

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 808**

51 Int. Cl.:

G01V 8/00 (2006.01)

G01N 27/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08802832 .9**

96 Fecha de presentación: **08.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2201411**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2010**

54 Título: **APARATO PARA LA DETECCIÓN DE SUSTANCIAS QUÍMICAS O BIOLÓGICAS Y MÉTODO PARA LIMPIAR EL APARATO.**

30 Prioridad:
18.10.2007 US 874672

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.12.2011

73 Titular/es:
**EADS DEUTSCHLAND GMBH
WILLY-MESSERSCHMITT-STRASSE
85521 OTTOBRUNN, DE**

72 Inventor/es:
**MÜLLER, Gerhard;
HELWIG, Andreas y
GÖBEL, Johann**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 369 808 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).

DESCRIPCIÓN

Aparato para la detección de sustancias químicas o biológicas y método para limpiar el aparato.

5 ANTECEDENTES Y SUMARIO DEL INVENTO

El invento se refiere a un detector químico y biológico de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1. Además, el invento se refiere, también, a un método para indicar el momento en que es necesaria la limpieza de un instrumento analítico.

10 Los dispositivos de detección de esta clase se utilizan en los portales de control de seguridad (SSP) que, con frecuencia, se encuentran en aeropuertos, en caminos de paso con protección de seguridad de edificios y similares. Los dispositivos se utilizan, principalmente, para detectar sustancias químicas o biológicas y, en particular, para evitar ataques terroristas con explosivos. En tales portales, una persona o un objeto es expuesto a una o más descargas de aire con el fin de desprender cualesquiera partículas de explosivo que puedan estar presentes en las prendas o en la superficie y llevarlas al detector usualmente construido como un espectrómetro de movilidad de iones (IMS). En la posición del detector, las partículas se convierten en fragmentos gaseosos - en particular óxidos de nitrógeno (NO_x) - gracias a los cuales puede identificarse el explosivo.

20 El documento US 5606264 A describe un sensor de humedad para módulos electrónicos. El propósito del sensor es la detección de agua que haya penetrado a través de módulos electrónicos herméticamente cerrados o encapsulados en plástico. Por tanto, el sensor tiene un par de conductores espaciados montados en un aislador dentro del encapsulado. Cuando en el encapsulado penetra humedad que contiene una pequeña cantidad de iones, los conductores son cortocircuitados y se detecta la humedad.

25 En funcionamiento en la práctica, los sistemas antes mencionados tienen una alta tasa de falsas alarmas, lo que da lugar a problemas debido a los retrasos resultantes, en particular en el tratamiento de los pasajeros. Durante el funcionamiento de tales dispositivos, los detectores son expuestos a muchas sustancias con olores diferentes, que tienen tendencia a acumularse en las superficies internas de dichos portales, donde pueden ser convertidas en sustancias secundarias, y que, en el caso más desfavorable, pueden impedir una detección fiable de trazas de explosivos.

30 Realizando mediciones, puede mostrarse que en las superficies internas de los portales pueden crearse, por adsorción de la humedad ambiente, delgadas capas de agua, así como, también por adsorción, dentro de los propios instrumentos analíticos. Tales capas de agua, a su vez, pueden absorber y acumular, de forma relativamente rápida, vapores que se disocian electrolíticamente y que, subsiguientemente, son emitidos muy lentamente de nuevo al ambiente. En este proceso de desorción, en el instrumento analítico puede formarse, particularmente, un fondo de NO₂ gaseoso y/o de nitrato de amonio sólido. Ambas sustancias de traza pueden influir negativamente sobre la capacidad de detección de explosivos.

40 Por tanto, un objeto del presente invento es proporcionar un dispositivo mejorado para la detección de sustancias químicas y biológicas, tal que se reduzcan o se eviten las distorsiones del detector a la hora de detectar sustancias químicas o biológicas.

45 Estos y otros objetos y ventajas se consiguen mediante el detector de acuerdo con la reivindicación 1, y el método de acuerdo con la reivindicación 9.

Más particularmente, el invento se basa en la idea de proporcionar un sensor en el interior del dispositivo que mida el grado de contaminación de las superficies así como, particularmente, el del instrumento analítico. Como resultado, este sensor de contaminación proporciona una señal mediante la cual puede determinarse la necesidad de limpiar el dispositivo (y, en particular, el instrumento analítico). Por tanto, pueden reducirse las falsas alarmas y puede determinarse un intervalo óptimo entre limpiezas, de forma que la limpieza sólo tendrá lugar cuando sea necesaria. Además, no se producen más distorsiones de los resultados de medición, de modo que el sensor puede, también, volver a utilizarse tras la limpieza. Pueden detectarse con prontitud contaminaciones en el instrumento analítico por adsorción de gases solubles en agua en el alojamiento del dispositivo o del portal. Se indica por tanto con prontitud la necesidad de realizar la limpieza del instrumento analítico.

60 La condición de contaminación de capas de agua adsorbida en el interior del dispositivo y del instrumento analítico, respectivamente, se detecta por medio de un sensor de contaminación y durante la interpretación de los resultados analíticos se indican los problemas resultantes.

Los procesos de limpieza en las superficies internas del dispositivo y del instrumento analítico, respectivamente, pueden iniciarse tan pronto como la señal de salida del sensor de contaminación supere un valor de umbral.

65 En lo que sigue, se describirá con detalle el funcionamiento de un sensor de contaminación de acuerdo con el invento, dispuesto en el interior de un dispositivo para la detección de sustancias químicas o biológicas. Un sensor de este tipo consiste, por ejemplo, en un cristal de diamante con una superficie hidrogenada.

En principio, los cristales de diamante no impurificados son no conductores. Sin embargo, se ha encontrado que los diamantes sin impurificaciones dotados de superficies hidrogenadas, tienen una conductividad superficial de tipo P, que depende de la presencia de una delgada capa de agua adsorbida. Se estima que el grosor de esta capa es de, aproximadamente, 1 nm. Se ha encontrado que la medida de la conductividad superficial es función del valor del pH de la capa de agua adsorbida. Este último, a su vez, se ve influido por la presencia de vapores o gases que se disocian electrolíticamente en la atmósfera gaseosa ambiente. Como la humedad del aire puede depositarse por adsorción, en principio, sobre cualquier superficie, se ha encontrado que los procesos de disociación en la capa de humedad puede tener lugar sobre cualquier superficie, incluyendo en particular las superficies del portal de control de seguridad e, igualmente, en el interior de los instrumentos analíticos y los dispositivos de medición sin, no obstante, causar simultáneamente efectos que puedan medirse.

La capacidad de almacenamiento de recubrimientos de agua adsorbida podría detectarse exponiendo un sensor de HD (diamante hidrogenado) a diferentes vapores de carácter ácido y básico. En este caso, tiene lugar una reacción del sensor ante dos exposiciones sucesivas a vapores de HNO_3 y a vapores de NH_4OH . En el primer caso, sobre el ácido se desarrollan vapores de NO_2 (es decir, gases reactivos), que están presentes en todas partes en concentraciones variables en forma de gases de combustión. En el último caso, se generan vapores de NH_3 . El NH_3 puede aparecer en el aire ambiente como resultado de emisiones agrícolas. Además, el NH_3 está relacionado químicamente con el gran grupo de aminas presentes en muchas sustancias odoríferas.

En este caso, se ha encontrado que los vapores que contienen ácidos y los vapores que contienen bases, reaccionan fuertemente y de manera opuesta en lo que respecta a la conductividad eléctrica de un sensor de HD. Se ha encontrado, también, que la absorción de esta contaminación por vapores en la capa de humedad adsorbida tiene lugar muy rápidamente. En este caso, la recuperación de la señal del sensor se produce muy lentamente, lo que puede reconocerse por una caída de la señal al aproximarse al punto neutro ($\text{pH}=7$).

La lenta caída tras una exposición concluida puede explicarse por la hidratación de los iones NO_3^- que sigue al proceso de disolución (hidratación = formación de una esfera de coordinación de dipolos de agua alineados alrededor del ión NO_3^- central). Esta hidratación hace que la nueva evaporación del NO_2 absorbido sea más difícil. En conexión con las superficies del portal, esto quiere decir que el NO_2 presente en el entorno en bajas concentraciones se acumula en las capas de humedad adsorbida sobre las paredes y que, en el futuro, puede ser liberada de nuevo durante largos períodos de tiempo. Por tanto, consideraciones similares se aplican, también, al caso de una exposición a NH_3 . En particular, la absorción de NH_3 tiene lugar, de nuevo, muy rápidamente y, en contraste, la liberación se produce muy lentamente. El hecho de que la resistencia del sensor se aproxime de nuevo a la resistencia base del sensor después de la exposición al NH_3 , sugiere un efecto de neutralización.

Investigaciones adicionales con otras sustancias muestran que, en función de las sustancias, pueden producirse reacciones, de distinta intensidad. En conjunto, los exámenes han mostrado que en el caso del NO_2 son de esperar reacciones particularmente intensas que enmascaran la detección de explosivos y en el caso de las sustancias odoríferas tipo aminas. Las reacciones de distinta intensidad pueden tener explicación en la variabilidad de tres magnitudes que conciernen a la presión de vapor de los diversos líquidos, la solubilidad de los vapores en el electrolito líquido sobre la superficie del sensor y la facilidad con la que puede tener lugar una disociación electrolítica en la capa de agua adsorbida. En lo que sigue, la Tabla 1 muestra la presión de vapor, la solubilidad y la capacidad de disociación de diferentes vapores en agua.

Ácido/Base	$P_{\text{vapor}} (20^\circ\text{C})$	Solubilidad	pK_a/pK_b
CLH	4260 mbar	Buena solubilidad en agua (850 g/L)	-6
NO_3H	9,4 mbar (68%) 56 mbar (100%)	Completamente miscible con agua	-1,32
SO_4H_2	0,0001 mbar	Completamente miscible con agua	-3
PO_4H_3	0,038 mbar	Completamente miscible con agua	1,96
CH_2O_2	28 mbar	Miscible con agua, etanol y glicol	3,75
NH_3	8,572 bar	Miscible con agua (702 litros de NH_3 en 1 litro de H_2O)	$\text{pK}_a = 23$ $\text{pK}_b = -9$
NaOH	1,19 mbar	Bien miscible con agua	
H_2O_2	1,9 mbar	Completamente miscible con agua	11,6

(CH ₃) ₂ CO (acetona)	233 mbar	Bien miscible con agua	20
---	----------	------------------------	----

5 Tabla 1: Presión de vapor, solubilidad y capacidad de disociación de varios vapores en agua

10 El sensor tiene, preferiblemente, una superficie semiconductor con una película de humedad, pudiendo medirse el valor del pH de la película de humedad y siendo las sustancias disociables en la película de humedad. La disociación puede hacer cambiar el valor del pH de la película de humedad, en cuyo caso se genera una transferencia de carga en el semiconductor, de modo que el sensor se construye como un sensor de pH y se utiliza como sensor de valor de umbral. El dispositivo tiene un transductor que se construye para medir la transferencia de carga en el semiconductor. Tales transductores se denominan, también, convertidores e, independientemente de la magnitud física de una señal recibida, proporcionan un voltaje eléctrico que guarda una relación conocida o determinable con la magnitud medida, de forma que la señal puede ser sometida a un tratamiento adicional. En el presente caso, el convertidor se construye para permitir la medición de la transferencia de carga en el semiconductor, de modo que el cambio de la transferencia de carga sea medido por el convertidor (transductor). La contaminación del dispositivo medidor o del portal puede, por tanto, ser leída a partir del sensor o a partir de un dispositivo de lectura conectado.

20 El detector y/o el sensor de acuerdo con el invento se construyen, ventajosamente, como un sensor de HD y tiene un cristal de diamante con una superficie hidrogenada con conductividad superficial. El dispositivo puede construirse, por ejemplo, como un componente de un arco de seguridad o de un portal para la detección de sustancias en personas y/o en objetos. En particular, tales dispositivos son adecuados para equipar arcos de seguridad en aeropuertos o edificios en los que la seguridad sea relevante, con el fin de controlar a las personas en cuanto a sustancias químicas o biológicas.

30 De acuerdo con el invento, el momento en que se hace necesario limpiar el dispositivo (y el instrumento analítico en él contenido) se detecta midiendo por medio del sensor de contaminación y se ofrece como información. La detección de la medición del momento tiene lugar merced a un cambio de valor del pH. Cuando la contaminación del instrumento analítico o del dispositivo llega a un valor al que se hace necesaria una limpieza, el momento de la limpieza así como la duración del intervalo entre limpiezas, puede proporcionarse merced a información ofrecida por el sensor de contaminación. Puede, por tanto excluirse la ocurrencia de falsas alarmas ya que, cuando se utiliza el método de acuerdo con el invento, ya no se alcanzará el grado de contaminación al que puede dispararse una falsa alarma. En lo que sigue, se describen por tanto varios métodos para la limpieza de superficies para la reducción y la prevención de sustancias que interfieran en los instrumentos analíticos, al igual que en el portal o el dispositivo.

40 Un método de limpieza utiliza la evaporación térmica del agua de la superficie, que también puede acelerarse térmicamente, expulsando las sustancias disueltas de la capa de agua adsorbida. Es sabido que el agua de la superficie se evapora cuantitativamente a temperaturas de, aproximadamente, 200°C. Por tanto, con el fin de causar una evaporación fiable de la capa de agua sobre la superficie respectiva, se proporciona una temperatura de 150°C, preferiblemente una temperatura de 175°C y, de manera particularmente preferible, una temperatura de unos 200°C del sensor o del detector.

45 Otro método para limpiar las superficies correspondientes se pone en práctica utilizando oxidantes, tales como ozono generado eléctricamente o peróxido de hidrógeno (H₂O₂) añadido dosificado, sobre las superficies. Por ejemplo, la resistencia del diamante hidrogenado puede reducirse de nuevo hasta un valor neutro por medio de una acción múltiple de ozono con una fracción de 300 ppb.

50 Otro método de limpieza de las superficies del sensor incluye la irradiación de la superficie semiconductor provista de la película de humedad, empleando luz ultravioleta. En este caso, pueden generarse efectos fotocatalíticos que conduzcan a una reducción acelerada de la contaminación química adsorbida.

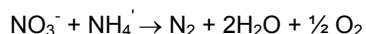
55 Puede conseguirse una limpieza fotocatalítica de las superficies internas del dispositivo y del instrumento analítico, respectivamente, mediante la aplicación de polvo nanocrystalino de óxido de titanio.

60 La necesidad del método de limpieza anteriormente descrito puede demostrarse dentro del alcance del presente invento mediante el siguiente experimento. Después de una disociación de NO₃H y de exposiciones a NH₃, que fueron llevadas a cabo en sucesión, se observó un rápido retorno a la línea base del sensor. Este efecto de compensación puede alcanzarse merced a la formación y precipitación de un compuesto salino de acuerdo con



65 Sin embargo, el nitrato de amonio, en sí mismo es un explosivo. La colección y la detección de partículas precipitadas pueden dar lugar, por tanto, fácilmente a falsas alarmas. Con el fin de impedir la generación de sustancias que interfieran directamente, las capas de absorción en un portal de control de seguridad deben limpiarse fotocatalíticamente tras cada desviación mensurable respecto del punto neutro de la línea base del sensor (pH = 7). En el último

caso, puede utilizarse como base una limpieza verdadera de acuerdo con la ecuación de reacción



- 5 Como resultado de los métodos antes mencionados para limpiar las superficies detectoras y para la reducción y la prevención de sustancias que interfieran en las superficies, puede desarrollarse un sistema de limpieza automático, de modo que pueda utilizarse al menos uno de los métodos de limpieza antes mencionados para limpiar las superficies del sensor cuando el sensor para la detección de la contaminación proporcione la información para la limpieza.
- 10 Otros objetos, ventajas y nuevas características del presente invento resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada del invento cuando se considera en conjunto con los dibujos anejos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 15 La única figura es una vista esquemática de una realización del presente invento.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

- 20 La figura muestra un dispositivo 1 para la detección de sustancias químicas o biológicas construido esencialmente como un portal rectangular. La realización preferida descrita se denomina también "portal de control de seguridad (SSP)" o arco de seguridad, y se utiliza para la detección de sustancias químicas o biológicas en personas y/u objetos.

- 25 La detección de tales sustancias tiene lugar mediante un instrumento analítico 2 que, en el presente caso, está previsto en forma de espectrómetro de movilidad de iones (IMS) y que se ilustra como un rectángulo en el borde inferior derecho del dispositivo 1.

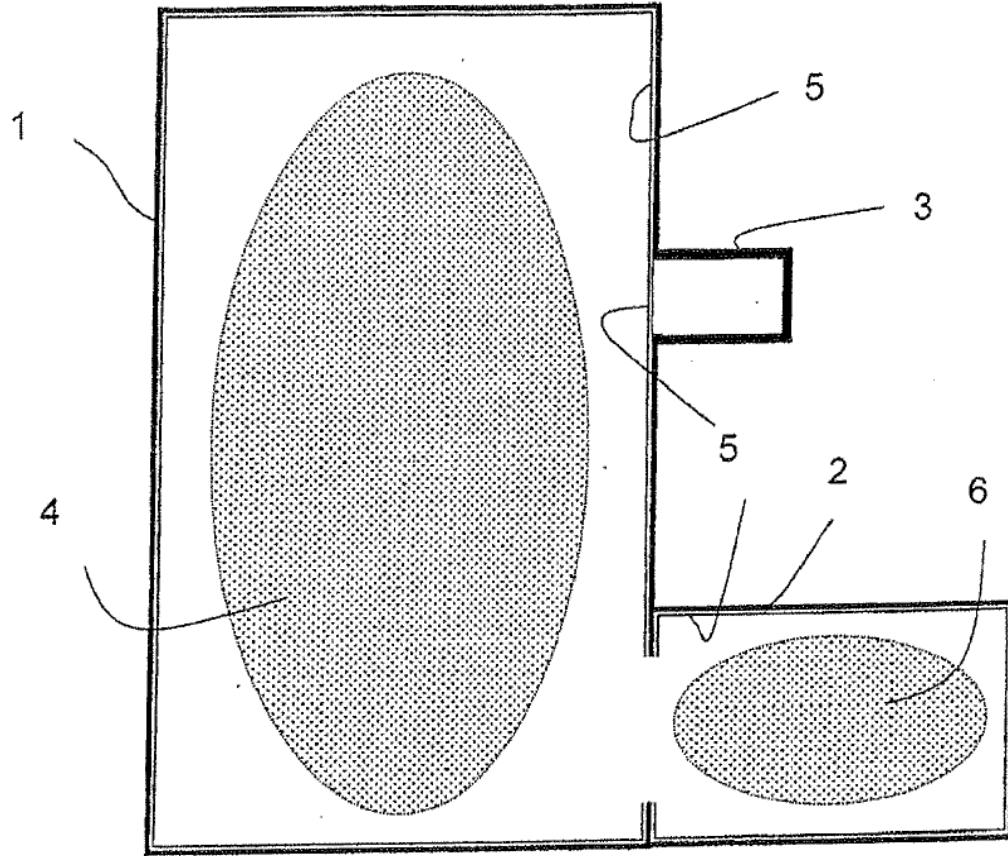
- 30 Además, en el dispositivo 1 está previsto un sensor de contaminación 3 que, en la figura, está dispuesto ligeramente por encima del instrumento analítico 2, lateralmente en el dispositivo 1. En la presente realización, el sensor de contaminación 3 es un sensor de HD con un cristal de diamante que tiene una superficie hidrogenada, con conductividad superficial. En este caso, la superficie del sensor apunta hacia la superficie interior del dispositivo 1. La superficie semiconductor del sensor de contaminación 3 tiene una película de humedad 5 cuyo valor de pH puede ser medido por el sensor de contaminación 3.

- 35 Tan pronto como el sensor de contaminación 3 detecta que las películas de humedad 5 o recubrimientos de agua que ocurren naturalmente en las superficies internas del dispositivo 1 y del instrumento analítico 2, contienen sustancias que pueden perjudicar al funcionamiento del instrumento analítico, el sensor de contaminación 3 dispara un mecanismo de limpieza 4 en el dispositivo 1, que está representado como niebla o radiación, y/o un mecanismo de limpieza 6 del instrumento analítico 2. Después de haber ejecutado satisfactoriamente la limpieza, el dispositivo 1 y el instrumento analítico 2 son devueltos a su condición inicial y, entonces, pueden utilizarse de nuevo completamente para la detección de sustancias peligrosas.

- 45 El mecanismo de limpieza 4 del dispositivo 1 y el mecanismo de limpieza 6 del instrumento analítico 2 pueden contener, entre otras cosas, una fotocatalisis aplicando polvo nanocristalino de óxido de titanio (TiO₂) a las superficies internas del dispositivo 1 para la detección de sustancias químicas o biológicas y del instrumento analítico 2. Además, puede proporcionarse un tratamiento con ozono generado eléctricamente, que provoque la conversión oxidativa de sustancias interferentes. Asimismo, puede proporcionarse una adición dosificada de H₂O₂ que provoque la conversión oxidativa de las sustancias interferentes.

REIVINDICACIONES

1. Un detector (1) químico y biológico, comprendiendo dicho detector: un instrumento analítico (2) para detectar sustancias químicas o biológicas y para proporcionar información relativa a la presencia, cualitativa o cuantitativa, de las sustancias; y un sensor de contaminación (3) para medir un grado de contaminación contenida en humedad en el instrumento analítico del dispositivo;
- 5
- caracterizado porque el sensor de contaminación (3) tiene, en todo momento, una película de humedad (5) en, al menos, una superficie y está provisto de medios para medir un cambio del valor del pH de la película formada por la humedad.
- 10
2. El detector (1) químico y biológico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la película de humedad (5) está sobre una superficie semiconductora del sensor de contaminación (3); puede medirse un valor de pH de la película de humedad; y las sustancias son disociables en la película de humedad (5).
- 15
3. El detector (1) químico y biológico de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el valor del pH de la película de humedad (5) es cambiado por la disociación; y se genera una transferencia de carga en el semiconductor, de tal modo que el sensor de contaminación (3) forma un sensor de pH que funciona como sensor de valor de umbral.
- 20
4. El detector (1) químico y biológico de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende además un transductor que mide la transferencia de carga en el semiconductor.
5. El detector (1) químico y biológico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sensor de contaminación (3) es un sensor de HD.
- 25
6. El detector (1) químico y biológico de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el sensor de contaminación (3) tiene un cristal de diamante con una superficie hidrogenada que tiene conductividad superficial.
7. El detector (1) químico y biológico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el dispositivo comprende un arco de seguridad para detección de sustancias en personas y/u objetos.
- 30
8. El detector (1) químico y biológico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el instrumento analítico (2) está previsto como un espectrómetro de movilidad de iones (IMS).
- 35
9. Un método para indicar el momento en que es necesaria una limpieza de un instrumento analítico para la detección de agentes químicos o biológicos constituido por un detector químico y biológico, teniendo el detector un sensor de contaminación que mide el grado de contaminación contenida en la humedad del instrumento analítico, en el que la contaminación contenida en la humedad puede consistir en sustancias interferentes, en el que el momento para limpiar el instrumento analítico y/o el dispositivo se determina midiendo un cambio del valor del pH de una película de humedad presente en todo momento en, al menos, una superficie del sensor de contaminación, y se ofrece como información.
- 40
10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la limpieza se realiza por desorción térmica de la película de humedad.
- 45
11. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la limpieza se realiza por regeneración superficial; y para la regeneración superficial se utilizan oxidantes, incluyendo al menos uno de entre ozono generado eléctricamente y H₂O₂ añadido dosificado.
- 50
12. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la limpieza se realiza iluminando una superficie semiconductora provista de la capa de humedad utilizando luz ultravioleta.
13. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que las superficies internas del detector están recubiertas con TiO₂ nanocristalino y la limpieza de las superficies internas del detector y/o del instrumento analítico se lleva a cabo por oxidación fotocatalítica.
- 55



Figura