

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 235 556**

② Número de solicitud: 200101592

⑤ Int. Cl.

G01N 29/024 (2006.01)

G01H 5/00 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **06.07.2001**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2005**

Fecha de la concesión: **17.05.2006**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.2006**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.06.2006

⑦ Titular/es: **Universidad Complutense de Madrid
Rectorado-Avenida de Séneca, 2
28040 Madrid, ES
Universidad Politécnica de Madrid**

⑦ Inventor/es: **Junquera González, Elena;
Ruiz González, Mariano;
López Gregorio, Sergio y
Aicart Sospedra, Emilio**

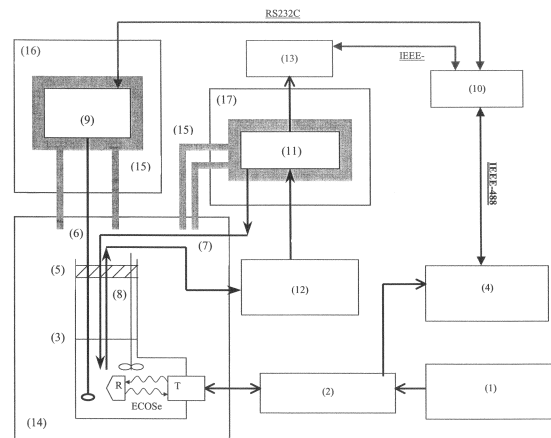
⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Procedimiento y aparato para la medida continua, simultánea y automática de la velocidad del sonido y la densidad en líquidos y disoluciones.**

⑤ Resumen:

Procedimiento y aparato para la medida continua, simultánea y automática de la velocidad del sonido y la densidad en líquidos y disoluciones.

La técnica automática para la medida continua de la velocidad del sonido y la densidad en líquidos y disoluciones consiste en un conjunto de instrumentos (Figura 1) que, convenientemente acoplados y comunicados vía interfaces IEEE-488 bus y RS232C, permiten la digitalización de las señales ultrasónicas emitidas por un transductor y la computarización de las medidas de velocidad del sonido y de la densidad. Con este procedimiento, las citadas propiedades son obtenidas con gran precisión, como un promedio estadístico de un gran número de medidas para cada muestra, y en un amplio rango de concentraciones, todo ello utilizando tan solo 9 mL de sustancia. Todo el proceso de medidas está controlado automáticamente por un ordenador personal, mediante un software desarrollado también en esta invención para los equipos utilizados, pero de sencilla adaptación a otros equipos digitales.



ES 2 235 556 B1

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y aparato para la medida continua, simultánea y automática de la velocidad del sonido y la densidad en líquidos y disoluciones.

Objeto de la invención

La invención se refiere a una técnica altamente precisa y un método, para la determinación continua, simultánea y automática de la velocidad del sonido y la densidad en líquidos y disoluciones. Los instrumentos electrónicos del sistema están totalmente controlados por un ordenador, a través de interfases IEEE-488 bus y RS232C mediante un programa desarrollado en esta invención. Así, para cada concentración de la disolución y de una forma totalmente automática se obtiene la velocidad del sonido como un promedio sobre 150 medidas del tiempo entre dos ecos consecutivos de una señal digitalizada con 250000 puntos, y la densidad como un promedio sobre 90000 medidas del período de oscilación de un tubo vibrante.

Estado de la técnica

La estructura altamente ordenada de enlaces de hidrógeno característica del agua puede verse alterada por la presencia de moléculas de solutos que interaccionan entre sí y con las moléculas de disolvente. Las propiedades termodinámicas, en particular la compresibilidad isoentrópica, los números de hidratación, y sus derivadas, tales como las propiedades molares aparentes, resultan herramientas muy adecuadas para analizar tales interacciones, tanto en disoluciones fónicas como no fónicas [F. J. Millero, en *Chem. Rev.* 71, 147 (1971); D. P. Kharakoz, en *J. Phys. Chem.* 95, 5634 (1991)]. El desarrollo en las últimas décadas de técnicas experimentales de alta precisión ha permitido obtener estas propiedades con un alto grado de fiabilidad. La compresibilidad isoentrópica κ_s , dada por la expresión:

$$\kappa_s = 1/du^2 \quad (1)$$

se obtiene normalmente a partir de la determinación independiente de la densidad d , y la velocidad del sonido u , de la disolución. Se pueden encontrar en la bibliografía diversos métodos para determinar números de hidratación, i.e. a partir de movilidades iónicas, entropías, propiedades molares aparentes a dilución infinita, medidas ultrasónicas, etc. Estas últimas permiten determinar los números de hidratación primarios n_h , a través de la expresión:

$$n_h = \frac{n_w}{n_s} \left(1 - \frac{\kappa_s}{\kappa_{s,0}}\right) \quad (2)$$

donde $\kappa_{s,0}$ es la compresibilidad isoentrópica del agua, y n_w , y n_s son el número de moles de agua y soluto, respectivamente. Los volúmenes molares aparentes V_ϕ , y compresibilidades molares aparentes $K_{s,\phi}$, se calculan normalmente a partir de las relaciones siguientes:

$$V_\phi = \frac{M_2}{d} - \frac{1000(d - d_0)}{m d d_0} \quad (3)$$

$$K_{s,\phi} = V_\phi \kappa_s + \frac{1000(\kappa_s - \kappa_{s,0})}{m d_0} \quad (4)$$

donde M_2 es la masa molar del soluto y m es la molalidad de la disolución. Como puede observarse, las Ecuaciones 1-4 implican la medida experimental de la velocidad del sonido y la densidad de las disoluciones. Las densidades se miden normalmente con un densímetro de flujo de tubo vibrante [O. Kratky, H. Leopold y H. Stabinger, en *Angew. Phys.* 27, 273 (1969); P. Picker, E. Tremblay y C. Jolicoeur, en *J. Solution Chem.* 3, 377 (1974)] siendo necesario preparar unos 5-10 mL de disolución para determinar la densidad de cada concentración. La velocidad del sonido, por otra parte, se mide bien a partir del método de "sing-around" [R. Garnsey, R. Mahoney y C. W. Mader, en *J. Chem. Phys.* 52, 2073 (1964)] o a partir de métodos de solapamiento pulso-eco (P.E.O.) [E. P. Papadakis, en *J. Acoust. Soc. Am.* 42, 1045 (1967); D. Kiyohara, C. J. Halpin y G. C. Benson, en *Can. J. Chem.* 55, 3544 (1977); G. Tardajos, M. Díaz-Peña y E. Aicart, en *J. Chem. Thermodyn.* 18, 683 (1986)]. El primer método también trabaja punto-a-punto, gastando alrededor de 50 mL para cada concentración, mientras que el segundo es un método semicontinuo en el que se mide la velocidad del sonido en una célula ultrasónica donde se va sucesivamente cambiando la concentración de la disolución por adición de disolvente (diluyendo) o disolución concentrada (concentrando). La mayor parte de estos métodos se basan en un protocolo de medida manual según el cuál se dan órdenes externas a los aparatos de una forma secuencial. Con la incorporación de las interfases de comunicación a los equipos experimentales, este protocolo de medida de la velocidad del sonido podría ser enormemente mejorado si se convirtiera en un proceso automático controlado por ordenador, para lo que, obviamente, habría que diseñar un programa de software adecuado. Sin embargo, el método P.E.O utilizado para determinar la velocidad del sonido no se puede automatizar por no trabajar en tiempo real [E. P. Papadakis, en *Rev. Sci. Instrum.* 47, 806 (1976)].

La técnica ultrasónica para medir la velocidad del sonido que se presenta en esta invención, aunque basada en la descrita por E. P. Papadakis en *J. Acoust. Soc. Am.* 42, 1045 (1967) y en *Rev. Sci. Instrum.* 47, 806 (1976), ha sido modificada, junto con el método de adquisición de datos, con el objeto de poder desarrollar un procedimiento automático de medidas.

5

Explicación de la invención

La presente invención presenta un sistema y un método automático para medir de forma continua y simultánea la velocidad del sonido y la densidad en líquidos y disoluciones. Permite disponer de hasta 40 valores de ambas propiedades en un intervalo de concentraciones previamente seleccionado, gastando alrededor de 10 mL de disolución, aspecto particularmente interesante cuando se trabaja con productos comerciales caros o con productos sintetizados en el laboratorio, de los que no se disponen grandes cantidades.

En la Figura 1 se muestra un diagrama de la técnica para medir de forma simultánea y continua la velocidad del sonido y la densidad de líquidos y disoluciones. El procedimiento de medida se basa fundamentalmente en lo siguiente: un generador/sintetizador (1) emite una onda sinusoidal continua de frecuencia ν , que alimenta un intervalómetro (2), el cual consta esencialmente de un divisor de frecuencias y un generador de pulsos. El divisor de frecuencias divide la frecuencia ν de la señal por un número entero; dicha señal dividida activa el generador de pulsos, que a su vez genera un pulso agudo de alta energía en sincronismo con la fase de la señal dividida. Este pulso excita un transductor piezoeléctrico de banda ancha (T) que se encuentra situado en el interior de la célula de medida (3). Cuando el transductor se energiza, emite una onda ultrasónica a su frecuencia nominal característica (2,25 MHz), que se propaga a través de la disolución contenida en la célula, y se refleja en el reflector (R) también situado en el interior de la célula, paralelo al transductor y a una distancia perfectamente conocida. La señal, en su camino de vuelta, excita de nuevo al transductor y genera, por tanto, un nuevo eco, repitiéndose este proceso hasta la completa amortiguación de la onda. La señal completa, que incluye el tren de ecos múltiple, es adquirida y digitalizada por el osciloscopio (4), siendo visualizada a través del eje Y, como se muestra en la Figura 2a. La velocidad del sonido se obtiene midiendo el tiempo entre los máximos de dos ecos consecutivos, siendo el 1º y el 2º (ver Figura 2b) los escogidos habitualmente por ser los más intensos. Este proceso, llevado a cabo por el ordenador, se describe más adelante en detalle.

30

La célula ultrasónica (3), totalmente diseñada en esta invención, se muestra en la Figura 3. El cuerpo de la célula es un tubo de vidrio de precisión de 27 mm de diámetro, con forma de L, y está montada en un armazón metálico. Los volúmenes mínimo y máximo en la célula son 9 mL y 20 mL, respectivamente. El reflector está unido a la carcasa metálica del transductor mediante 3 soportes de acero inoxidable (21), a una distancia de aproximadamente 12 mm. Sondas juntas tóricas de vitón, colocadas entre los 3 soportes y el reflector, permiten ajustar con unos tornillos el paralelismo entre transductor y reflector para conseguir una señal óptima en la pantalla del osciloscopio. La principal innovación de esta célula, con respecto a la célula vertical diseñada por G. C. Benson, en *Can. J. Chem.* 55, 3544 (1977) y utilizada por la mayoría de investigadores hasta la actualidad, es que la unidad transductor-reflector se dispone horizontalmente, como se muestra en la Figura 3. Este nuevo diseño presenta dos claras ventajas: 1) se necesita un volumen inicial de muestra menor para cubrir el transductor-reflector, y 2) se evita el deterioro del transductor, ya que cualquier depósito o eventual precipitado no cae, es decir, no se deposita directamente sobre el piezoeléctrico. La célula se cierra en la parte superior con un tapón de teflón (5) que tiene cuatro orificios para permitir la entrada de: i) el tubo de teflón (6) mediante el que se adiciona el disolvente; ii) los tubos de silicona para la entrada y salida de disolución (7) que es recirculada hacia/desde el densímetro; y iii) un agitador de teflón (8), activado externamente con un motor, que permite un rápido mezclado de la disolución. Como se observa en la Figura 1, una bureta digital (9) controlada por el ordenador (10) se encarga de llevar a cabo las adiciones sucesivas.

La determinación de la densidad se basa en la medida del período de oscilación τ de un tubo de masa conocida firmemente anclado en un soporte fijo, que vibra por la acción de un campo magnético. La densidad d de un fluido que se encuentre en el interior del tubo está relacionada con el período τ de la siguiente forma:

50

$$d = A + K\tau^2 \quad (5)$$

donde A y K son constantes que pueden ser determinadas a partir de un calibrado previo del equipo con agua y vacío. La técnica presentada en esta invención trabaja con un densímetro de flujo altamente preciso, que consta de un tubo vibrante de acero inoxidable. Las características puramente técnicas del aparato fueron ya descritos en detalle por el fabricante [P. Picker, E. Tremblay y C. Jolicoeur, en *J. Solution Chem.* 3, 377 (1974)]. Este densímetro permite dos modos de operación: el estático y el dinámico, siendo éste último el utilizado en esta invención. Así, como se muestra en la Figura 1, la disolución contenida en la célula ultrasónica de medida (3) es recirculada a flujo constante hacia el tubo vibrante del densímetro (11) a través de dos tubos de silicona de 0,6 mm de diámetro interno y una bomba peristáltica de 10 rodillos (12) con una velocidad altamente estable y un bajo nivel de pulsación. El período de oscilación τ es medido por el contador (13) y leído automáticamente por el ordenador (10). Para evitar la influencia de vibraciones externas (motores, vibraciones del edificio, etc.) se colocó el densímetro encima de un bloque de granito y se aisló del suelo mediante elastómeros adecuados.

65

Tanto la velocidad del sonido como la densidad son extremadamente sensibles a la temperatura. La Figura 1 muestra también esquemáticamente el equipo implicado en el control de temperatura en los distintos puntos de la

ES 2 235 556 B1

técnica presentada en esta invención. El baño termostático principal (14), de diseño propio, donde la célula ultrasónica está inmersa, se calienta con una resistencia de 550 W y se enfría con agua de recirculación que proviene de criostato a 3°C por debajo de la temperatura de trabajo. De esta forma, la temperatura se regula ($\pm 0,0005^\circ\text{C}$) con un controlador y se mide con un termómetro digital, previamente calibrado con un patrón de temperaturas de galio. Por otra parte, el control de temperatura en el densímetro se lleva a cabo a dos niveles: a) sobre las disoluciones, y b) sobre las partes electrónicas del equipo. En el caso (a), una bomba de impulsión impulsa agua del baño principal, que es recirculada a través de tubos de silicona (15) aislados con camisas de Armaflex® al densímetro y al cilindro de la bureta digital, a la temperatura constante de trabajo ($\pm 0,001^\circ\text{C}$). En el caso (b), tanto el densímetro como la bureta se colocan dentro de sendos termostatos de aire (16) y (17), que son dos cajas de polimetacrilato de metilo (PMMA) cuyas paredes están revestidas y aisladas con polímero aislante. Cada uno de estos termostatos se calienta con una bombilla de 60 W y se enfría con agua recirculada a 10°C por debajo de la temperatura de trabajo, proveniente de un criostato, siendo este proceso de calentamiento y enfriamiento controlado por un relé y un termómetro de contacto. La convección de aire en el interior de los termostatos se consigue gracias a la acción de unos pequeños ventiladores. La temperatura del laboratorio también se mantiene constante ($25,0 \pm 0,5$) °C mediante a un sistema de aire acondicionado.

A continuación se va a describir en detalle el procedimiento experimental y el método de medida automática, simultánea y continua de la velocidad del sonido y de la densidad, objeto de la presente invención. En primer lugar, la disolución se prepara por pesada ($\pm 0,00001$ g) y se introduce en el interior de la célula ultrasónica, la cuál se sumerge en el baño termostático de agua. A continuación se recircula la disolución al densímetro, tal y como se explicó anteriormente, a un flujo óptimo de $0,8\text{ cm}^3/\text{min}$.

El disolvente se coloca en la bureta digital (5 mL).

El procedimiento de medida de la velocidad del sonido y de la densidad es controlado automáticamente por el ordenador, con un programa de software diseñado y desarrollado con la herramienta de programación gráfica LabView de National Instruments. La primera acción llevada a cabo por el programa es la lectura de un fichero donde se han incluido previamente los volúmenes a adicionar sucesivamente por la bureta a la disolución que se encuentra en la célula para ir modificando su concentración durante el experimento. Una vez el programa dispone de esta información, ejecuta consecutivamente las tres secuencias siguientes, que serán explicadas en detalle a continuación: i) medida del tiempo entre dos ecos consecutivos en la célula ultrasónica (se recomienda escoger el primer y segundo ecos); ii) medida del período de oscilación del tubo vibrante del densímetro; y iii) adición de un determinado volumen de disolvente desde la bureta a la célula ultrasónica. Estas secuencias se llevan a cabo tantas veces como número de adiciones se hayan programado inicialmente.

(i) *Medida del tiempo entre ecos*. La señal completa, mostrada en la Figura 2, es adquirida por el osciloscopio a través de la interfase IEEE-488 bus, como 250000 puntos digitalizados con 8 bits de resolución. El tiempo entre el primer y segundo ecos t se debe conocer para determinar la velocidad del sonido. Los máximos de estos ecos, correspondientes a dos posiciones concretas del eje X en la escala de tiempos, están localizados en dos regiones que se dan al programa como datos aproximados iniciales. El osciloscopio selecciona 25000 puntos digitalizados en cada una de estas regiones temporales, localiza los dos máximos y determina el tiempo entre ellos (distancia en el eje X). Como el osciloscopio utilizado en esta invención cuantifica la amplitud de los ecos con 256 niveles, se ha diseñado un procedimiento mediante el cuál se optimiza la medida de este tiempo. Según este procedimiento, se fija un umbral de amplitud de referencia, substrayendo a la amplitud de cada máximo 2 niveles a ambos lados de cada pico, y se determina la posición de cada máximo como promedio entre las posiciones en el eje X de los valores de amplitud que intersectan con el umbral de referencia. Como el osciloscopio digitaliza a 1 GS/s, siendo la resolución en el eje X de 1 ns, la medida del tiempo t entre ecos se obtiene finalmente como un promedio estadístico de 150 medidas como la descrita, rechazando previamente todas aquéllas que difieran del promedio en un valor superior a la desviación estándar. Este método mejora la precisión del valor final de t ($\pm 0,3$ ns).

Conocido t , la determinación de la velocidad del sonido u , en una disolución líquida es inmediata si se conoce la distancia transductor-reflector, L , ya que $u = L/t$. El calibrado de esta distancia se lleva a cabo midiendo el tiempo $t_{\text{H}_2\text{O}}$, para el agua destilada, desionizada y desgasificada a 25°C, cuya velocidad del sonido $u_{\text{H}_2\text{O}}$, está medida con gran precisión por W. Kroebel y K. H. Mahrt, en *Acustica* 35, 154 (1976):

$$L = u_{\text{H}_2\text{O}} t_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

Así,

$$u = u_{\text{H}_2\text{O}} t_{\text{H}_2\text{O}}/t \quad (7)$$

La reproducibilidad de las medidas de velocidad del sonido es $\pm 0,02\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

(ii) *Medida del período de oscilación del tubo vibrante*. El período de oscilación τ , del tubo vibrante del densímetro es medido automáticamente con gran precisión por el contador (13) como un promedio estadístico sobre 10000 medidas, promedio que es enviado al ordenador a través de la interfase IEEE-488 bus. Este proceso se repite 9 veces, por lo que finalmente el valor de τ final es un promedio sobre 90000 medidas, de las que el programa ha rechazado

ES 2 235 556 B1

previamente todas las que se hayan alejado del valor promedio en un número superior a la desviación estándar. Las densidades de las disoluciones se pueden relacionar con el período del tubo vibrante τ , a través de la ecuación,

$$d = d_0 + C(\tau - \tau_0)^2 \quad (8)$$

donde d_0 y τ_0 son la densidad y el período para el disolvente de referencia (agua), respectivamente. La constante C se determina mediante un calibrado previo del densímetro con vacío y con agua cuya densidad ha sido medida con gran precisión por G. S. Kell, en *J. Chem. Eng. Data* 12, 66 (1967). La precisión de la densidad resultante es $\pm 2 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$.

(iii) *Adición del disolvente*. La bureta digital (9) realiza las adiciones sucesivas con una gran precisión ($\pm 0,001$ mL), estando este proceso también controlado por ordenador a través de un puerto serie RS232C. Cuando la bureta se vacía, es rellenada automáticamente, aunque no se necesitan más de 2 buretas (10 mL) por experimento. La precisión en la composición de la mezcla es mejor de 1×10^{-5} M.

Cuando se han completado las secuencias (i) - (iii) para cada concentración, se almacenan en el disco duro del ordenador los valores finales del volumen añadido, el tiempo entre el primer y segundo ecos, el período de oscilación del tubo vibrante y las correspondientes desviaciones estándar. Entonces, el programa espera 10 minutos después de la adición para alcanzar la homogeneidad en la disolución, el equilibrio térmico y la recirculación de toda la disolución desde la célula ultrasónica hasta el densímetro, antes de que las secuencias (i) - (iii) sean repetidas de nuevo. De esta forma, se disponen de un conjunto de 15-40 valores experimentales de velocidad del sonido y densidad para cada experimento.

El método de flujo propuesto en la presente invención permite medir la velocidad del sonido y la densidad con un considerable ahorro tanto de sustancias como de tiempo, con una importante reducción de posibles errores humanos.

Descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama que muestra la técnica propuesta en esta invención para la medida simultánea, automática y continua de la velocidad del sonido y la densidad: (1) generador/sintetizador Hewlett-Packard HP-3335A, (2) intervalómetro Panametrics 5053A, (3) célula ultrasónica de medida, (4) osciloscopio digital Tektronix TDS-720, (5) tapón de teflón, (6) tubo de alimentación de teflón, (7) tubos de recirculación de silicona, (8) agitador de teflón, (9) bureta digital Metrohm Dosimat 655, (10) ordenador Pentium 200, (11) densímetro Sodev 03D, (12) bomba peristáltica Gilson Minipuls 3, (13) contador Tektronix DC-5010, (14) baño termostático de agua, (15) tubos de silicona aislados con camisas de Armaflex®, (16) y (17) termostatos de aire, interfases RS232C y IEEE-488 y cable coaxial de 50 Ω .

La Figura 2 es una vista Y-t en tiempo real para mostrar el tren de ecos: (a) señal completa, adquirida y digitalizada por el osciloscopio; (b) vista ampliada del primer y segundo ecos.

La Figura 3 es un diagrama de la célula ultrasónica de medida, presentada en esta invención: (5) tapón de teflón, (6) tubo de alimentación de teflón, (7) tubos de recirculación de silicona, (8) agitador de teflón, (18) tubo de vidrio de precisión, (19) cierre hermético de acero inoxidable, (20) cable coaxial de 50 Ω , (21) soportes de acero inoxidable para el receptor, (22) tubo flexible de silicona protector del cable coaxial, (T) transductor piezoeléctrico de banda ancha de 2,25 MHz, (R) reflector de acero inoxidable.

La Figura 4 es una representación de la velocidad del sonido u , en función de la molaridad de la disolución acuosa de hidrocloreto de procaína (ProcHCl) a 25°C: □, resultados obtenidos con el método P.E.O. manual; ■, resultados obtenidos con el método automático de esta invención.

La Figura 5 es una representación de la densidad d , en función de la molaridad de la disolución acuosa de hidrocloreto de procaína (ProcHCl) a 25°C: □, resultados obtenidos con el método P.E.O. manual; ■, resultados obtenidos con el método automático (esta invención).

La Figura 6 es una representación de la velocidad del sonido u , en función de la molaridad de la disolución acuosa de β -Ciclodextrina (β -CD) a 25°C: □, resultados obtenidos con el método P.E.O. manual; ■, resultados obtenidos con el método automático (esta invención).

La Figura 7 es una representación de la densidad d , en función de la molaridad de la disolución acuosa de β -Ciclodextrina (β -CD) a 25°C: □, resultados obtenidos con el método P.E.O. manual; ■, resultados obtenidos con el método automático (esta invención).

Modo de realización de la invención

La exposición precedente más general de la presente invención será adicionalmente ilustrada con los siguientes ejemplos específicos.

ES 2 235 556 B1

Ejemplo 1

Se preparó, por pesada, una disolución 0,11458 molar de Hidrocloruro de Procaina (ProcHCl). Se tomaron 10,09572 g de esta disolución y se inyectaron en, la célula de medida, que a continuación se introdujo en el baño 5 termostático de agua. La disolución, impulsada por la bomba peristáltica, se recirculó a través del densímetro. Cuando se alcanzó la temperatura de equilibrio de $(25,000 \pm 0,001)^\circ\text{C}$, se inició el programa que controla la técnica y el método de medida, el cual, como se ha explicado en la descripción detallada de la invención, lee el fichero donde se han incluido las cantidades de agua que debe adicionar la bureta después de cada medida de la velocidad y densidad para 10 cubrir un intervalo seleccionado de concentración de ProcHCl, en un proceso que implicó 15 adiciones en este caso. A partir de este punto, todo el proceso es controlado por el ordenador en las siguientes etapas:

a) Digitalización de la señal ultrasónica emitida por el transductor y recogida en el osciloscopio. Obtención del valor del tiempo entre máximos de los 2 primeros ecos, necesario para la determinación de la velocidad del sonido. Repetición del proceso 150 veces y promediado de los valores del tiempo entre máximos obtenidos, despreciando los 15 que se alejan del promedio en un valor superior a la desviación estándar.

b) Obtención de 90000 medidas del período de oscilación del tubo vibrante del densímetro necesario para la determinación de la densidad y promediado de los mismos, despreciando los se alejan del promedio en un valor superior a la desviación estándar. 20

c) Almacenamiento de los resultados obtenidos con la información estadística adicional en el disco duro del ordenador. El valor de la densidad de la disolución inicial de ProcHCl permite calcular la molaridad de la disolución a partir de la molalidad. 25

d) Adición desde la bureta a la célula de medida del primer volumen indicado en el fichero de adiciones. La molaridad M de cada disolución medida se determinó a partir del volumen y molaridad iniciales de la disolución en la célula y el volumen adicionado desde la bureta. 30

e) Tiempo de espera de 10 minutos hasta lograr de nuevo la homogeneización y termostatación de la muestra. 35

f) Repetición de las etapas (a)-(e) 14 veces sucesivas hasta la finalización del experimento. 40

En la figuras 4 y 5 se muestran los resultados obtenidos para la velocidad del sonido y la densidad, en función de la concentración molar de la disolución de ProcHCl, conjuntamente con las medidas realizadas utilizando el método P.E.O. manual [C. Merino, E. Junquera, J. Jiménez-Barbero y E. Aicart, en *Langmuir* 16, 1557 (2000)]. Puede observarse que los resultados obtenidos con ambos métodos son similares y concordantes. Y lo que es más importante, el estudio estadístico de los resultados, que se recoge en la Tabla 1, muestra que las desviaciones estándar de los ajustes lineales de las medidas realizadas con el método simultáneo, continuo y automático que se describe en esta invención son claramente menores que los obtenidos con el método manual. 45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 235 556 B1

TABLA 1

Coefficientes de ajuste de las representaciones de la velocidad del sonido u y de la densidad d en función de la molaridad de las disoluciones acuosas de Hidrocloruro de Procaína (ProcHCl) y β -Ciclodextrina (β -CD), a 25°C

Coeficientes de ajuste	u (m s^{-1})		d (10^3 kg m^{-3})	
	Esta invención	Método Manual	Esta invención	Método Manual
ProcHCl				
a_0	1496,74	1496,67	0,997053	0,997039
a_1	154,3	161,6	0,05220	0,04721
Desviación	0,03	0,04	4×10^{-6}	5×10^{-6}
Estándar				
β-CD				
a_0	1496,74	1496,78	0,997053	0,997053
a_1	226	185	0,423	0,420
Desviación	0.01	0.03	4×10^{-6}	6×10^{-6}
Estándar				

Ejemplo 2

Se preparó, por pesada, una disolución 0,015059 molal de β -ciclodextrina (β -CD). Se tomaron 9,05309 g de esta disolución y se inyectaron en la célula de medida, que a continuación se introdujo en el baño termostático de agua. La disolución, impulsada por la bomba peristáltica, se recirculó a través del densímetro. Cuando se alcanzó la temperatura de equilibrio de $(25,000 \pm 0,001)^\circ\text{C}$, se inició el programa, análogamente al Ejemplo 1, incluidas las etapas (a)-(f).

En la figuras 6 y 7 se muestran los resultados obtenidos para la velocidad del sonido y la densidad, en función de la concentración molar de la disolución de β -CD, conjuntamente con las medidas realizadas utilizando el método P.E.O. manual [C. Merino, E. Junquera, J. Jiménez-Barbero y E. Aicart, en *Langmuir* 16, 1557 (2000)]. De nuevo y como en el ejemplo 1, puede observarse un muy buen acuerdo entre los resultados obtenidos con ambos métodos. La Tabla 1 muestra que, también en este Ejemplo, las desviaciones estándar de los ajustes lineales de las medidas realizadas con el método simultáneo, continuo y automático que se describe en esta invención son claramente menores que los obtenidos con el método manual.

ES 2 235 556 B1

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la medida continua, simultánea y automática de la velocidad del sonido y la densidad en líquidos y disoluciones, **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:

- 10 a) preparar la disolución por pesada ($\pm 0,00001$ g),
- b) introducir la disolución en el interior de una célula ultrasónica de medida,
- 15 c) introducir el disolvente en la bureta digital,
- d) sumergir la célula ultrasónica de medida conteniendo la disolución en el baño termostático de agua,
- e) recircular la disolución desde la célula ultrasónica de medida al densímetro, a un flujo óptimo de $0,8$ cm^3/min ,
- 20 f) controlar la temperatura en el baño termostático donde está inmersa la célula ultrasónica de medida,
- g) controlar la temperatura en el densímetro,
- h) controlar la temperatura en la bureta digital,
- 25 i) controlar la temperatura sobre las partes electrónicas del equipo,
- j) medir el tiempo entre dos ecos consecutivos de la señal ultrasónica en la célula ultrasónica,
- k) medir el periodo de oscilación del tubo vibrante del densímetro,
- 30 l) añadir el disolvente desde la bureta digital a la disolución que está alojada en la célula ultrasónica.

2. Procedimiento para la medida de la velocidad del sonido en líquidos y disoluciones, según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque las etapas (e)-(l) se repiten sucesivamente tantas veces como número de adiciones se hayan programado inicialmente.

35 3. Procedimiento para la medida de la velocidad del sonido en líquidos y disoluciones, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la medida de la velocidad del sonido en la disolución que está alojada en la célula ultrasónica se realiza a partir de la medida del tiempo entre dos ecos consecutivos de la señal ultrasónica en la célula ultrasónica, recomendándose la elección del primer y segundo ecos, comprendido dicha medida las etapas de:

- 40 a) adquirir por parte del osciloscopio la señal ultrasónica completa a través de la interfase IEEE-488 bus, como 250000 puntos digitalizados con 8 bits de resolución,
- b) seleccionar 25000 puntos digitalizados en cada una de las regiones temporales correspondientes a cada eco,
- 45 c) fijar un umbral de amplitud de referencia, para lo cual se sustrae, a ambos lados de cada pico, dos niveles de los 256 niveles con los que el osciloscopio cuantifica la amplitud de cada eco,
- d) determinar la posición optimizada de cada máximo como promedio entre las posiciones en el eje x de la escala de tiempos de los valores de amplitud que intersectan con el umbral de referencia, y
- 50 e) medir el tiempo entre máximos, t , como distancia en el eje x entre los dos máximos.
- f) calcular la velocidad del sonido, u , dividiendo la distancia transductor-reflector, L , obtenida a partir de un calibrado previo con agua destilada, desionizada y desgasificada, entre el tiempo entre ecos, t .
- 55

4. Procedimiento para la medida de la velocidad del sonido en líquidos y disoluciones, según reivindicación anterior, **caracterizado** porque la medida del tiempo entre ecos se obtiene como un promedio estadístico de 150 medidas, rechazando todas aquéllas que difieran del promedio en un valor superior a la desviación estándar.

60 5. Procedimiento para la medida de la velocidad del sonido en líquidos y disoluciones, según reivindicación 1, **caracterizado** porque la medida de la densidad en la disolución que está alojada en el tubo vibrante del densímetro se hace sobre la disolución recirculada desde la célula ultrasónica hasta el tubo vibrante del densímetro.

65 6. Aparato para la puesta en práctica del procedimiento para la medida continua, simultánea y automática de la velocidad del sonido y la densidad en líquidos y disoluciones, **caracterizado** por contener los siguientes elementos:

- a) un generador/sintetizador (1)

ES 2 235 556 B1

- b) un intervalómetro (2)
- c) una célula ultrasónica de medida (3)
- 5 d) un osciloscopio digital (4)
- e) una bureta digital con camisa de recirculación (9)
- 10 f) un ordenador (10)
- g) un densímetro de tubo vibrante (11)
- h) una bomba peristáltica (12)
- 15 i) un contador digital (13)
- j) un baño termostático de agua (14)
- 20 k) dos termostatos de aire (16 y 17).

7. Aparato para la puesta en práctica del procedimiento, según reivindicación anterior, **caracterizado** porque la célula ultrasónica comprende:

- 25 a) un cuerpo formado por un tubo de vidrio de precisión de 27 mm de diámetro, montado en un armazón metálico,
- b) un reflector metálico que está unido a la carcasa metálica del transductor mediante tres soportes de acero inoxidable, a una distancia de aproximadamente 12 mm.
- 30 c) sendas juntas tóricas de vitón, colocadas entre los 3 soportes y el reflector, caracterizadas porque permiten ajustar con unos tornillos el paralelismo entre transductor y reflector.

8. Aparato para la puesta en práctica del procedimiento, según reivindicación 7, **caracterizado** porque la unidad transductor-reflector de la célula ultrasónica se coloca horizontalmente, de tal forma que se evita el deterioro del transductor, ya que cualquier depósito o eventual precipitado no cae, es decir, no se deposita directamente sobre el piezoeléctrico.

40

45

50

55

60

65

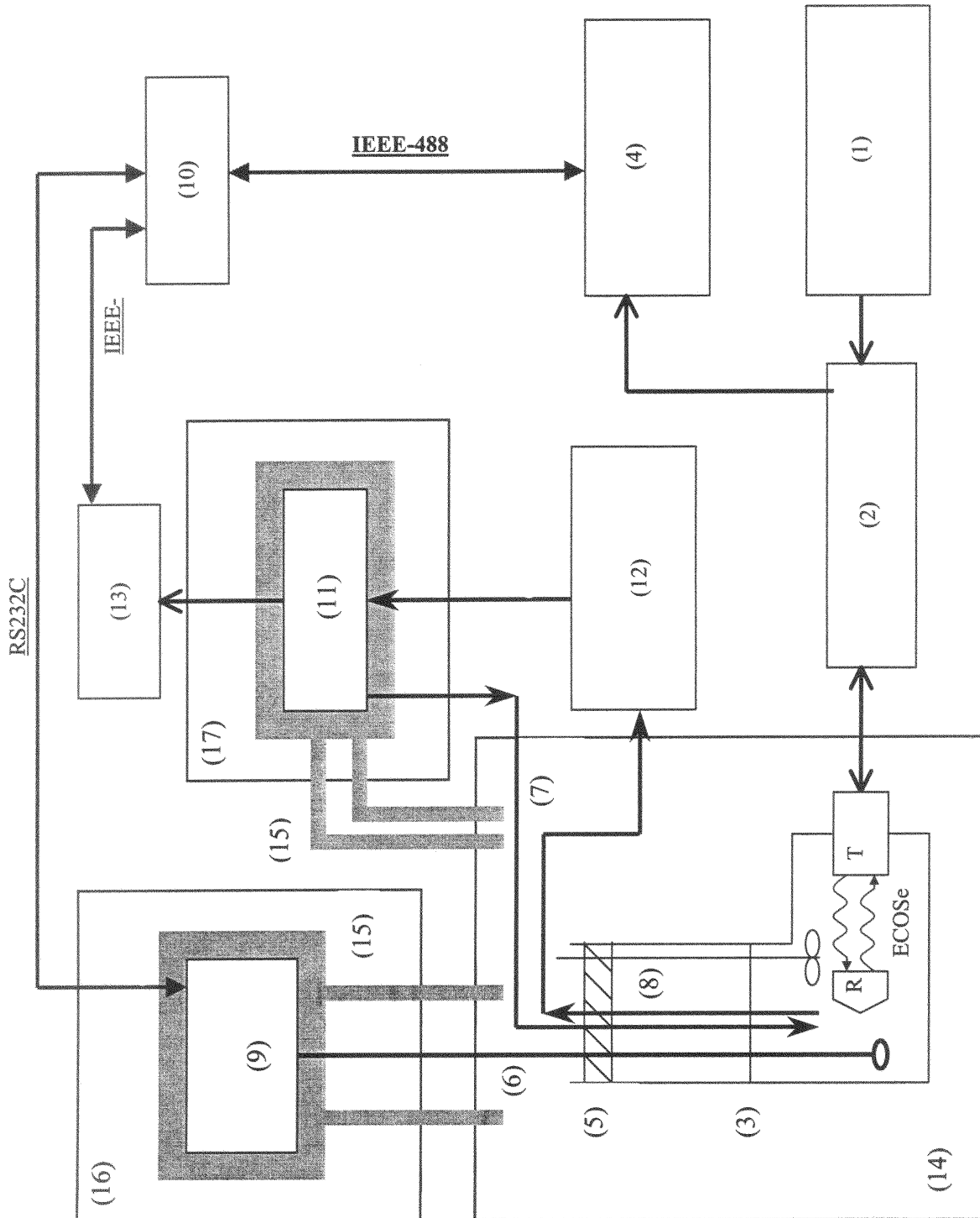


FIGURA 1

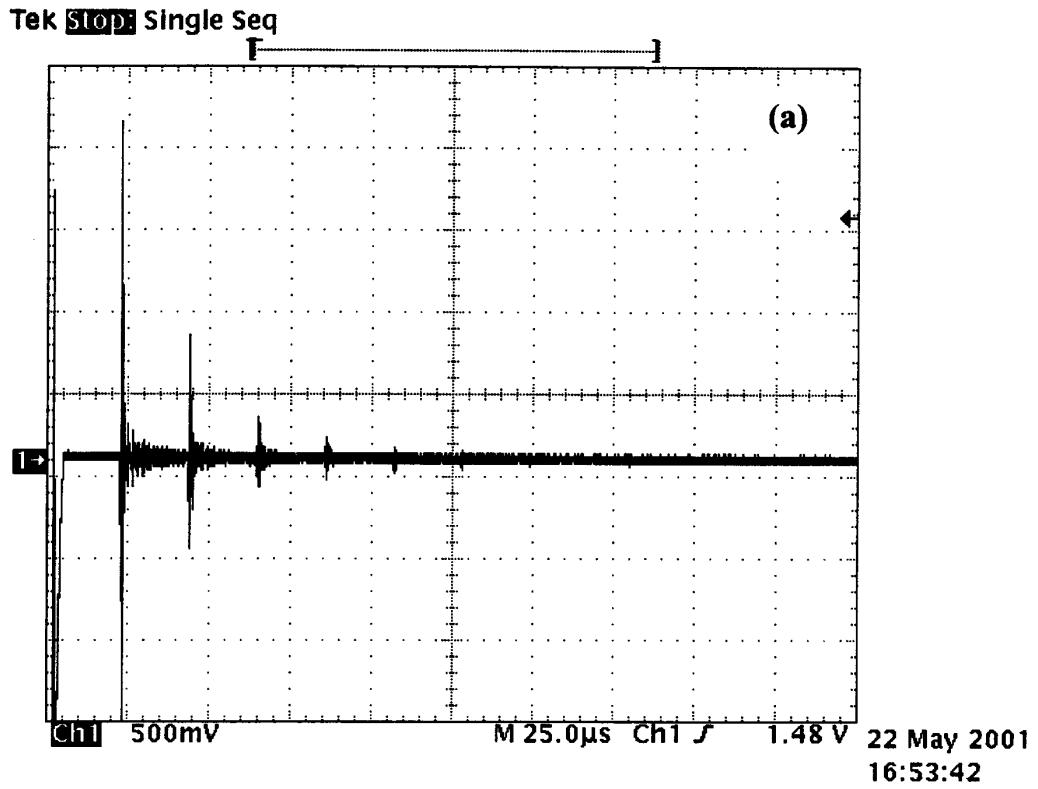


FIGURA 2a

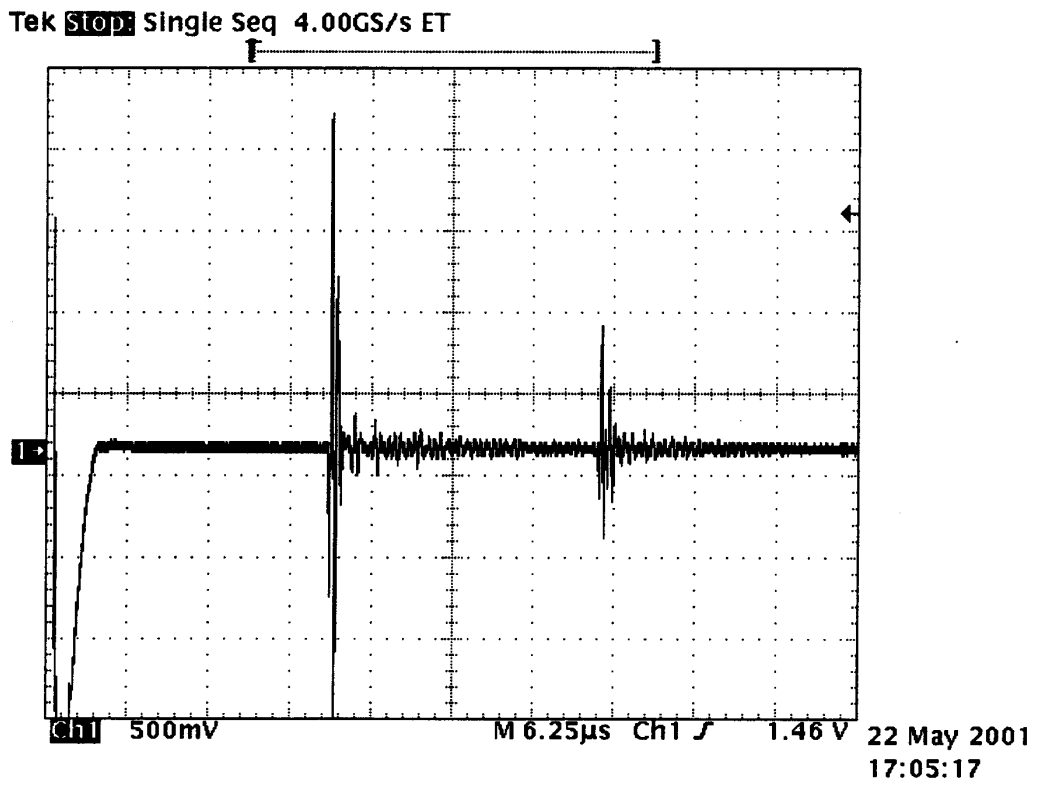


FIGURA 2b

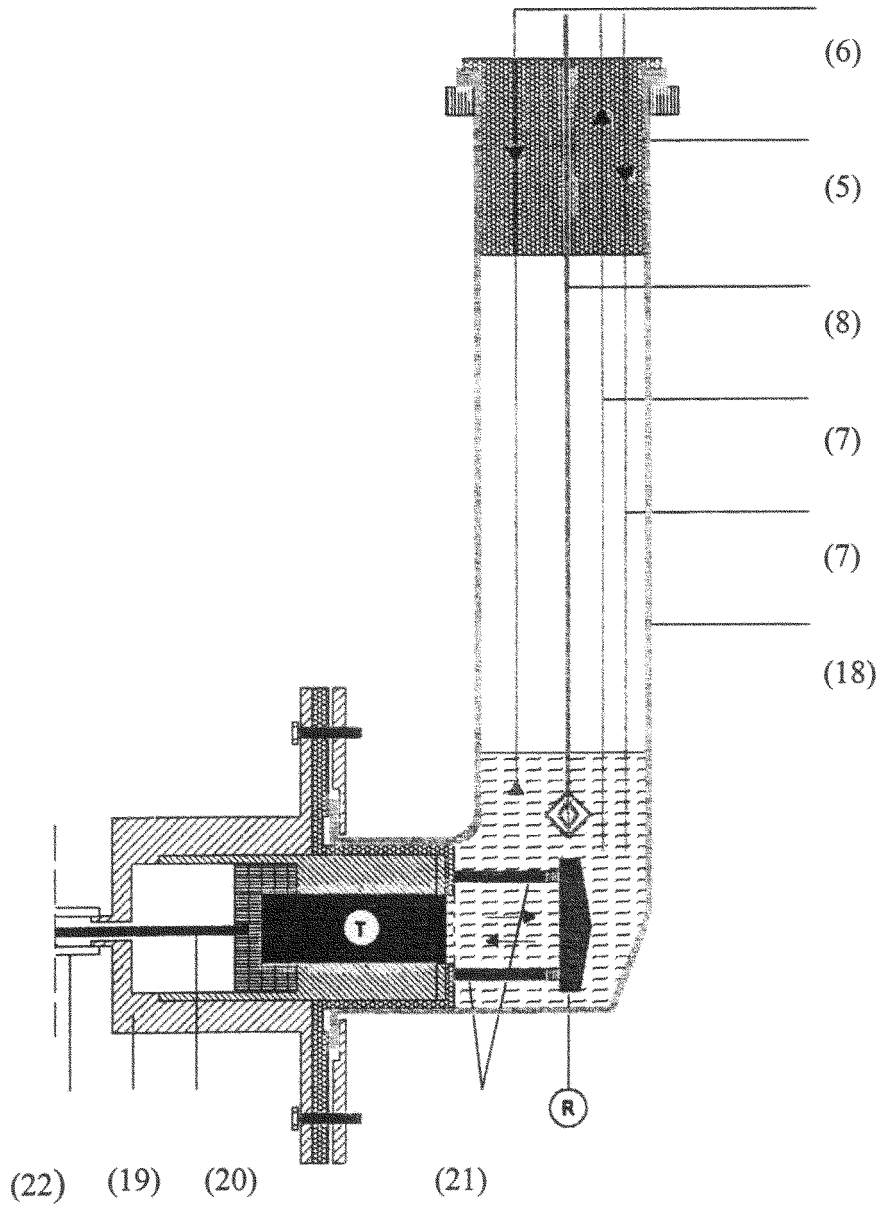


FIGURA 3

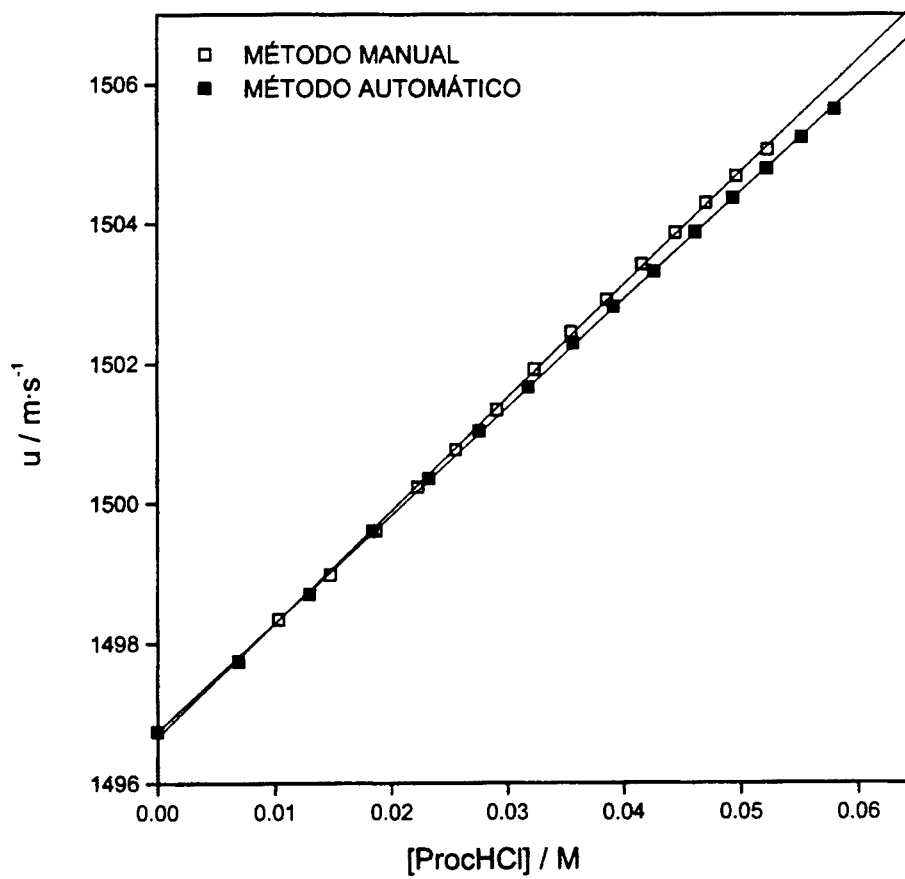


FIGURA 4

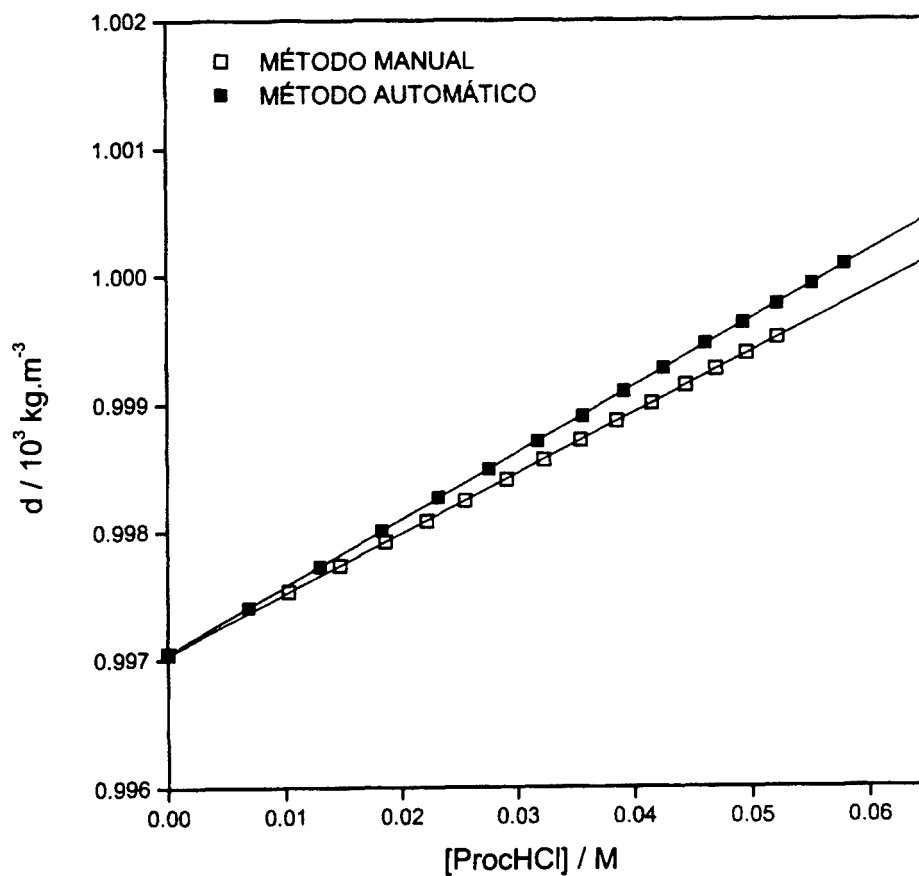


FIGURA 5

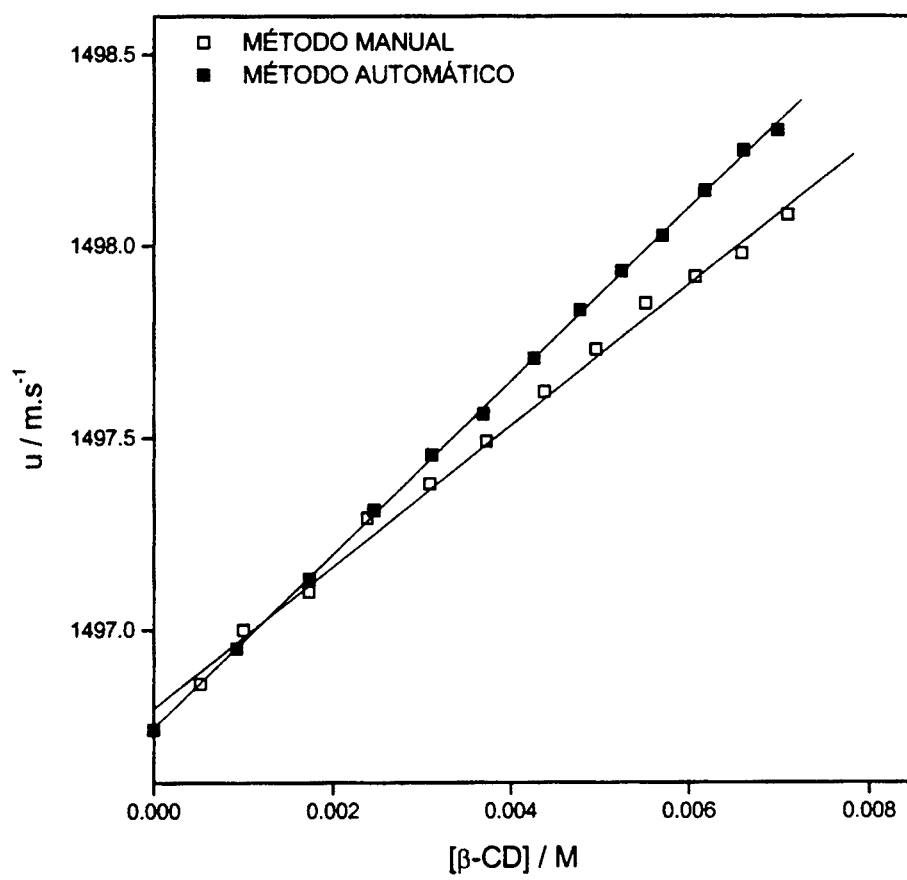


FIGURA 6

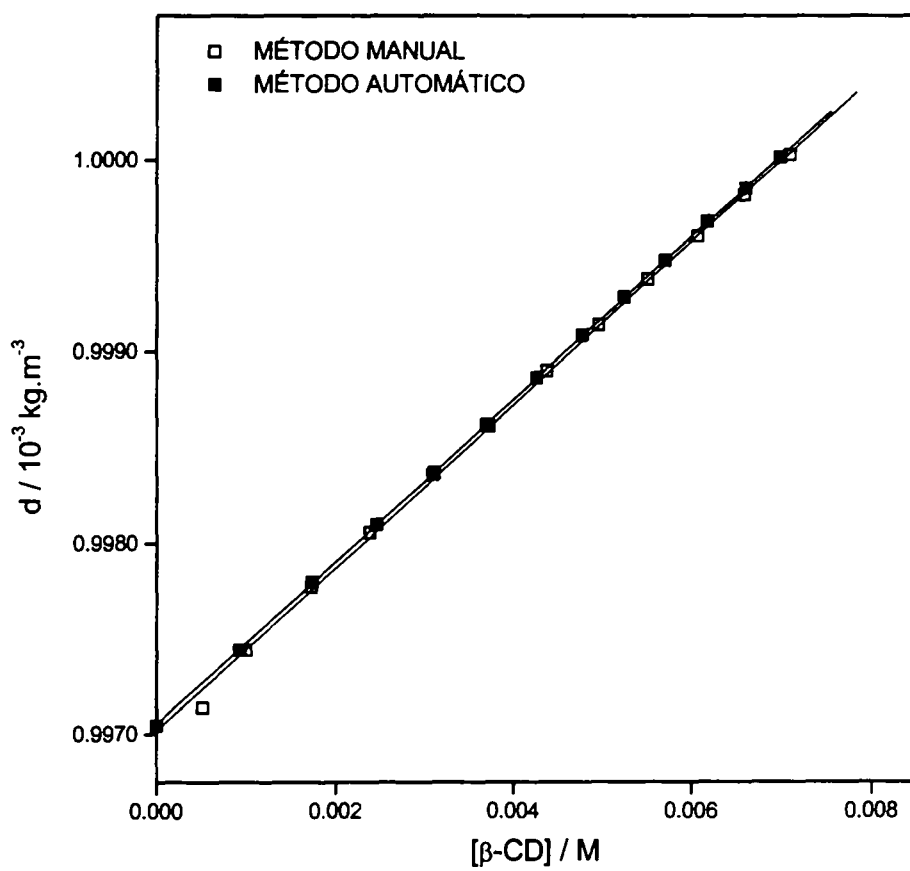


FIGURA 7



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 235 556

② N° de solicitud: 200101592

③ Fecha de presentación de la solicitud: 06.07.2001

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: G01N 29/18, G01H 5/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	BUYÜKGUCLÜ M.A., ALPER T. Automatic recording of ultrasonic travelttime using a computer controlled pulse-echo-overlap method. J. Phys. E: Sci. Instrum. 20 (1987) 1400-1404. Reino Unido.	1-2
A		3-8
Y	PICKER P., TREMBLAY E., JOELICOEUR C. A high precision digital readout flow densimeter for liquids. Journal of Solution Chemistry, Vol. 3, nº 5, 1974. Plenum Publishing Corp. New York.	1-2
A		6
A	PAPADAKIS E. New, compact instrument for pulse-echo-overlap measurements of ultrasonic wave transit times. Rev. Sci. Instrumen. Vol. 47, nº 7, Julio 1976. American Institute of Physics.	1-2,6-8
A	US 5206838 A (KASHIWASE YUTAKA) 27.04.1993, todo el documento.	3
A	TARDAJOS G., DIAZ-PEÑA M., AICART E. Speed of sound in pure liquids by a pulse-echo-overlap method. J. Chem. Thermodynamics, 1986, 18, 683-689. Academic Press Inc. Londres.	1-2,6-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

08.06.2005

Examinador

P. Valbuena Vázquez

Página

1/1