



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 185**

51 Int. Cl.:
G01N 27/404 (2006.01)
G01N 27/407 (2006.01)
G01N 27/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00937538 .7**
96 Fecha de presentación : **12.05.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1183528**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.03.2002**

54 Título: **Sensor electroquímico para amoníaco y aminas volátiles.**

30 Prioridad: **12.05.1999 US 310431**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.05.2011

73 Titular/es: **MST TECHNOLOGY GmbH**
Benediktstrasse 1
82069 Hohenschäftlarn, DE

72 Inventor/es: **Kitzelmann, Dieter**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 358 185 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Sensor electroquímico para amoníaco y aminas volátiles.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION**1. Campo de la invención:**

La presente invención se refiere a sensores tales como para compuestos tóxicos en gases o fluidos, y, en particular, a la fabricación y uso de un detector para detectar amoníaco.

2. Descripción de la técnica relacionada:

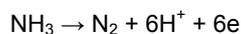
Los sensores para gases tóxicos se basan en, cada vez en mayor medida, salvaguardar la salud y seguridad del personal que entra en un área posiblemente peligrosa. Prestándose más atención a la seguridad del trabajador en espacios confinados, existe la necesidad de identificar rápidamente agentes gaseosos o líquidos, los cuales (incluso si no son asfixiantes o combustibles) son sin embargo tóxicos, usando un equipo compacto y portátil. Con una integración creciente de la electrónica, la capacidad para obtener una lectura instrumental de sensores tóxicos se está haciendo cada vez más simple. Sin embargo, todavía existe la necesidad de proporcionar sensores que tengan una exactitud y sensibilidad mejoradas, para evitar conclusiones inapropiadas extraídas de una indicación de salida de un sensor.

Frecuentemente se usan métodos electroquímicos para analizar trazas de gases. En métodos de este tipo, el electrodo de medida de una celda galvánica se pone en contacto con el gas a examinar, produciendo una corriente eléctrica que es proporcional a la concentración del compuesto a medir.

En el caso en el que se miden gases reducibles (por ejemplo, oxígeno, dióxido de nitrógeno, ozono o cloro), se produce una reacción en un electrodo de medida que actúa como cátodo, mientras que los gases oxidables (por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono, hidrógeno) reaccionan en el electrodo de medida actuando como ánodo.

Muchas celdas electroquímicas detectoras de amoníaco en uso actualmente emplean el principio de Sevringhaus (potenciométrico) (documento DS-A-2009937). Como electrodo de medida se emplea un electrodo de vidrio de pH, y se miden los potenciales entre el electrodo de pH y un electrodo de referencia. La diferencia de potencial sirve como una señal de medida, relacionada con la presencia de amoníaco a través de un desplazamiento del pH del electrolito según la reacción $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Este proceso tiene inconvenientes por cuanto la señal está relacionada logarítmicamente con la concentración de amoníaco. Además, el tiempo para fijar el equilibrio es extremadamente lento. Adicionalmente, otros gases (por ejemplo, SO_2 , HCl , CO_2) son capaces de cambiar el valor del pH del electrolito, falsificando las medidas.

Otros sensores para amoníaco comercialmente disponibles (tales como los disponibles de Sensoric GmbH & Co.), funcionan según el principio amperométrico. Los sensores de este tipo responden a una transformación directa de amoníaco que pasa a través de una membrana permeable a gases sobre un electrodo de medida de trabajo catalítico, según la siguiente ecuación:



Los electrodos en estos tipos de sensores incluyen electrodos de medida, de referencia y contraelectrodos en contacto con un electrolito en forma de gel orgánico libre de agua, que coopera con el electrocatalizador para oxidar el amoníaco a nitrógeno. Para la transformación directa, es importante que el electrolito sea un medio libre de agua. Un ejemplo de un catalizador muy eficaz es negro de platino. La reacción provoca una corriente eléctrica que es proporcional a la concentración de amoníaco en el gas medidor. Desafortunadamente, la velocidad de oxidación de amoníaco a nitrógeno no es suficientemente rápida a concentraciones más elevadas, y los subproductos intermedios de la oxidación de amoníaco provocan que los electrodos de medida se bloqueen parcialmente, dando como resultado un envenenamiento temporal de este electrodo, con una caída continua en la señal de medida si no se retira el amoníaco gaseoso del sensor. Además, la selectividad de este sensor no es muy elevada.

Otro tipo de procedimiento de medida amperométrico es conocido desde el documento GB 2.225.859. El amoníaco pasa una membrana permeable a gases al interior de un electrolito que contiene un reactivo no oxidable soluble. El reactivo cambia mediante una reacción con amoníaco a una sustancia que es electroquímicamente oxidable, preferiblemente una sal de amonio orgánica, tal como hidrocloreto de Tris(hidroximetil)-aminometano ("Tris-HCl"). Esto transforma la sal de amonio Tris(hidroximetil)-aminometano, que se oxida en una segunda etapa, en lugar del propio amoníaco, en el electrodo de medida. Con este procedimiento se debe usar un catalizador muy eficaz, ya sea rodio u oro, para producir la oxidación de la amina recientemente formada. Desafortunadamente, también se pueden medir otras sustancias, tales como subproductos en el gas de medida (por ejemplo, CO o alcohol). Otra ventaja es que, para

provocar una reacción, es necesario un potencial de polarización. Esto provoca períodos de calentamiento prolongados, que dependen de la temperatura, degradando el comportamiento de medida de los sensores, y disminuyendo la capacidad para obtener un nivel de ruido cero favorable. En este tipo de procedimiento, el amoníaco reacciona sólo con una sustancia particular (Tris-HCl) añadida al electrolito, produciendo una especie activa electroquímica que se transforma posteriormente ella misma en un electrodo de medida, creando una señal de medida proporcional a la concentración de amoníaco.

Se conoce un procedimiento de medida similar (Patente de los Estados Unidos nº 5.234.567) que usa una especie química que reacciona con amoníaco para formar un producto que es electroquímicamente más activo que el amoníaco. La especie química es una de yodo o reactivo de Nessler's o una disolución de manganeso o nitrato de plata. El reactivo químico preferido es yodo. El amoníaco se difunde en el sensor y se disuelve fácilmente en agua para producir OH⁻ (reacción 1), que es necesario para una reacción secundaria que forma iones de yodo (reacción 2).



La señal de medida resulta de la reformación de yodo a partir del ión de yodo (reacción 3). Esto se debe de producir a un potencial elevado del electrodo de medida. Se necesita un potencial de polarización de +300 mV entre los electrodos de referencia y de medida. Esto requiere un tiempo de calentamiento prolongado para estabilizar la lectura cero del sensor. Otra desventaja es que una reacción secundaria muy pequeña también puede formar iones de yodo a partir de yodo (reacción 4).



Esta reacción secundaria depende de la temperatura, incrementándose sustancialmente la corriente cero al incrementarse poco la temperatura, lo que nuevamente es una gran desventaja.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se define mediante las reivindicaciones anejas. Un objeto de la presente invención es proporcionar un sensor electroquímico para el análisis de amoníaco gaseoso y líquido y aminas volátiles.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un sensor para amoníaco que tenga una exactitud mejorada con respecto a su intervalo de funcionamiento diseñado.

Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar un sensor que esté relativamente libre de necesidades de mantenimiento, y que permanezca estable durante períodos largos de tiempo.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un sensor para amoníaco y sus derivados que no requiera un potencial de polarización y que tenga un nivel de ruido cero estable a pesar de las temperaturas ambiente y humedad fluctuantes. También es un objeto de la presente invención proporcionar un sensor de este tipo que sea capaz de medir concentraciones elevadas de amoníaco durante períodos de tiempo prolongados.

Es importante que el sensor proporcione determinaciones relativamente rápidas de concentraciones tóxicas, y que lo haga de forma simple sin necesitar un equipo externo complejo.

Estos y otros objetos de la presente invención se proporcionan en un sensor según la reivindicación 1.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 muestra una vista esquemática de un sensor según los principios de la presente invención;

La FIG. 2 es una vista en despiece fragmentada del mismo;

La FIG. 3 es una vista en alzado de un componente del electrodo de medida del mismo; y

La FIG. 4 es una vista en alzado de un electrodo anular para el mismo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA REALIZACIÓN PREFERIDA

Haciendo referencia ahora a los dibujos, e inicialmente a la Fig. 1, en 10 se indica generalmente un sistema sensor para gas tóxico. Se incluye un sensor generalmente indicado en 12 y un equipo de circuitería externa asociado que comprende una batería 14 y un circuito 16 de ajuste del voltaje de polarización convencional que aplica un voltaje impreso entre el electrodo 28 de referencia y el electrodo 30 de medida. Un dispositivo 22 de salida monitoriza el flujo de corriente al sensor 12. El sensor se emplea para medir concentraciones de materiales diana gaseosos y líquidos, a saber, amoníaco y aminas volátiles.

Un circuito potencioestático aplica un voltaje de control entre el electrodo 28 de referencia y el electrodo detector. Un electrodo detector o de medida, generalmente indicado en 30, se conecta a tierra en 32, y está localizado inmediatamente adyacente a una barrera 90 de difusión. La barrera de difusión comprende preferiblemente una membrana porosa de material de politetrafluoroetileno convencional. Como se observará aquí, la barrera de difusión está preferiblemente en contacto íntimo con el electrodo 30 de medida para mejorar la exactitud de medida y el tiempo de respuesta para el sistema.

El sensor 12 opera en una base amperométrica. El electrodo 28 de referencia sirve como un punto de referencia eléctrico que, en combinación con un circuito 24 estabilizador del voltaje electrónico externo, mantiene constante el potencial del electrodo 30 de medida.

Preferiblemente, el electrodo 28 de referencia emplea rutenio como catalizador, superpuesto sobre un sustrato de cinta perforado, preferiblemente un material de politetrafluoroetileno. Se ha encontrado que el catalizador de rutenio proporciona un potencial de trabajo óptimo para el electrodo 30 de medida cuando se emplea con el electrolito 40 preferido.

Ahora se discutirá la construcción física del sensor 12 con referencia adicional a la Fig. 2. El sensor 12 incluye un alojamiento 42 formado de cualquier material adecuado resistente al electrolito 40. Preferiblemente, el alojamiento 44 se construye de material plástico ABS o de poliéster. Como se observará aquí, la cavidad interna del alojamiento 44 se cierra en la parte superior mediante un conjunto de electrodo indicado generalmente en 50. La entrada a la cavidad del alojamiento 44 se realiza retirando la cubierta 52 de la parte inferior, que se sella herméticamente al alojamiento 44 después de que se ha añadido el electrolito. Se contempla la soldadura ultrasónica u otro modo convencional de sellado, y generalmente se prefiere que la construcción resultante sea estanca a líquidos.

El electrolito 40 incluye carbonato de propileno, butirolactona, y sus mezclas. En este aspecto de la invención, el electrolito incluye un ión metálico oxidable estable, a saber, Mn^{2+} . Como se usa aquí, la expresión "ión metálico oxidable estable" se refiere a iones metálicos que permanecen en un estado de oxidación dado en condiciones estándar. Los iones metálicos útiles en la presente invención se pueden oxidar hasta un estado de oxidación mayor bajo las condiciones apropiadas, tal como, por ejemplo, exposición del sensor a un componente diana en presencia de un catalizador, y son eficaces para proporcionar conductividad iónica. El ión metálico que se usa es un ión de manganeso, que existe de forma estable como Mn^{+2} y se oxida a Mn^{+4} .

El ión metálico oxidable estable se proporciona al electrolito en forma de una sal. Las sales metálicas oxidables estables pueden ser cualquier sal que sea soluble en el electrolito orgánico, y que sea eficaz para proporcionar conductividad iónica. El electrolito comprende preferiblemente una disolución hidratada de sal de manganeso (II), y lo más preferible nitrato de manganeso (II) o sulfato de manganeso (II).

La sal de metal oxidable estable se puede proporcionar en forma concentrada, y se puede diluir en un disolvente orgánico para proporcionar el electrolito.

Como disolvente para la sal metálica oxidable se usan carbonato de propileno y/o butirolactona.

El electrodo 28 de referencia, en combinación con el potencióstato 24, mantiene constante el potencial del electrodo de medida aplicando una corriente eléctrica. La corriente medida, indicada por el dispositivo 22 de salida, muestra una dependencia lineal con la concentración del material diana, a saber, amoníaco, particularmente amoníaco gaseoso, y aminas volátiles. Las aminas volátiles que se pueden detectar y medir por la presente invención incluyen metilamina y butilamina terciaria.

Haciendo referencia nuevamente a la Fig. 2, el paquete 50 de electrodo incluye un anillo 58 de sujeción, que incluye un anillo circular de VITON u otro material adecuado, indicado por el número de referencia 62. El electrodo 30 de medida está situado debajo del anillo 58 de sujeción, y está en contacto eléctrico en su superficie inferior con un primer de tres electrodos 64 colectores. Una primera capa aislante o separador 66 está hecho de material dieléctrico adecuado, y preferiblemente comprende lana de fibra de vidrio. El separador 66 evita el contacto eléctrico directo entre el electrodo 30 de medida y el electrodo 28 de referencia.

El electrodo 28 de referencia tiene preferiblemente una forma anular con una abertura central 68 identificada por las líneas de referencia 70, mostradas para claridad de ilustración. Un segundo separador 72 evita el contacto eléctrico directo entre el electrodo 28 de referencia y el contraelectrodo 18 situado más abajo. Preferiblemente, el

5 contraelectrodo 18 tiene las mismas dimensiones generales y forma del electrodo 28 de referencia anular. En consecuencia, el contraelectrodo 18 incluye una abertura central 74, cuyas dimensiones se ilustran mediante las líneas de referencia 76. Un disco soporte 82 opcional proporciona soporte para el electrodo flexible relativamente delgado y las capas separadoras dispuestas allí encima. Como se puede ver en la Fig. 2, el extremo superior 76 del alojamiento 44 incluye un bolsillo o rebaje 78 que recibe el soporte 82. El soporte 82 con forma de disco incluye una abertura central 84 para permitir el paso de electrolito 40 a su través.

10 Con referencia adicional a la Fig. 3, el electrodo de medida incluye una capa soporte, preferiblemente una cinta soporte 90 perforada, unida en contacto íntimo con una capa 92 de catalizador. Preferiblemente, la capa soporte 90 comprende cinta de politetrafluoroetileno convencional que tiene un grosor de alrededor de 0,1 mm a alrededor de 0,5 mm, un tamaño de poros de alrededor de 20% a alrededor de 50%, y que tiene alrededor de 0,1 μ a alrededor de 1 μ de diámetro de poros. La capa 92 de catalizador puede estar formada de una variedad de materiales, incluyendo polvo de oro, polvo de grafito o fieltro de grafito, y sus mezclas. Preferiblemente, el electrodo 30 de medida se prepara mezclando un polvo de oro o un polvo de grafito finamente disperso con una dispersión de tetrafluoroetileno para formar una mezcla húmeda que entonces se aplica a la cinta soporte 90 porosa. El catalizador se aplica preferiblemente en una cantidad de 5 a 10 mg/cm².

20 La capa de catalizador se seca sobre la cinta 90 de politetrafluoroetileno, y después se prensa y se sinteriza a fin de obtener una unión íntima fuerte, microscópicamente hablando, entre las capas de cinta y de catalizador. Aunque se prefieren polvo de oro y polvo de grafito, se pueden escoger otros materiales como catalizador para la oxidación de manganeso (II) a manganeso (IV). Los ejemplos de catalizadores alternativos del electrodo de medida incluyen iridio y rutenio.

Como se apreciará de lo anterior, es posible una construcción barata del sensor 12. Como ventaja adicional, se ha encontrado que no es necesario ningún tratamiento adicional especial, tal como la activación de la capa de catalizador o el soporte poroso.

25 Haciendo referencia ahora a la Fig. 4, el electrodo 28 de referencia tiene un anillo global o forma anular con una abertura central 102, y emplea una construcción similar a la del electrodo 30 de medida. Preferiblemente, el electrodo 28 de referencia comprende una cinta soporte 96, preferiblemente de material de politetrafluoroetileno. Un catalizador, preferiblemente de negro de rutenio, se forma como una mezcla húmeda con tetrafluoroetileno. Esta mezcla se aplica entonces a la cinta soporte 96 perforada, y se deja secar. Preferiblemente, la capa soporte 96 y la capa 98 de catalizador se presan juntas y se sinterizan para formar una unión íntima entre las dos. El prensado y la sinterización del electrodo de referencia no es tan crítico como para el electrodo de medida, y se pueden sustituir por otras técnicas de construcción de electrodos convencionales.

30 Haciendo referencia nuevamente a la Fig. 2, se puede observar que el electrolito 40 dentro de la cavidad del alojamiento 44 puede viajar libremente en una dirección ascendente para entrar en contacto con la superficie subyacente del electrodo 30 de medida. El electrolito viaja a través de una abertura central 84 en la capa 82 de disco, y las capas separadoras 66, 72 se construyen para que sean fácilmente permeables al electrolito. En consecuencia, el electrolito viaja a través de las aberturas centrales 74 y 68 de los electrodos 18 y 28, pasando a través de la capa separadora 66 final para entrar en contacto con el contraelectrodo o electrodo de referencia o de medida 30.

40 El anillo 58 de sujeción mantiene la construcción en forma de sándwich o anidada del conjunto 50 de electrodo aplicándole una fuerza compresiva, prensando el apilamiento de capas variadas contra el rebaje o superficie 78 de bolsillo del alojamiento 44. El anillo circular 62 proporciona un cierre hermético medioambiental para los bordes extremos del conjunto de electrodo, y además es fácilmente deformable bajo presión para evitar el daño a las capas subyacentes a medida que se aplica la fuerza de compresión, reduciendo así enormemente la pericia y atención necesarias para construir el sensor 12.

45 El anillo 58 de sujeción se puede unir a cualquier estructura adecuada para poner en contacto el material diana, ya sea fluido o gas, con la superficie superior del electrodo 30 de medida. Con referencia a las Figs. 2 y 3, la cinta soporte 90 del electrodo 30 de medida proporciona varias funciones que cooperan juntas para la operación con éxito del sensor 12. Como se menciona, la superficie superior del electrodo 30 de medida está en contacto con el material diana. Preferiblemente, la superficie superior del electrodo 30 comprende la cinta soporte 90 mostrada en la Fig. 3, y esta cinta soporte se construye para que sea permeable al gas diana, permitiendo su paso descendente en contacto con la capa 92 de catalizador subyacente. Preferiblemente, como se menciona, la capa 92 de catalizador se prensa, sinteriza y se une de otro modo íntimamente a la cinta soporte 90. La cinta soporte 90 perforada funcionará, en cierto grado, como un colimador, cuyas rutas están físicamente terminadas en su grado más bajo en el punto de contacto íntimo con la capa 92 de catalizador. Se cree que esta construcción contribuye a la reactividad deseada del catalizador y, además, proporciona una longitud de tránsito óptimamente corta para el gas diana. Una característica importante de la presente invención es la barrera de difusión unida al catalizador del electrodo de medida para formar una construcción unitaria íntimamente unida. La barrera de difusión limita el flujo de gas diana al catalizador del electrodo detector, y está preferiblemente localizada adyacente de forma inmediata al catalizador, de manera que todo el gas diana que llega al catalizador se deja que reaccione completamente con el electrolito provocando un incremento de iones OH⁻, de forma que pueda ocurrir la oxidación de Mn²⁺ en el electrodo de medida. Se cree, en parte, que estas características son

importantes para la relación entre la señal de corriente de salida del sensor y la presión parcial del gas diana.

Además, como se menciona, la superficie inferior del electrodo 30, es decir, la superficie inferior de la capa 92 catalítica (véase la Fig. 3) está en contacto con el electrolito, que se deja viajar desde la cavidad del alojamiento 44. Como resultado, la porción inferior de la capa 92 de catalizador es penetrada por el electrolito para formar una frontera de tres fases del electrolito, el catalizador, y el gas diana, el sitio de una reacción electroquímica de sensibilidad y tiempo de respuesta mejorados. La reacción electroquímica es en este caso un proceso indirecto, en el que tiene lugar una reacción química precursora antes de que se permita que se produzca una reacción electroquímica posterior.

La reacción electroquímica en la frontera de tres fases da como resultado una corriente de medida (indicada por el dispositivo 22 de salida), que muestra una dependencia lineal mejorada con respecto a la concentración de gas diana, y un nivel de ruido cero extremadamente estable en ausencia de gas diana, incluso con las temperaturas ambiente fluctuantes. Además, se ha encontrado que el sensor de la presente invención es capaz de medir concentraciones elevadas de gas diana a lo largo de períodos prolongados de tiempo.

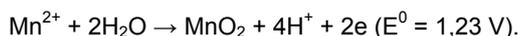
Como se menciona, el gas diana es transportado por una capa de difusión del electrodo de medida a la frontera de tres fases localizada en la capa de catalizador del electrodo de medida. Esto da como resultado un incremento inmediato de la concentración de OH^- , según la fórmula $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Con la actividad de la capa del catalizador, se produce una reacción electroquímica de manganeso (II) a manganeso (IV). Esta reacción de oxidación, en la que $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, es permitida debido a que los iones H^+ representados en la ecuación son neutralizados con los iones OH^- para formar agua. Como resultado, se ha encontrado que los sensores comerciales construidos según principios de la presente invención muestran un comportamiento mejorado, suministrando una señal lineal para concentraciones de amoníaco que oscilan entre 0 y 100 ppm, durando el tiempo de reacción para el amoníaco entre 30 y 60 segundos. Típicamente, los sensores comerciales suministran una señal de salida a 80 a 160 nA/ppm.

Como se explica anteriormente, el sensor según los principios de la presente invención funciona en una base amperométrica en un modo de tres electrodos. El reactivo preferido introducido en el electrolito comprende una sustancia que no se puede oxidar en ausencia de amoníaco, ya sea a través de oxígeno o a través de una reacción electroquímica. El reactivo empleado en la presente invención se deja oxidar sólo después de un incremento del valor del pH del electrolito en presencia de amoníaco. Como se menciona, el reactivo comprende una sal de manganeso (II) en un disolvente orgánico según la reivindicación 1.

Como resultado, la reacción electroquímica se produce a una velocidad más rápida que la oxidación química de la sal de manganeso (II) con oxígeno presente en el aire. El uso de sal de manganeso (II) en concentraciones más elevadas, preferiblemente como nitrato, sulfato o cloruro, suprime la evaporación de agua de un electrolito acuoso, a la vez que proporciona una capacidad suficiente para medir incluso niveles elevados de concentraciones de amoníaco durante períodos de tiempo prolongados, durante los cuales se consumirá el manganeso (II).

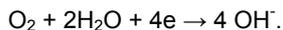
El electrodo de medida se puede formar con una capa porosa de fieltro de carbono, cubierta con una membrana de politetrafluoroetileno hidrófoba porosa. El amoníaco o sus derivados, que son medidos, se difunde a través de la membrana porosa al electrodo y se disuelve en el electrolito (ya sea acuoso u orgánico) atrapado en el catalizador del electrodo de medida, provocando un incremento de iones OH^- , según la ecuación $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

Como se determina por Allen J. Baro, de Marcel Dekker, Inc. en un artículo titulado "Potencial estándar en disolución acuosa", la dependencia del pH del potencial estándar para la oxidación de sal de manganeso (II) se da mediante la ecuación



Con un desplazamiento de pH, se produce un desplazamiento de potencial en una dirección más negativa, produciéndose una oxidación electroquímica inmediata hasta manganeso (IV) en el electrodo de medida poroso. Se puede producir, si es que se produce, una oxidación teórica, mucho más lenta, de manganeso (II) a través del oxígeno del aire, solo a un nivel insignificante. El potencial para el electrodo de medida se fija mediante el electrodo de referencia, el cual contiene preferiblemente una capa finamente distribuida de catalizadores de metales nobles. Es improbable que se forme la sal compleja de manganeso-hexamina $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{++}$, debido a que la afinidad del amoníaco por el agua es mayor que la afinidad del amoníaco por el ión manganeso (II), y sólo están presentes trazas de ión amonio en el electrolito. Debido a que la formación de iones $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ requiere concentraciones muy elevadas de ión NH_4^+ , se deja que el manganeso (II) se oxide debido a un desplazamiento del pH del electrolito. Ventajosamente, la sal de manganeso (II) muestra una capacidad de tampón de pH muy baja, permitiendo además un desplazamiento de pH en presencia de amoníaco.

En el otro extremo del apilamiento de electrodo, el contraelectrodo 18 actúa para equilibrar la reacción en el electrodo 30 de medida, reduciendo el oxígeno a agua según la siguiente reacción



Ventajas adicionales de la presente invención serán manifiestas a partir de la consideración de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1 (Comparativo)

5 En un primer ejemplo comparativo, se emplea un sensor de tres electrodos con el electrodo 30 de medida de construcción de catalizador de oro, el electrodo 28 de referencia de construcción de catalizar de rutenio, y un contraelectrodo 18 de construcción de capa de grafito. La abertura 94 de gas central del anillo 58 de sujeción (véase la Fig. 2) se construye con un diámetro central de 7 milímetros. El electrolito se formó a partir de una disolución al 40% de nitrato de manganeso en agua. Aproximadamente se introdujeron 0,5 ml en la cavidad del alojamiento 44, dejando una pequeña porción de la cavidad sin llenar para acomodar cualquier H₂O gaseoso que se puede difundir en el sensor en caso de que el electrolito hidratado se diluya por un nivel de humedad elevado en la atmósfera ambiental. Tras llenar con el electrolito, el fondo del alojamiento 44 se cierra herméticamente con una soldadura ultrasónica de cubierta 52 del fondo. El alojamiento se construye en plástico ABS. La diferencia de potencial entre los electrodos de medida y de referencia se ajustó a cero, midiendo la corriente cero menos de 50 nA a lo largo de un período de espera de varios minutos. El sensor se expuso entonces a 100 ppm de amoníaco en aire, incrementándose la señal de medida en 22 hasta 13,5 microamperios en 60 segundos. El tiempo de respuesta aumentó hasta 90% de la sensibilidad final en menos de 30 segundos. Tan pronto como el sensor se expuso a aire fresco, la señal de medida en 22 cayó hasta el valor del nivel cero original en 60 segundos. Las inyecciones con 100 ppm de amoníaco se repitieron varias veces, dando como resultado valores precisos casi idénticos. Virtualmente no se reconoció ninguna sensibilidad cruzada cuando el sensor se expuso a 300 ppm de CO, 1000 ppm de H₂, 1200 ppm de metanol, o 500 ppm de CO₂.

EJEMPLO 2 (Comparativo)

25 En un segundo ejemplo comparativo, el electrodo de medida comprendió polvo de grafito finamente disperso, empleándose una construcción similar para el contraelectrodo 18. El electrodo 28 de referencia fue el mismo que en el Ejemplo 1. El electrolito empleado proporciona una disolución de sulfato de manganeso (II) al 20 por ciento en peso en agua. Nuevamente, se añadieron 0,5 mililitros a la cavidad del alojamiento, soldándose ultrasónicamente después la cubierta 52 de la parte inferior al alojamiento de ABS. Después de unos pocos minutos se observó una corriente cero de 85 nA. Al exponer al sensor a 100 ppm de amoníaco en aire, se observó una señal de medida de 15,4 microamperios en la salida 22 después de un período de espera de 60 segundos. Con la eliminación de la mezcla de amoníaco/aire y la exposición del sensor a aire fresco, el valor de salida cayó a su nivel original en 60 segundos. Se observó la misma sensibilidad de medida con exposiciones cíclicas repetidas del sensor.

EJEMPLO 3 (Invención)

35 Nuevamente se empleó un sensor de tres electrodos, siendo los electrodos de medida, de referencia y el contraelectrodo los mismos como en el Ejemplo 2. En el tercer ejemplo, se formó una disolución de electrolito de 0,5 ml de disolución de nitrato de manganeso (II) al 10% en carbonato de propileno. Para formar una estructura en gel del electrolito, se añadieron 0,1 g de un polvo de polimetacrilato de metilo con un tamaño de partículas de 150 μm. El alojamiento 44 en la cubierta 52 inferior estaba formado de politereftalato. Se observó un nivel de corriente cero de 38 nA a lo largo de un período de espera de 2 horas. Con la exposición del sensor a una muestra gaseosa que comprende 100 ppm de amoníaco en aire, se observó que la señal de medida en 22 era 9,5 microamperios. Con ensayos repetidos, el sensor del Ejemplo 3 mostró un desplazamiento de corriente cero observable atribuido a cambios repentinos en la humedad del aire que posee el material diana de amoníaco.

45 Como se puede observar de lo anterior, la presente invención proporciona un sensor mejorado para el control de amoníaco o sus derivados, tales como aminas volátiles, en el aire circundante, así como para la determinación de amoníaco en líquidos. El sensor muestra una selectividad excepcional y un nivel de ruido cero extremadamente estable incluso con temperaturas ambiente fluctuantes. Además, el sensor trabajará sin potencial de polarización y, si se desea, se puede omitir el electrodo de referencia y su circuitería externa asociada. Además, el sensor según los principios de la presente invención mide concentraciones más elevadas de amoníaco a lo largo de períodos de tiempo prolongados.

Son posibles ciertas variaciones. Por ejemplo, el electrolito se puede gelificar usando técnicas convencionales. Sin embargo, es importante que la capa separadora sea fácilmente porosa al material en forma de gel.

50 Además, aunque se dan ejemplos de operación para sensores de aire, según la presente invención se pueden emplear fácilmente para medir amoníaco y sus derivados, así como fases gaseosas en un entorno líquido. Los únicos procedimientos para las muestras líquidas es añadir, por ejemplo, NaOH a la muestra, para incrementar el pH de esta muestra hasta pH de >9. Esto es necesario para formar NH₃ a partir de iones NH₄⁺. Además, aunque se prefiere que la capa soporte para el catalizador funcione como una barrera de difusión, es posible practicar la presente invención sin que la barrera de difusión esté espaciada del catalizador. También es posible que se empleen varias barreras de difusión conjuntamente con la capa de catalizador, ya sea en unión íntima con aquellas, o en una disposición separada.

Los dibujos y las descripciones anteriores no están destinados a representar las únicas formas de la

invención con respecto a los detalles de su construcción y manera de funcionamiento. Se contemplan cambios en la forma y en la proporción de partes, así como la sustitución de equivalentes, según lo puedan sugerir las circunstancias o se crea oportuno; y aunque se han empleado términos específicos, se usan sólo en un sentido genérico y descriptivo, y no con fines limitativos, estando delineado el alcance de la invención por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un sensor para medir amoníaco gaseoso y líquido o aminas volátiles, comprendiendo el sensor:
- a) un alojamiento (44).
- 5 b) un electrolito (40) que está contenido en el alojamiento (44), en el que el electrolito (40) incluye un ion manganeso Mn^{2+} oxidable, en el que el electrolito (40) comprende un disolvente orgánico que se selecciona del grupo que consiste en carbonato de propileno, butilolactona, y sus mezclas,
- c) un electrodo (30) de medida, en contacto con el electrolito (40), comprendiendo el electrodo (30) de medida una capa (90) soporte y una capa (92) de catalizador, siendo el catalizador eficaz para catalizar la oxidación del ión manganeso oxidable en presencia del componente diana, y
- 10 d) un contraelectrodo (18) en contacto con el electrolito (40).
2. El sensor según la reivindicación 1, en el que la capa soporte (90) está en contacto con el componente diana, y la capa (92) de catalizador está en contacto con el electrolito (40).
3. El sensor según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la oxidación da como resultado un flujo de carga que está relacionado con la concentración del componente diana, y en el que la capa (90) soporte comprende una barrera de difusión en contacto íntimo con la capa (92) de catalizador, siendo la barrera de difusión eficaz para proporcionar una barrera impermeable al electrolito (40).
- 15 4. El sensor según la reivindicación 1, en el que el electrolito (40) comprende además polimetacrilato de metilo.
5. El sensor según la reivindicación 4, en el que el electrolito (40) está inmovilizado en forma de un gel.
- 20 6. El sensor según la reivindicación 1, en el que el ión manganeso oxidable se proporciona como una sal seleccionada del grupo que consiste en nitrato de manganeso (II), sulfato de manganeso (II), cloruro de manganeso (II), y sus mezclas.
7. El sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 6, en el que la capa (90) soporte está hecha de politetrafluoroetileno.
- 25 8. El sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en polvo de oro, polvo de grafito o fieltro de grafito, y sus mezclas.
9. El sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el catalizador está unido a la capa (90) soporte.
- 30 10. El sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el componente diana es amoníaco o una amina volátil.
11. El sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el contraelectrodo (18) es eficaz para reducir oxígeno a agua.
12. El sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el contraelectrodo (18) consiste en tela de carbono o lana de carbono.
- 35 13. El sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el sensor comprende además un electrodo de referencia (28).
14. El sensor según la reivindicación 13, en el que el electrodo de referencia (28) contiene una mezcla de polvo de rutenio y un aglutinante hidrófobo.
- 40 15. Uso de un sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14 en un detector electroquímico para medir un componente diana en una muestra gaseosa o líquida.

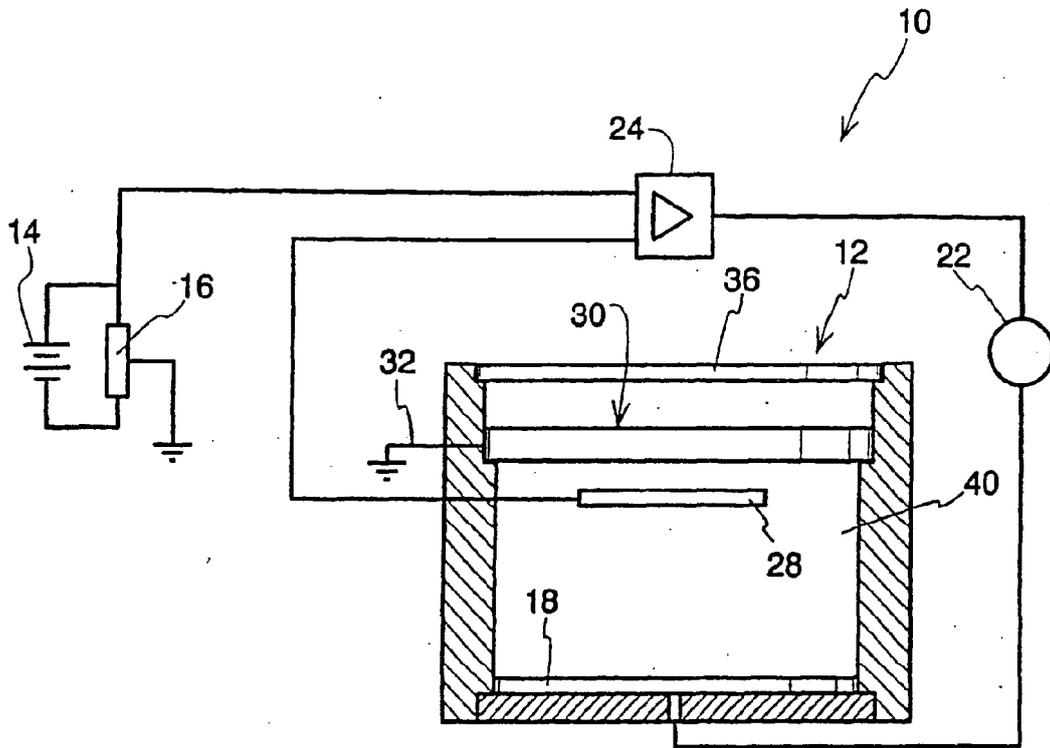


Fig. 1

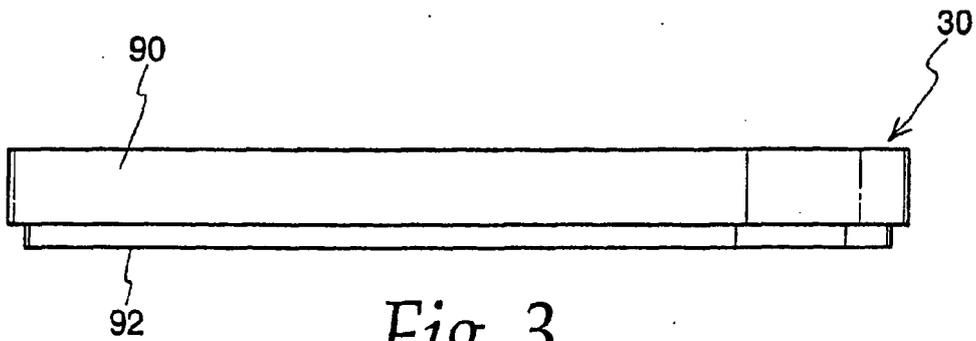


Fig. 3

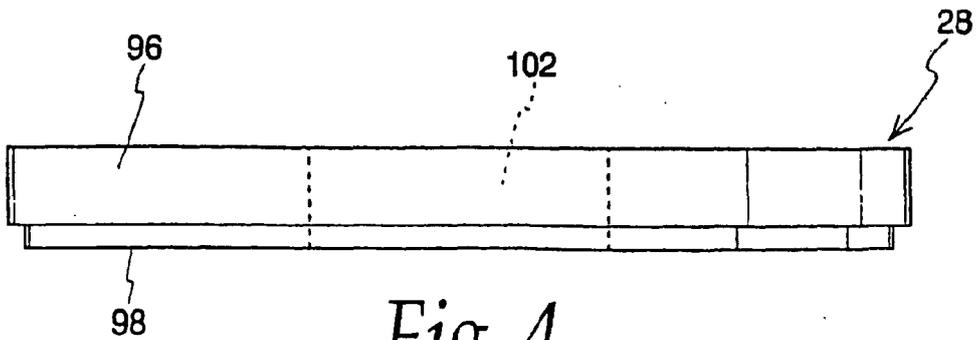


Fig. 4

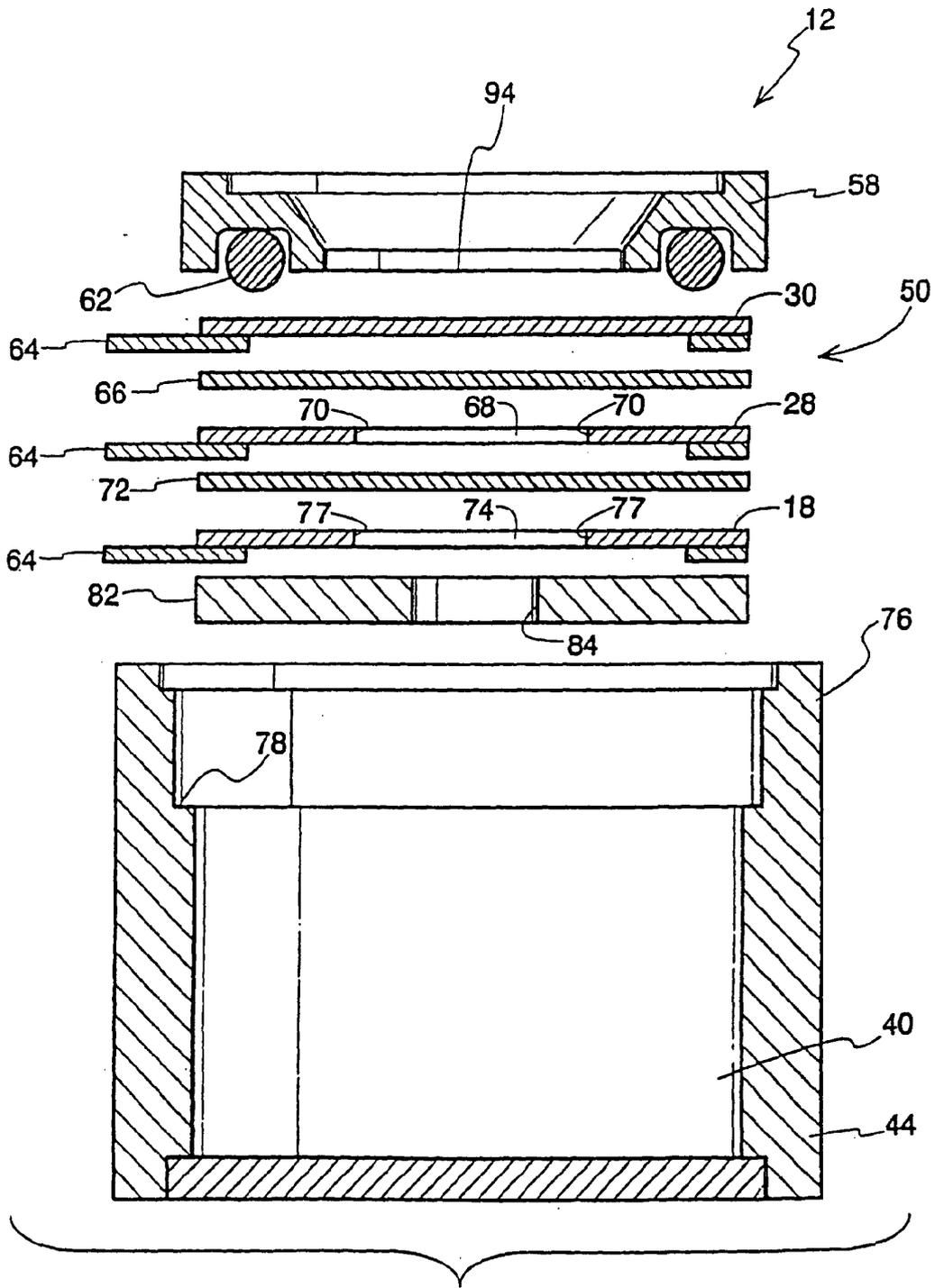


Fig. 2