

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 404**

51 Int. Cl.:
G01N 33/00 (2006.01)
G01N 33/497 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09177650 .0**
96 Fecha de presentación: **01.12.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2330416**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.06.2011**

54 Título: **Procedimiento para la verificación de una sustancia electroquímica en una muestra de gas**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.05.2012

73 Titular/es:
Dräger Safety AG & Co. KGaA
Revalstrasse 1
23560 Lübeck, DE

72 Inventor/es:
Stock, Burkhard

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 380 404 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

Procedimiento para la verificación de una sustancia electroquímica en una muestra de gas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la verificación de una sustancia electroquímica en una muestra de gas según la reivindicación 1.

Los procedimientos para la determinación de magnitudes características de una sustancia electroquímica en una muestra de gas se han dado a conocer por el documento DE 43 44 196 C2 y por el documento US 5048321.

10 En los procedimientos conocidos se calcula la proporción de la sustancia electroquímica en la muestra de gas a partir de una integración a lo largo de la superficie encerrada entre una curva de referencia y un valor máximo de una magnitud de medición física. Para el cálculo se utilizan, al mismo tiempo, superficies parciales como integrales parciales de la integral total, a partir de las cuales se pueden determinar diferentes magnitudes características de la sustancia que hay que determinar como, por ejemplo, la proporción de concentración en la muestra de gas o el tipo de sustancia.

15 Un reconocimiento de la sustancia electroquímica tiene lugar sobre la comparación de las superficies parciales, que se forman a partir del recorrido de la curva de una magnitud de medición eléctrica de la célula de medición y del tiempo. La presencia de otras sustancias químicas conduce a un desarrollo más lento de los procesos electroquímicos. Como resultado de ello, varía el perfil del valor de medición eléctrico a lo largo del tiempo. Con ello varía también la relación entre las porciones de superficie.

20 En los procedimientos conocidos, ha resultado que un envejecimiento de la célula de medición así como una reducción de la temperatura conducen a un aumento de la resistencia interna de la célula de medición. Como consecuencia de ello, sus procesos electroquímicos transcurren ralentizados.

25 En la célula de medición conocida varía por consiguiente el recorrido de la curva de la señal de medición con el aumento del envejecimiento de la célula de medición. De este modo, el perfil de la curva se hace más plano y ancho en el transcurso del tiempo de utilización. Una variación similar del recorrido de la curva de la señal de medición aparece también en caso de existir otras sustancias electromecánicas. Por consiguiente, un perfil de la curva más plano puede resultar también de un envejecimiento o de una temperatura más baja de la célula de medición electroquímica o también de la presencia de otras sustancias electroquímicas.

30 La invención se plantea por consiguiente el problema de mejorar de tal manera un procedimiento de evaluación para un valor de medición eléctrico de una célula de medición electroquímica que la proporción de concentración de la sustancia que hay que determinar se pueda determinar, con una gran estabilidad a largo plazo, a lo largo del tiempo de utilización de la célula de medición.

35 Este problema se resuelve mediante un procedimiento para la verificación de una sustancia electroquímica en una muestra de gas con las características de la reivindicación 1.

40 En las reivindicaciones que dependen de ella se indican estructuraciones ventajosas y perfeccionamientos de la invención.

45 La solución del problema tiene lugar gracias a que se analizan las pendientes del recorrido de un valor de medición eléctrico que varía con el tiempo, que genera una curva característica que asciende desde una curva de referencia hasta un valor máximo y regresa de nuevo a la curva de referencia, en una zona tras la superación del valor máximo.

50 Esto tiene lugar gracias a que, en una primera etapa del procedimiento, se determina un primer y segundo intervalos en la zona de la curva característica tras la superación del valor máximo, comprendiendo el primer intervalo la zona de curva característica próxima al valor máximo y el segundo intervalo la zona de curva característica próxima a la curva de referencia. Además, se calcula la relación de pendientes del primer y segundo intervalos de la curva característica y, a continuación de ello, se compara con un valor de referencia de la relación de pendientes del primer y el segundo intervalos de esta sustancia electroquímica.

55 De manera ventajosa, se puede mejorar gracias a ello la fiabilidad del resultado de medición de una célula de medición electroquímica. En especial se puede aumentar con ello, en caso de utilización de la célula de medición electroquímica en un aparato para la medición del alcohol en el aire espirado, la fiabilidad del resultado de medición. Esto es válido, en especial, para la influencia de otras sustancias electroquímicas sobre la sustancia electroquímica que hay que determinar.

60 Mediante la clara mejora del procedimiento según la invención se pueden utilizar los resultados de medición de aparatos de medida electrónicos de mano para la medición del alcohol espirado, basados en un procedimiento de detección electroquímico, también para peritajes judiciales. Se puede excluir que el resultado de medición esté

falseado por influencias exteriores tales, como por ejemplo, una avería del aparato o a causa de sustancias ajenas.

En otra estructuración ventajosa del procedimiento según la invención el primer intervalo se puede extender desde un porcentaje del valor máximo de aproximadamente el 90% hasta un porcentaje del valor máximo de aproximadamente el 80%. Además, el segundo intervalo se puede extender desde un porcentaje del valor máximo de aproximadamente el 20% hasta un porcentaje del valor máximo de aproximadamente el 10%.

La sustancia electroquímica que hay que determinar comprende en especial etanol para la medición de alcohol en el aire espirado. El valor de referencia de la relación de pendientes del primer y segundo intervalos de la sustancia electroquímica que hay que determinar se calcula durante la primera calibración del sensor electroquímico.

Además, están previstos medios para el almacenamiento del valor de referencia.

En otra estructuración ventajosa del procedimiento según la invención el resultado de medición se define como no válido si el valor de referencia se desvía del valor calculado de la relación de pendientes de la curva característica del primer y segundo intervalos. De manera alternativa, puede estar previsto un valor límite fiable y tener lugar un rechazo del resultado de medición al ser superado por el valor límite admisible.

En otra alternativa del procedimiento según la invención puede tener lugar una corrección del resultado de medición, si el valor de referencia se desvía del valor calculado de la relación de pendientes de las curvas características del primer y segundo intervalos o supera un valor límite admisible. Una corrección del resultado de medición puede tener lugar al mismo tiempo mediante una reducción del porcentaje de la sustancia electroquímica en la muestra de gas. Una desviación del valor de referencia respecto al valor calculado de la relación de pendientes en la curva característica del primer y segundo intervalos se puede señalar, de manera ventajosa, de forma visual o acústica.

El procedimiento según la invención se puede utilizar en un dispositivo para la medición del alcohol en especial en un aparato para la medición del alcohol en el aire espirado.

La presente invención se explica de forma más detallada haciendo referencia a los dibujos adjuntos, designando signos de referencia iguales figuras iguales.

En el dibujo:

la Fig. 1 muestra la representación de la evolución temporal del valor de medición eléctrico de un sensor electroquímico de una muestra de gas con etanol,

la Fig. 2 muestra una representación de la evolución temporal de los valores de medición eléctricos de un sensor electroquímico de una muestra de gas con etanol y una muestra de gas con una mezcla etanol/metanol,

la Fig. 3 muestra la representación esquemática de un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento.

En la Fig. 1, está representado el recorrido de un valor corriente de un sensor 48 electroquímico (representado en la Fig. 3), tras la carga de una muestra de gas 42 con etanol, a lo largo de un eje del tiempo 14 y un eje de la corriente 16. El valor corriente, que varía con el tiempo, del sensor 48 electroquímico aumenta desde una curva de referencia 10 de forma empinada hasta un valor máximo 12 y cae desde el valor máximo 12, de manera exponencial, de nuevo hacia la curva de referencia 10. La curva característica 18 representada en la Fig. 1 corresponde a la curva característica corriente/tiempo del etanol. Un análisis experimental dio como resultado que en la zona de curva característica entre el valor máximo 12 y la curva de referencia 10 se trata de una superposición de varias funciones exponenciales con tiempos de decrecimiento diferentes, los cuales son provocados por una transformación en varias etapas de etanol hasta CO₂ y agua. Se demuestra además que en caso de un envejecimiento del sensor 48 electroquímico así como a temperaturas bajas los procesos electroquímicos tienen lugar con mayor lentitud. Sin embargo, se conserva la forma principal de la curva característica corriente/tiempo 18.

En la Fig. 2 está representada para la curva característica corriente/tiempo 18 del etanol otra curva característica corriente/tiempo 20 para una mezcla de etanol y metanol. Esta mezcla de etanol y metanol dispone de otras etapas de reacción con un comportamiento temporal distinto. La curva característica corriente/tiempo 20 de la mezcla ya no es afín a la del etanol. Un decrecimiento de la curva característica corriente/tiempo del metanol tras la superación del valor máximo 12 es claramente más plano, dado que la oxidación del metanol tiene lugar mediante otras etapas que la del etanol.

En la utilización del procedimiento según la invención se determinan, en una primera etapa, un primer intervalo 30 y un segundo intervalo 32 en la zona de la curva característica tras la superación del valor máximo 12. El primer intervalo 30 es formado al mismo tiempo por un valor corriente 22 en un instante 1 y un valor corriente 24 en un instante 2. El segundo intervalo es formado por un valor corriente 26 en un instante 3 y por un valor corriente 28 en un instante 4. De manera ventajosa el valor corriente 22 corresponde a un porcentaje de aproximadamente el 90% del valor máximo 12 y el valor corriente 24 a un porcentaje de aproximadamente el 80% del valor máximo 12. El

valor corriente 26 corresponde aproximadamente al 20% del valor máximo 12 y el valor corriente 28 corresponde aproximadamente al 10% del valor máximo 12.

5 En otra etapa del procedimiento se calcula la relación de pendientes de la curva característica corriente/tiempo 18 del etanol del primer y segundo intervalos 30, 32. La pendiente del primer intervalo 30 resulta de acuerdo con la fórmula:

$$F1 = (\text{valor corriente 22} - \text{valor corriente 24}) / (\text{instante 1} - \text{instante 2})$$

10 La pendiente del segundo intervalo 32 resulta, de manera análoga, de acuerdo con la fórmula:

$$F2 = (\text{valor corriente 26} - \text{valor corriente 28}) / (\text{instante 3} - \text{instante 4})$$

15 Por consiguiente resulta una relación de pendientes S de acuerdo con la fórmula:

$$S = S1 / S2.$$

20 En una etapa posterior se compara, la relación calculada de las pendientes S con un valor de referencia S_{ref} de la relación de pendientes del primer y segundo intervalos 30, 32 de esta sustancia electroquímica, según la fórmula:

$$K = S / S_{ref}.$$

25 El valor de comparación K es independiente de la edad del sensor 48 electroquímico. El valor de comparación K depende únicamente de la sustancia electroquímica transformada en el sensor 48 electroquímico. El valor de referencia S_{ref} de la relación de pendientes del primer y segundo intervalos 30, 32 de la sustancias electroquímica que hay que determinar se calcula, durante una primera calibración del sensor 48 electroquímico, en general después de su fabricación y se almacena a continuación. Si tiene lugar una carga del sensor 48 electroquímico con una muestra de gas 42 de etanol, resulta un valor de comparación de $K = 1$. Si a la muestra de gas 42 de etanol se le añade la sustancia electroquímica metanol entonces el valor de comparación K aumentará correspondientemente. 30 La curva característica corriente/tiempo 20 es variada correspondientemente, comparada con la curva característica corriente/tiempo 18 del etanol.

35 La curva característica 20 del etanol y el metanol, representada a título de ejemplo en la Figura 2, corresponde a una mezcla de 120 ppm de etanol y de 60 ppm de metanol. La señal de corriente cae, después de un máximo 12 del valor corriente, correspondientemente de una manera más plana, dado que la transformación de metanol tiene lugar de una manera esencialmente más lenta que la transformación del etanol. La porción de curva característica antes del valor máximo 12 es determinada por el etanol, siendo determinada la porción del metanol después del valor máximo 12. A causa de la curva característica corriente/tiempo 20 que se desvía de la curva característica corriente/tiempo 18 aumenta correspondientemente el valor de comparación K. Para el ejemplo representado el 40 valor de comparación corresponde a $K = 1,6$.

45 En caso de una desviación del valor de comparación K de 1 el valor de medición se puede definir como no válido. De manera alternativa a esto se puede prever también un valor límite, por ejemplo de 1,2. En caso de una superación del valor límite se define el valor de medición, correspondientemente, como no válido. En otra alternativa el valor de medición se puede corregir con un valor de comparación K ascendente, pudiendo tener lugar un porcentaje de una limitación de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Resultado de medición} = \text{resultado de medición} * (1 - a * (K - 1))$$

50 En caso de la presencia exclusivamente de etanol en la muestra de gas resulta un valor de comparación K de 1. Con una proporción ascendente de otra sustancia electroquímica, por ejemplo metanol, aumentará también correspondientemente el valor de comparación K. El resultado de medición es reducido correspondientemente, pudiendo ajustarse una medida de la reducción con un factor a. Con un factor $a = 0,3$ resulta, para el ejemplo descrito con anterioridad:

$$55 \text{ Resultado de medición} = \text{resultado de medición} * (1 - 0,3 * (1,6 - 1))$$

$$\text{Resultado de medición} = \text{resultado de medición} * 0,82$$

60 El procedimiento según la invención representa por consiguiente, gracias a la independencia del proceso de envejecimiento del sensor 48 electroquímico así como de la temperatura de la medición, un procedimiento fiable para la verificación de una sustancia electroquímica en una muestra de gas.

65 La Figura 3 muestra, de manera esquemática, la estructura de un dispositivo para la relación del procedimiento en, por ejemplo, un aparato para la medición del alcohol en el aire espirado 40.

El aire de respiración de un probando circula como muestra de gas 42 a través de una boquilla 44. La muestra de gas 42 genera al mismo tiempo una caída de presión en el obturador 46. La muestra de gas 42 llega tanto sobre un sensor de presión 52 como también sobre el sensor 48 electroquímico. El sensor de presión 52 mide, durante la entrega de la muestra por parte del probando, de manera continua la presión y calcula a partir de ella el volumen de la muestra de gas 42 suministrado por el probando. Tras el suministro de un volumen definido de la muestra de gas 42, la unidad de control 54 pone en marcha una bomba 50. Gracias a ella la muestra de gas 42 es arrastrada al sensor 48 electroquímico. A partir de la señal de corriente del sensor 48 electroquímico la unidad de control 54 calcula la correspondiente concentración de alcohol en aire espirado. En una unidad de memoria 56, la cual puede estar realizada como componente integral de la unidad de control 54, se almacena el valor de referencia de la relación de pendientes del primer y segundo intervalos 30, 32 de la sustancia electroquímica que hay que determinar.

Listado de signos de referencia

- 15 10 - curva de referencia
- 12 - valor máximo
- 20 14 - eje del tiempo
- 16 - eje de la corriente
- 18 - curva característica corriente/tiempo del etanol
- 25 20 - curva característica corriente/tiempo de una mezcla de etanol/metanol
- 22 - valor corriente en el instante 1
- 30 24 - valor corriente en el instante 2
- 26 - valor corriente en el instante 3
- 28 - valor corriente en el instante 4
- 35 30 - primer intervalo
- 32 - segundo intervalo
- 40 40 - aparato para la medición del alcohol en el aire espirado
- 42 - muestra de gas
- 44 - boquilla
- 45 46 - obturador
- 48 - sensor electroquímico
- 50 50 - bomba
- 52 - sensor de presión
- 54 - unidad de control
- 55 56 - unidad de memoria

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la verificación de una sustancia electroquímica en una muestra de gas (42), que en un sensor (48) electroquímico genera un valor de medición eléctrico que varía a lo largo del tiempo, con una curva característica (18, 20) que asciende desde una curva de referencia (10) hasta un valor máximo (12) y que regresa de nuevo a la curva de referencia (10), a partir del cual en un circuito de análisis, se determina la proporción de la sustancia electroquímica en la muestra de gas (42) mediante las etapas siguientes:
- 10 a) fijar un primer y segundo intervalos (30, 32) en la zona de la curva característica (18, 20) después de superar el valor máximo (12), comprendiendo el primer intervalo (30) la zona de curva característica próxima al valor máximo (12) y comprendiendo el segundo intervalo (32) la zona de curva característica próxima a la curva de referencia (10),
- b) calcular la relación de pendientes (K) del primer y segundo intervalos (30, 32), y
- 15 c) comparar con un valor de referencia de la relación de pendientes (K_{ref}) del primer y segundo intervalos (30, 32) esta sustancia electroquímica.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer intervalo (30) se extiende desde un porcentaje del valor máximo de aproximadamente el 90% hasta un porcentaje del valor máximo de aproximadamente el 80%.
- 25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el segundo intervalo (32) se extiende desde un porcentaje del valor máximo de aproximadamente el 20% hasta un porcentaje del valor máximo de aproximadamente el 10%.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el valor de medición eléctrico comprende un valor corriente.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sustancia electroquímica comprende etanol.
- 35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se calcula el valor de referencia de la relación de pendientes (K_{ref}) del primer y segundo intervalos (30, 32) de la sustancia electroquímica que hay que determinar durante la primera calibración del sensor (48) electroquímico.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque están previstos unos medios para el almacenamiento (56) del valor de referencia (K_{ref}).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque un resultado de medición se define como no válido, si el valor de referencia (K_{ref}) se desvía del valor calculado en la etapa b) del procedimiento.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el resultado de medición se define como no válido, si una desviación del valor de referencia (K_{ref}) del valor calculado en la etapa b) del procedimiento supera un valor límite.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque tiene lugar una corrección del resultado de medición, si el valor de referencia (K_{ref}) se desvía del valor calculado en la etapa b) del procedimiento o una desviación del valor de referencia (K_{ref}) del valor calculado en la etapa b) del procedimiento supera un valor límite.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se reduce un porcentaje de la sustancia química en la muestra de gas (42).
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se indica una desviación del valor de referencia (K_{ref}) con respecto al valor calculado en la etapa b) del procedimiento.
13. Utilización del procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12 en un aparato para la medición del alcohol en el aire espirado (40).

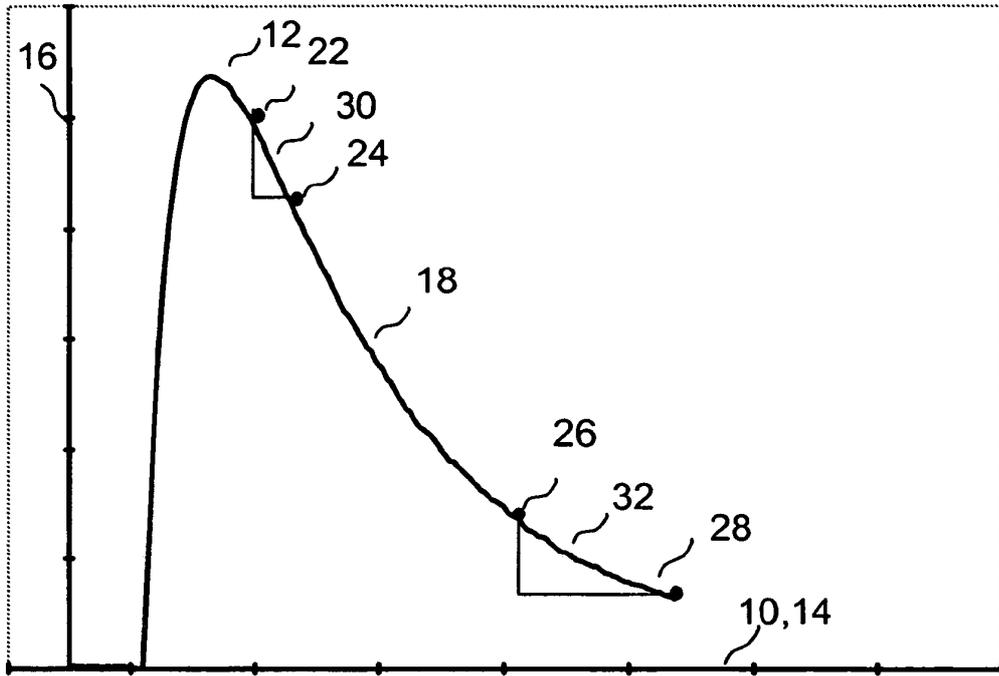


Fig. 1

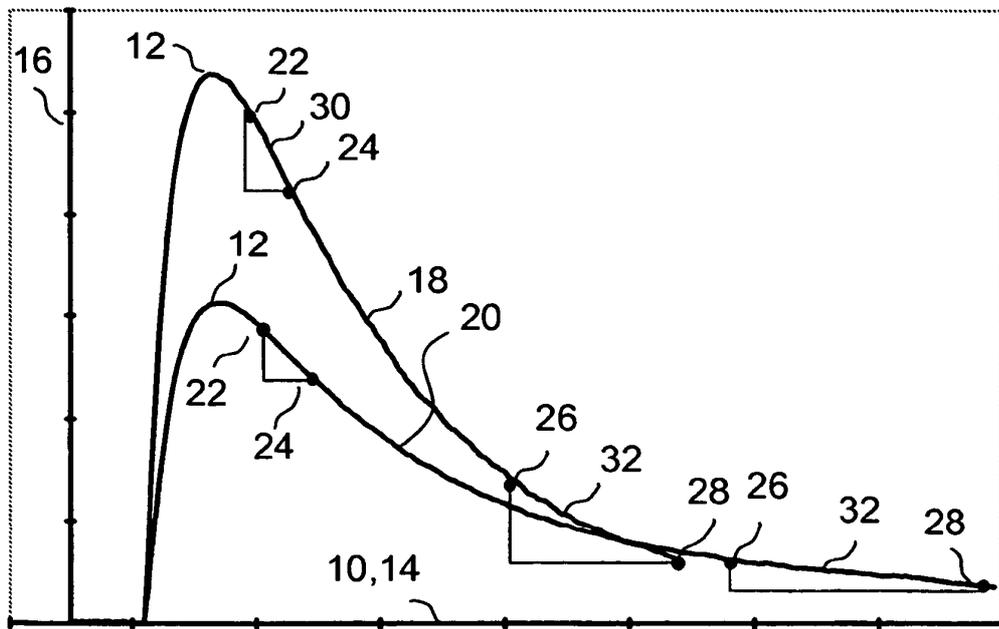


Fig. 2

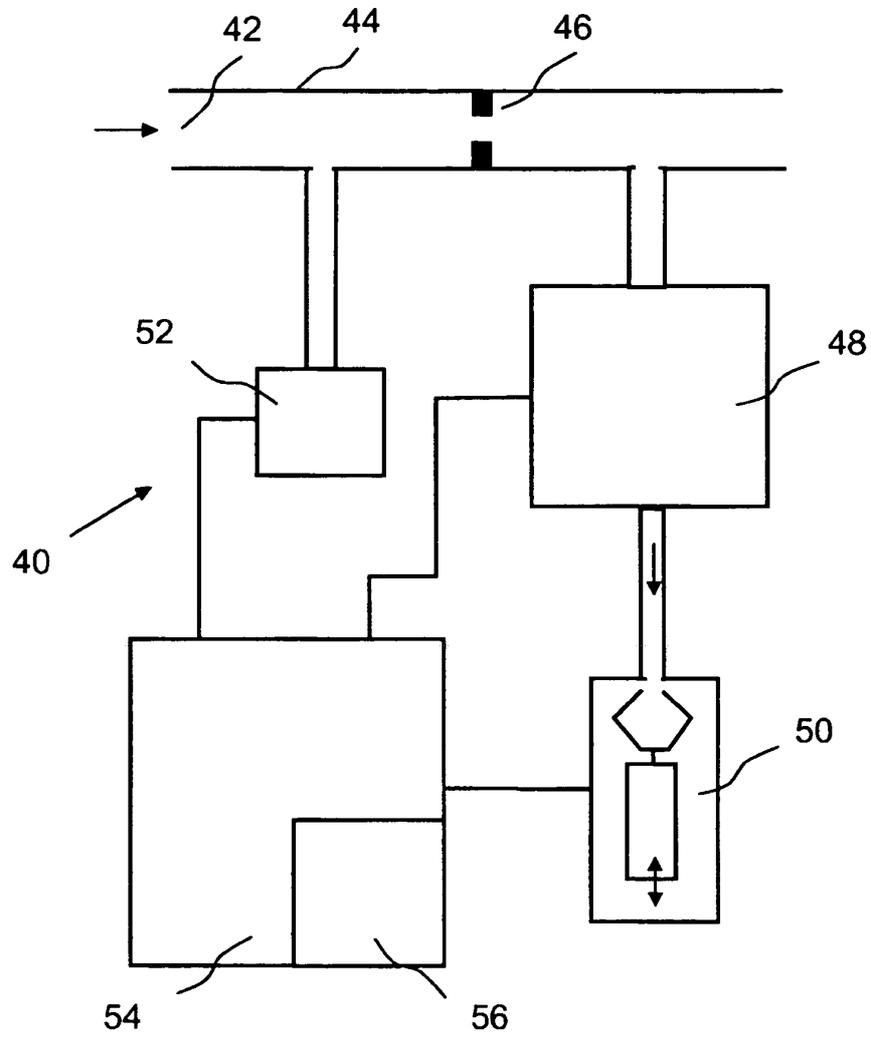


Fig. 3