóxicos con sensores piezoeléctricos.

De forma más concreta, la cámara de ensayos que se preconiza está estructurada a partir de un recipiente, cilíndrico y preferentemente de vidrio, cerrado por una de sus bases en la que se encuentra permanentemente instalado un agitador o ventilador, y abierto por su otra base, donde se sitúa una tapa de cierre hermético que constituye a su vez el elemento de sustentación para un soporte de los circuitos de la cámara de ensayo, que han de quedar situados diametralmente en el seno de la misma.

En esta tapa están establecidos conectores herméticos de entrada y salida de señales a los citados circuitos, así como un transductor o sensor de presión.

El soporte de los circuitos se materializa en una placa que emerge perpendicular y diametralmente de la cara interna de la tapa y en el que se establecen dos circuitos osciladores provistos cada uno de ellos de un cristal o sensor piezoeléctrico, estando estos sensores debidamente conectados a un frecuencímetro exterior a la cámara de ensayos a través de los conectores herméticos anteriormente citados.

La cámara cuenta además con dos salidas laterales provistas de sendas válvulas, una para su acoplamiento a una bomba de vacío y la otra para su acoplamiento opcional a una bala de nitrógeno o de aire seco.

Finalmente y como complemento de la estructura descrita, el citado recipiente cuenta también con una boquilla para acoplamiento de un termómetro y una segunda boquilla, cerrada mediante un septum o tapón de goma, para inyección de muestras con la colaboración de una jeringa.

De acuerdo con esta estructuración las muestras que acceden a la cámara a través de esta última boquilla son repartidas homogéneamente en el seno de dicha cámara mediante el agitador o ventilador e influyen sobre los sensores piezoeléctricos establecidos en la citada cámara, los cuales generan a través de los correspondientes circuitos osciladores, frecuencias que son suministradas al frecuencímetro ajeno a la cámara, conjuntamente con el resto de los parámetros, para realizar el oportuno análisis de los mismos.

Descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, se acompaña a la presente memoria descriptiva, como parte integrante de la misma, una hoja única de planos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado esquemáticamente y en perspectiva una cámara de ensayos para sistemas estáticos de detección de gases tóxicos realizada de acuerdo con el objeto de la presente invención.

Realización preferente de la invención

A la vista de esta figura puede observarse cómo la cámara de ensayos que se preconiza está constituida a partir de un recipiente (1), de capacidad o volumetría apropiada, cilíndrico, preferentemente de vidrio, con una de sus bases cerrada y situada sobre el centro del eje de un agitador o ventilador (2), encargado, de homogeneizar la mezcla de gases existentes en el interior de dicha cámara (1), mientras que la otra base del recipiente está abierta y se cierra con la colaboración de una tapa (3), fijable con la colaboración de los enganches (4) representados en la figura o por cualquier otro medio apropiado, tapa (3) que establece un cierre perfectamente hermético para la citada cámara y a cuya cara interna se fija rígidamente un soporte (5) para la circuitería que participa en la cámara de ensayos y que se materializa en dos circuitos osciladores (6-6'), cada uno de los cuales cuenta con un cristal o sensor piezoeléctrico (7), estando estos circuitos osciladores conectados a un frecuencímetro ajeno a la propia cámara de ensayos, a través de conectores herméticos (8-8') de entrada y salida, que relacionan los circuitos osciladores con el citado frecuencímetro y con la correspondiente fuente de alimentación.

En esta tapa (3), preferentemente de acero inoxidable, se establece también un transductor o sensor de presión (9) asociado a su vez a la citada fuente de alimentación y a un multímetro digital.

El recipiente (1) cuenta con dos entradas (10) y (11) provistas de sendas válvulas (12), la primera que permite el acoplamiento de la cámara de ensayos a una bomba de vacío, y la segunda que a su vez permite el acoplamiento opcional de dicha cámara a una bala de nitrógeno o una bala de aire seco, en función de las necesidades especificas de cada caso.

Finalmente el recipiente (1) cuenta con una boquilla (13) en la que es implantable un termómetro (14) y con una segunda boquilla (15), asistida por un septum o tapón de goma (16), prevista para la inyección de las muestras, concretamente con la colaboración de una jeringa.

Los dos cristales piezoeléctricos (7) montados sobre circuitos osciladores (6) independientes, permiten trabajar simultáneamente a dichos cristales piezoeléctricos con recubrimientos distintos, de manera que uno de ellos actúe como sensor patrón y el otro como sensor de ensayo. Los osciladores serán preferentemente del tipo colpitts modificado, al que se ha sustituido la típica red de realimentación a base de dos condensadores por un circuito transistorizado que amplifica la señal. El diseño se ha hecho para que el oscilador resuene en serie ya que la base del transistor bipolar tiene una impedancia de entrada muy baja y hace muy difícil diseñar un OX cuando se utilizan cristales del modo de resolvencia en paralelo.

Tal como anteriormente se ha dicho, las muestras se introducen en la cámara de ensayo por inyección, mediante jeringuillas de distintas capacidades, pudiendo dichas nuestras ser líquidas o sólidas. Cuando son líquidas es necesario previamente realizar el vacío en la cámara, para su vaporización, por lo que será necesario la apertura de la válvula (10) que comunica con la bomba de vacío, homogeneizándose seguidamente la mezcla

mediante el agitador (2), que en este caso actúa más bien como un ventilador.

En el caso de tener que trabajar con muestras sólidas, dentro del recipiente (1), justo debajo del inyector (15), se dispone una cazoleta de vidrio en la que se coloca la muestra correspondiente. Mediante inyección, por cualquier método conocido, de algún reactivo o con cualquier otro tipo de tratamiento, puede lograrse la formación de gases a partir de estas muestras, que van a ser tratados como en el caso anterior.

El termómetro (14) con un rango de medida comprendido entre -20°C y 50°C, permite efectuar un control adecuado de la temperatura, lo que resulta de extremada importancia, ya que dicha temperatura tiene una gran incidencia sobre la frecuencia del cristal, por lo que es necesario establecer su control de modo que la estabilidad en la frecuencia de oscilación del cristal piezoeléctrico utilizado será la máxima posible.

Para mantener la temperatura adecuada puede emplearse una cinta calefactora que, colocada alrededor del recipiente (1), permite alcanzar en el seno del mismo la temperatura deseada. También puede utilizarse para calefactar la cámara un serpentín de agua asociado a un recipiente dotado de resistencias calefactoras y de un sistema de refrigeración, utilizable selectivamente en cada momento en función de que sea necesaria una elevación o un descenso de la temperatura.

El transductor (9), capacitado para trabajar tanto en alto vacío como en sobrepresiones de hasta dos atmósferas, permite determinar en cada momento la presión en el interior del recipiente (1). Preferentemente se utilizará un transductor del tipo de galga extensiométrica conectada a un semiconductor que amplifica el voltaje de salida del transductor. La salida de 5V es capaz de indicar variaciones de presión en el rango de 0 a 1,72 bares y traduce las lecturas de la gama de 1 a 6 voltios, utilizándose un multímetro digital para conocer el cada momento en valor de la tensión.

No se considera necesario hacer más extensa esta descripción para que cualquier experto en la materia comprenda el alcance de la invención y las ventajas que de la misma se derivan.

Los materiales, forma, tamaño y disposición de los elementos serán susceptibles de variación siempre y cuando ello no suponga una alteración en la esencialidad del invento.

Los términos en que se ha redactado esta memoria deberán ser tomados siempre en sentido amplio y no limitativo.

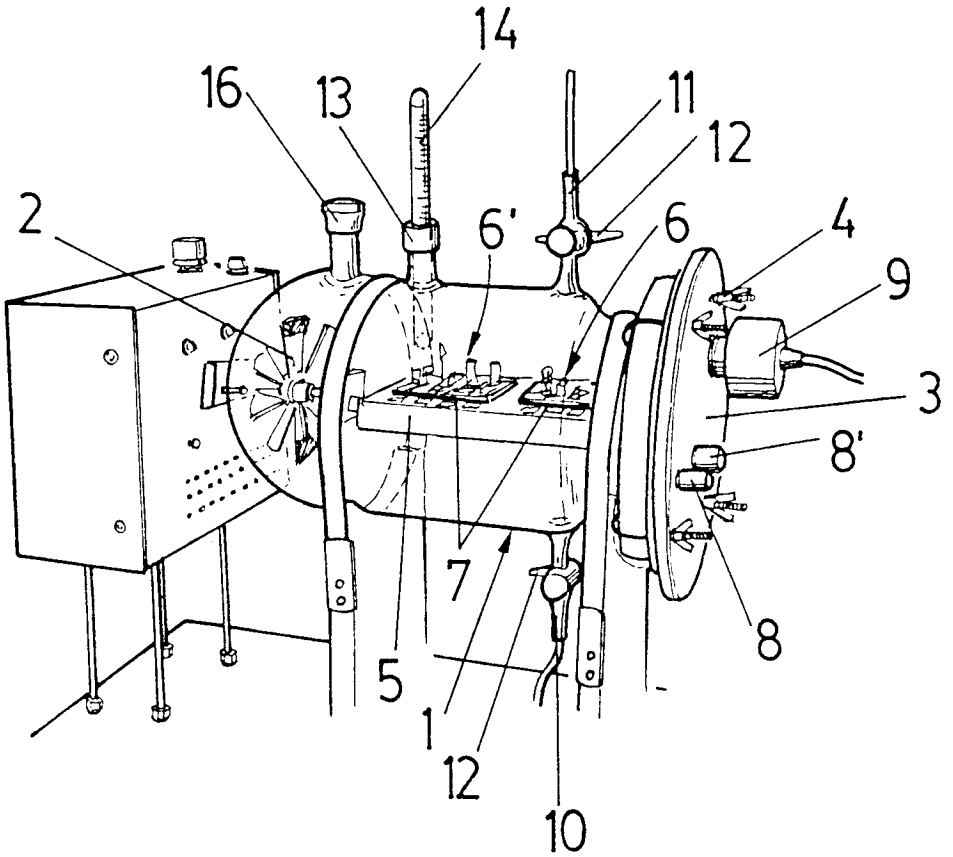
REIVINDICACIONES

1. Cámara de ensayos para sistemas estáticos de detección de gases tóxicos, esencialmente **caracterizada** por estar constituida a partir de un recipiente (1), cilíndrico, preferentemente de vidrio, de capacidad apropiada, abierto por una de sus bases a través de la que recibe a una tapa (3) dotada de medios de cierre hermético, mientras que su base cerrada se sitúa sobre el centro del eje de un agitador (2) para homogeneización de los gases existentes en el interior del citado recipiente (1), habiéndose previsto que a la citada tapa (3), perpendicular y diametralmente a la cara interna de la misma, sea solidario un soporte (5) sobre el que se montan dos circuitos osciladores (6-6'), provistos de sendos cristales o sensores piezoeléctricos (7), relacionados con una fuente de alimentación y un frecuencímetro ajenos a la cámara de ensayos a través de sendos conectores herméticos (8-8') convenientemente establecidos en la tapa (3), en la que se establece a su vez un transductor o sensor de presión (9) conectable también a dicha fuente de alimentación y un multímetro digital, con la particularidad además de que dicho recipiente (1) cuenta con dos boquillas o salidas laterales (10-11), provistas de sendas válvulas (12), una de las cuales permite conectar la cámara de ensayo a una bomba de vacío y la otra a una bala de nitrógeno o a una bala de aire seco, completándose estructuralmente la cámara con una boquilla (13) en la que se acopla herméticamente un termómetro (14), y con una boquilla (15) para inyección de muestras, cerrada mediante un septum o tapón de goma a través del que se introducen las muestras por inyección, con la colaboración de una jeringa de capacidad apropiada.

2. Cámara de ensayos para sistemas estáticos de detección de gases tóxicos, según reivindicación 1ª, **caracterizada** porque los sensores piezoeléctricos (7) montados sobre los respectivos circuitos osciladores (6) están provistos de recubrimientos distintos, de manera que uno de dichos sensores actúa como patrón y el otro como elemento de ensayo, mientras que los circuitos osciladores son idénticos, preferentemente de tipo colpitts modificado, al que se ha sustituido la típica red de realimentación a base de condensadores por un circuito transistorizado que amplifica la señal.

3. Cámara de ensayos para sistemas estáticos de detección de gases tóxicos, según reivindicación 1ª, **caracterizada** porque cuando la muestra a analizar es líquida, ésta accede directamente al recipiente (7) a través del septum (16) de la boquilla (15), previa aplicación a dicho recipiente (7) del vacío a través de la válvula (12) para provocar su automática vaporización y su homogeneización con la colaboración del agitador (2), mientras que cuando la muestra es sólida, ésta se deposita sobre una cazoleta de vidrio establecida debajo de la boquilla inyectora (14) y sobre la que se inyecta a su vez un reactivo o cualquier otro producto de tratamiento que provoque la formación de gases a partir de las muestras sólidas, gases sobre los que se centra realmente el análisis.

4. Cámara de ensayos para sistemas estáticos de detección de gases tóxicos, según reivindicación 1ª, **caracterizada** porque el termómetro (14) está capacitado para trabajar en un rango comprendido entre -20°C y 50°C, contando la cámara con medios de calefacción y refrigeración de cualquier tipo convencional, para mantener el nivel de temperatura adecuado, mientras que el transductor o sensor de presión (9) está a su vez capacitado para trabajar en alto vacío y en sobrepresiones de hasta dos atmósferas.


14
16
13
11
12
2
6'
6
4
9
3
8'
7
8
5
1
12
10

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 073 992

(21) N.° solicitud: 9300879

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **27.04.93**

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl.**[6]**:** B01J 19/20, 19/26, G01N 27/416

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US-3841835-A (KENICHI KISHIMOTO et al.) 15.10.84 * Columna 1, líneas 39-47 *	1,3
A	ES-8204852-A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPIJ B.V.) 01.05.82 * Reivindicaciones 1,4,9 *	1,4
A	EP-409398-A (DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION) 23.01.91 * Columna 4, líneas 16-52 *	1
A	ES-8706473-A (SOCIÉTÉ DES PRODUITS NESTLÉ, S.A.) 16.09.87 * Páginas 9,10 *	1
A	BASE DE DATOS PAJ en EPOQUE. Japanese Patent Information Organisation (Tokio, JP) JP-58200606-A (MATSURA SIYUUJI) 22.11.83 * Resumen; figura *	2
A	BASE DE DATOS PAJ en EPOQUE. Japanese Patent Information Organisation (Tokio, JP) JP-59063370-A (MATSUSHITA SEIKO KK) 14.04.84 * Resumen; figura *	2

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 n°:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
20.12.96	S. Fernández Díez-Picazo	1/1