

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 693**

51 Int. Cl.:

G01N 27/404 (2006.01)

G01N 27/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2000** **E 00112097 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013** **EP 1061362**

54 Título: **Procedimiento y sensor de gas para la determinación de la presión parcial de oxígeno**

30 Prioridad:

07.06.1999 DE 19925921

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.06.2013

73 Titular/es:

**AREVA NP GMBH (100.0%)
PAUL-GOSSEN-STRASSE 100
91052 ERLANGEN, DE**

72 Inventor/es:

**PREIDEL, WALTER, DR. y
LIEBERT, ADELBERT, DIPL.-ING. (FH)**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 406 693 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 y sensor de gas para la determinación de la presión parcial de oxígeno

La invención se refiere a un procedimiento para la determinación de la presión parcial de oxígeno en un medio, en particular en un líquido, con una conductividad eléctrica específica inferior a un 1 mS/cm.

5 La invención se refiere además a un generador de gas para la determinación electroquímica de la presión parcial de oxígeno, en particular en un líquido, con

- un electrodo de medida

- un contra-electrodo, y

- opcionalmente, un electrodo de referencia.

10 Como método de medición estándar para medir la presión parcial de oxígeno en un medio se emplea el método de medición polarográfico (reducción del oxígeno). El mecanismo de esta reducción del oxígeno está determinado principalmente por el material empleado en los electrodos así como por el tratamiento previo y por la composición del medio. Como electrodo de medida puede servir por ejemplo un cátodo de platino. La corriente que atraviesa el cátodo de platino al aplicar un potencial definido es una función de la presión parcial de oxígeno en el medio. Ahora bien, los
15 sedimentos procedentes del medio en la superficie del cátodo de platino pueden dar sin embargo lugar a un envenenamiento de este electrodo. Por este motivo se requiere un recalibrado constante del sistema de electrodos.

Este problema del envenenamiento de los electrodos se puede resolver en forma conocida, dotando los electrodos de un electrolito de medida y cubriéndolos con una membrana hidrófoba. La membrana permite el intercambio de gases entre el medio y el electrolito de medida, pero impide que penetren sustancias que podrían dar lugar a un
20 envenenamiento de los electrodos.

Para medir la concentración de oxígeno según este método se emplea generalmente lo que se denomina un sensor de Clark (véase por ejemplo los documentos US-PS 2.913.386, 3.260.656, 5.575.930 y 4.076.596). El sensor de Clark, que se basa en un principio electroquímico, comprende un cátodo de oro y un ánodo de plata, y presenta un electrolito de medida o electrolito interior propio del sensor que se "sujeta" mediante una delgada membrana hidrófoba de poli-
25 tetrafluoretileno (teflón).

Otro sensor de gas para medir la presión parcial de oxígeno o la concentración de oxígeno se conoce por el documento EP 0 470 473 A1. Este sensor de gas presenta un sistema de tres electrodos que comprende un electrodo sensor (electrodo de trabajo, electrodo de medida), un contra-electrodo y un electrodo de referencia. El electrodo de referencia es un electrodo de referencia Ag/AgCl. El contra-electrodo es por ejemplo de platino, y el electrodo sensor está
30 fabricado de carbono inactivo electrolítico, en particular de carbono vítreo. Delante del electrodo sensor está situada por lo general una membrana permeable al oxígeno. Entre el electrodo sensor y el contra-electrodo existe una unión electrolítica. En el caso de que haya una membrana hidrófoba, aquélla es de acetato de celulosa o de poli-tetrafluoretileno perfluorsulfurizado. La membrana también puede ser hidrófoba, consistiendo por ejemplo de poli-tetrafluoretileno, en cuyo caso entonces entre la membrana y el electrodo sensor está situada una capa electrolíticamente conductora independiente, por ejemplo una solución de cloruro potásico o de cloruro cálcico.
35

Otro sistema de tres electrodos que trabaja de acuerdo con un principio electroquímico similar se conoce por el documento EP 0 470 290 B1 para el campo de la medicina con el fin de determinar sustancias en líquidos corporales.

Debido al empleo de una membrana y de los materiales adecuados para ello y/o debido al empleo de una solución de electrolito especial, los sensores antes citados, en particular el sensor de Clark, solamente pueden funcionar a la
40 temperatura ambiente y a temperaturas ligeramente superiores a ésta.

Por el documento EP 0 170 998 A2 o por el documento EP 0 465 708 B1 se conoce además una disposición para la determinación electroquímica de la presión parcial de oxígeno que trabaja con electrodos sin recubrir. Con el fin de evitar manifestaciones de envenenamiento del electrodo de medida, se aplican a estos electrodos cíclicamente dos potenciales distintos, alternando en el tiempo de forma sucesiva. La fase de medición es pequeña en comparación con la duración del ciclo. Un ciclo se compone por lo tanto de una fase de medición relativamente corta y de una fase de regeneración relativamente larga. Como señal de medida sirve la carga convertida en los electrodos. Además del
45 electrodo de medida y del contra-electrodo puede existir también un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La superficie de los electrodos se encuentra no solo durante la fase de medida sino también durante la fase de regeneración en contacto con el medio en el cual se trata de medir la presión parcial de oxígeno. El electrodo de medida puede ser por ejemplo de oro, platino o carbono.
50

En el documento DE 40 14 109 A1 (correspondiente al EP 0 527 126 B1, al US 5.376.244 y al WO 91/17433) se da a conocer un procedimiento especial para el funcionamiento del sistema de tres electrodos y para la determinación electroquímica sumamente exacta de la concentración de oxígeno. En este caso se aplica al electrodo sensor un perfil de potencial con por lo menos tres niveles de potencial, se determina la corriente que fluye durante los dos primeros niveles de potencial y se integra a lo largo del tiempo, y a partir de la diferencia de las dos integrales se determina la concentración de oxígeno. El otro nivel de potencial representa un potencial de reposo o potencial de regeneración.

En el documento DE 40 14 109 A1 se describe además un sensor de gas con un electrodo sensor de carbono electrolítico inactivo, en particular de carbono vítreo, pirografito, carbono chisporroteado, grafito chisporroteado o carbono amorfo que contenga hidrógeno. En este sensor de gas tampoco existe ningún electrolito especial entre el contra-electrodo y el electrodo sensor. Más bien se emplea como electrolito o como unión electrolítica entre los electrodos, el medio en el cual se trata de medir la concentración de oxígeno.

Por el documento EP 0 455 071 A1 se conoce un procedimiento para la fabricación de un electrodo de pirografito.

Es frecuente tener que medir con muy alta precisión la concentración de oxígeno en un líquido, especialmente en agua pura o con una conductividad muy reducida de por ejemplo de 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a una temperatura muy elevada por ejemplo superior a 100° C y además con una presión superior a la presión normal. En especial es preciso vigilar de modo continuo los circuitos de agua de una central (online monitoring) para poder mantener al mínimo la corrosión. Por ejemplo ahí hay que medir la concentración de oxígeno a 288° C y a una presión de unos 88 bar.

Los sistemas de electrodos descritos en las publicaciones antes citadas en las que se emplea una membrana o/y un electrolito de medida interno, tal como ya se han expuesto anteriormente, no se pueden considerar para una aplicación en este campo de temperaturas.

Los sistemas de electrodos descritos en las publicaciones antes citadas con electrolitos descubiertos que estén en contacto directo con el medio que actúa como electrolito no se han considerado hasta ahora en la realización descrita o en la forma de funcionamiento descrita para una aplicación en agua pura o en agua purísima. Esto se debe a que para los procedimientos y dispositivos conocidos descritos se consideraría imprescindible una conductividad suficientemente alta en el medio, por ejemplo en un líquido en el cual se trata de medir la concentración de oxígeno, para conseguir unas corrientes que todavía se pudieran medir. Por esto, el mundo técnico había considerado hasta la fecha que los sistemas de tres electrodos con electrodos descubiertos, en particular con un electrodo de medida de un carbono electro-catalítico inactivo no se pueden considerar para su empleo en agua pura o agua purísima y en particular en el campo de las centrales.

Por eso, en el campo de las instalaciones o centrales en las que surge agua pura o agua purísima a muy alta temperatura, por ejemplo a una temperatura superior a 100° C, se procedía hasta ahora a recurrir a los sensores de oxígeno de funcionamiento electroquímico descritos, con electrolitos internos y eventualmente con membrana, a pesar de que éstos realmente no son adecuados para el campo de temperaturas en cuestión. Para las altas temperaturas contempladas tampoco puede funcionar ya el sensor de Clark comercial. Para medir la concentración de oxígeno se enfría por lo tanto el líquido correspondiente, especialmente el agua, hasta la temperatura ambiente y se distiende a la presión normal. Este procedimiento tiene el inconveniente de que debido al enfriamiento y a la distensión surgen posiblemente errores en cuanto al valor de medición para la concentración de oxígeno. Además, una forma de proceder de esta clase no es adecuada para realizar la supervisión continua de un circuito de una central.

La invención tiene por lo tanto como objetivo describir un sensor de gas para la determinación de la presión parcial de oxígeno en agua pura a una temperatura superior a 100° C.

Al resolver el problema citado, la invención parte del conocimiento básico de que un sensor de gas que trabaje de acuerdo con el principio electroquímico, con un electrodo de medida electro-catalítico inactivo, es adecuado para medir la presión parcial de oxígeno en un agua pura a alta temperatura, sin que para ello se requiera un electrolito de medida especial. El mundo técnico había considerado esto hasta ahora de otro modo y por lo tanto no lo había tenido en cuenta.

El objetivo relativo al procedimiento se resuelve de acuerdo con la invención respecto a un procedimiento de la clase antes citada porque se mide una señal de salida de un sensor de gas que trabaja según el principio electroquímico, con un electrodo de medida que presenta por lo menos en una superficie de contacto un material eléctricamente conductor, inactivo electro-catalíticamente, mientras la superficie de contacto está en contacto con el medio.

En el procedimiento conforme a la invención el material del electrodo eléctricamente conductor, electro catalíticamente inactivo, se encuentra por lo tanto directamente en contacto con el medio, es decir sin intercalar un electrolito o una membrana.

Tal como han demostrado los ensayos, el sensor de gas citado se puede realizar de tal modo que sea posible

emplearlo también en un medio con muy escasa conductividad. El procedimiento se lleva a cabo preferentemente con una conductividad del medio inferior a 0,1 mS/cm o inferior a 10 μ S/cm.

La invención parte además del conocimiento de que el sensor de gas citado se puede utilizar también en el campo de las altas temperaturas, por encima de 100° C. Y es que los ensayos han demostrado también que el sensor de gas electroquímico empleado en este procedimiento también trabaja con seguridad en este campo de temperaturas. Por este motivo se mide preferentemente la señal de salida del sensor de gas mientras que está en contacto con el medio a una temperatura superior a 100° C.

Con el procedimiento se obtiene la especial ventaja de que la presión parcial de oxígeno se puede medir directamente en un medio caliente de escasa conductividad, y que no es necesario enfriar el medio a la temperatura ambiente. De este modo se tiene por ejemplo la posibilidad de supervisar en línea en una central un circuito de agua a alta temperatura en cuanto a su concentración de oxígeno.

El sensor de gas presenta por ejemplo un sistema de tres electrodos. En este sensor de gas se trata en particular de un sensor de gas conforme a la invención tal como está descrito más adelante.

De acuerdo con una realización preferente, el material del electrodo de medida es carbono inactivo electrocatalíticamente, en particular carbono vítreo. Un material de electrodo de esta clase es especialmente adecuado para el funcionamiento de un sensor de gas sin electrolito de medida interno. La superficie exterior o de contacto del carbono vítreo es preferentemente lisa y presenta solo una rugosidad muy escasa.

El procedimiento está perfeccionado ventajosamente por el hecho de que a un electrodo de medida del sensor de gas se le aplica un perfil de potencial con varios niveles del potencial. De este modo se previene de modo eficaz el envenenamiento del electrodo, en particular uno de los niveles de potencial es un potencial de reposo o de regeneración. El procedimiento se puede aplicar por ejemplo en una central nuclear o de combustible fósil, en la que sea preciso supervisar un agua pura o purísima a una temperatura muy elevada, en cuanto a su concentración de oxígeno. El medio es por lo tanto preferentemente un agua pura de una instalación técnica, en particular de una central, que mediante el sensor de gas se vigila de modo continuo durante el funcionamiento de la instalación.

El objetivo respecto al dispositivo se resuelve en cuanto a un sensor de gas de la clase antes citada por un distanciador dispuesto entre el electrodo de medida y el contra-electrodo, mediante el cual se mantiene constante la separación entre el electrodo de medida y el contra-electrodo. El distanciador rellena por ejemplo un espacio intermedio entre los electrodos citados.

Mediante un distanciador de esta clase se consigue de forma ventajosa que por ejemplo las vibraciones o variaciones de flujo en el medio en el que se trata de medir la presión parcial de oxígeno, o las variaciones de temperatura, no puedan influir en el resultado de la medición, o por lo menos no lo hagan de modo esencial.

Los electrodos están colocados en particular tocando el distanciador por ambos lados o superpuestos a éste. Por ejemplo, el distanciador va fijado por un lado en uno de los electrodos y el otro electrodo va colocado sobre otro lado del distanciador, por ejemplo sobre el lado opuesto.

El sensor de gas es especialmente adecuado para realizar el procedimiento conforme a la invención.

Con el distanciador citado se puede además mantener constante la separación de forma sencilla en un valor muy pequeño sin que haya que temer que por ejemplo debido a las influencias exteriores citadas pueda tener lugar un cortocircuito entre el electrodo de medida y el contra-electrodo. Por este motivo el distanciador es preferentemente eléctricamente aislante. Si hay una separación muy reducida se pueden medir intensidades de corriente mayores y por ese motivo el sensor de gas puede trabajar también con suficiente sensibilidad incluso con una conductividad reducida del medio.

La separación que se mantiene constante mediante el distanciador es superior 5 μ m e inferior a 1 mm.

El distanciador puede estar realizado en numerosas configuraciones. El distanciador comprende por ejemplo un gran número de abrazaderas que establecen una unión de sujeción entre el electrodo de medida y el contra-electrodo.

De acuerdo con una realización especialmente preferida, el distanciador está aplicado en forma de un revestimiento sobre el contra-electrodo y/o sobre el electrodo de medida. Un distanciador de esta clase se puede preparar de modo especialmente sencillo. También se pueden realizar con él unas separaciones especialmente reducidas. El revestimiento o capa está aplicado por ejemplo sobre el contra-electrodo, y por el lado alejado del contra-electrodo el recubrimiento se encuentra próximo a o tocando el electrodo de medida.

De acuerdo con otra realización preferida, el distanciador contiene un material de porosidad abierta. De este modo se

asegura de forma ventajosa que el electrodo de medida y/o el contra-electrodo queda humedecido por el medio que actúa como electrolito, también en aquellos puntos en los que se trata de medir la presión parcial de oxígeno, en las que están en contacto con el distanciador. En una realización del distanciador como revestimiento, esto significa que la función del electrodo recubierto se mantiene también en la zona del recubrimiento. El material es en particular talmente poroso que sea permeable para el oxígeno o que por lo menos pueda absorber oxígeno.

De acuerdo con otra realización preferente, el distanciador contiene un material de un coeficiente de dilatación térmica muy reducido, en particular con un coeficiente de dilatación térmica inferior a $30 \cdot 10^{-6}/K$. Además, el coeficiente de dilatación térmica del material del distanciador es aproximadamente igual que el del material del electrodo de medida.

El distanciador contiene preferentemente un material cerámico o vítreo. De este modo se consigue ventajosamente que el sensor de gas también trabaje de forma estable respecto a la temperatura, para temperaturas superiores a $100^{\circ} C$. En particular la separación que mantiene el distanciador constante entre el electrodo de medida y el contra-electrodo varía muy poco con la temperatura, de modo que las variaciones de temperatura tienen una influencia despreciable en el resultado de medida del sensor de gas.

De acuerdo con una realización especialmente preferida el material es dióxido de zirconio. Este material combina las ventajas de una porosidad abierta con una estabilidad a la temperatura por encima de $100^{\circ} C$. El material presenta además un coeficiente de dilatación térmica muy reducido.

El contra-electrodo del sensor de gas comprende preferentemente un hilo, una red o una placa. Está fabricado especialmente de platino o recubierto de platino. Se trata en particular de metal expandido de platino o de metal expandido platinizado sobre un disco plano de carbono vítreo.

El electrodo de medida presenta por lo menos en una de las superficies de contacto un material eléctricamente conductor, electro catalíticamente inactivo, en particular carbono electrolíticamente inactivo y en especial carbono vítreo.

A continuación se explica con mayor detalle el sensor de gas conforme a la invención mediante unos ejemplos de realización que se encuentran en las figuras 1 a 4. Las figuras sirven también para la explicación del procedimiento conforme a la invención. Éstas muestran:

la figura 1, un primer ejemplo de realización de un sensor de gas conforme a la invención,

la figura 2, un segundo ejemplo de realización de un sensor de gas conforme a la invención,

la figura 3, un perfil del potencial durante la realización del procedimiento conforme a la invención, y

la figura 4, un circuito electrónico de evaluación típico para la evaluación de las señales de medida producidas por un sensor de gas conforme a la invención.

La figura 1 muestra un sensor de gas 1 con un sistema de tres electrodos. El sensor de gas 1 comprende un electrodo de medida 3 y un contra-electrodo 5.

El electrodo de medida 3 está formado por una varilla de carbono vítreo con una superficie lisa, condicionada por su fabricación. Para el funcionamiento del sensor de gas 1 es importante la superficie lisa. El electrodo de medida 3 puede consistir también en lugar de carbono vítreo, de pirografito, de carbono chisporroteado, grafito chisporroteado o carbono amorfo que contenga hidrógeno. El electrodo de medida 3 consiste en parte también de uno de los materiales citados, al menos en su superficie o superficie de contacto 8, en la que está en contacto con el medio F que se trata de medir.

El contra-electrodo 5 está formado por un hilo de platino 7 que va conducido en forma de línea helicoidal alrededor del electrodo de medida 3, y estrechamente adosado a éste. El diámetro D del electrodo de medida 3 es de aprox. 3 mm. El diámetro d del hilo 7 de platino es de aprox. 0,5 mm.

El hilo de platino 7 lleva un recubrimiento de dióxido de zirconio (coeficiente de dilatación térmica $\approx 11 \cdot 10^{-6}/K$). El espesor de capa b de este recubrimiento 9 es de aproximadamente 100 μm . Por el hecho de que el hilo 7 del contra-electrodo 5 esté estrechamente en contacto con el electrodo de medida por su recubrimiento 9, se mantiene constante la separación a entre el electrodo de medida 3 y el contra-electrodo 5 por medio del espesor de capa b del revestimiento 9. El recubrimiento 9 representa un distanciador. Lo importante es que la separación a no varíe durante el funcionamiento del sensor de gas 1. Sin embargo la separación a puede presentar perfectamente valores diferentes en diferentes puntos.

El contra-electrodo 5 también puede ser también de otros materiales inertes electroquímicamente activos, en lugar de

platino, por ejemplo de carbono vítreo activado, acero inoxidable y/o de oro.

El electrodo de medida 3 y el contra-electrodo 5 están sumergidos juntos con un electrodo de referencia 11 en el medio o en un líquido F con una temperatura T superior a 100° C y con una conductividad inferior a 100 $\mu\text{S/cm}$, con una reducida separación constante de aprox. 1 mm a 50 mm (preferentemente 5 mm a 10 mm) respecto al electrodo de medida 3 y al contra-electrodo 5. En el caso del líquido F cuya concentración de oxígeno se trata de medir, se trata por ejemplo de un agua purísima a alta temperatura en una central nuclear, por ejemplo el agua del circuito primario, agua de alimentación, etc. El procedimiento conforme a la invención se puede llevar a cabo incluso para una conductividad de 0,05 $\mu\text{S/cm}$, tal como aparece en un agua totalmente exenta de iones extraños (conductividad de los iones H^+ y OH^-). El electrodo de referencia 11 solo está indicado esquemáticamente. Presenta un capilar.

La figura 2 muestra un segundo ejemplo de realización de un sensor de gas 1 conforme a la invención, en el que el electrodo de medida 3 está realizado con forma plana. Sobre el electrodo de medida 3 en forma de plaquita está aplicado un recubrimiento 9 en forma de una estructura reticular que actúa como distanciador. Por encima de la red de recubrimiento 9 está dispuesta una red 15 del contra-electrodo 5 recubriendo la red de recubrimiento 9. Mediante los espacios intermedios 17 en la red 15 queda asegurado que el líquido F puede penetrar en el recubrimiento poroso 9 y actuar como electrolito entre el contra-electrodo 5 y el electrodo de medida 3. En el segundo ejemplo de realización representado en la figura 2 no se ha representado especialmente el electrodo de referencia 11.

En la figura 3 está representado un perfil del potencial 21 que durante la realización del procedimiento conforme a la invención se aplica preferentemente al electrodo de medida 3 del sensor de gas 1. La figura 3 muestra el potencial variable V aplicando sobre el electrodo de medida 3 en el curso de un tiempo de medición t.

En el electrodo de medida 3 se ajusta primeramente en un primer nivel de potencial 23 un primer potencial de medida V1 mediante una corriente definida entre el electrodo de medida 3 y el contra-electrodo 5. Este primer potencial de medida V1 se mantiene fijo, partiendo de un momento "0" elegido de forma arbitraria, hasta un primer momento t1, es decir durante un primer tiempo de permanencia T1. A continuación se cambia pasando al segundo nivel de potencial 25 con otro potencia de medida V2, que se mantiene durante un segundo periodo de permanencia T2 hasta un segundo momento t2. A continuación se ajusta otro nivel de potencial 27 para un potencial de reposo VR para un tiempo de reposo TR (fase de regeneración).

Inmediatamente antes de que termine el primer periodo de permanencia T1 se integra la corriente que es necesaria para aplicar el primer potencial de medida V1, mediante un integrador a lo largo del tiempo TI1. De forma análoga y antes de que termine el segundo periodo de permanencia T2 se integra a lo largo del tiempo y durante un segundo tiempo de integración TI2 la corriente necesaria para la aplicación del segundo potencial de medida V2. Se forma la diferencia de los valores integrales obtenidos durante los dos periodos de integración TI1, TI2 para los potenciales de medida V1, V2 y sirve como señal de medida para determinar la concentración de oxígeno en el líquido F en el entorno inmediato del generador de gas 1 o del electrodo de medida 3.

Para medir la presión parcial de oxígeno mediante un electrodo de medida de carbono vítreo se han obtenido unos resultados excelentes con los siguientes parámetros de medida:

	Primer Ejemplo	Segundo Ejemplo
Primer periodo de permanencia T	250 ms	300 ms
Segundo periodo de permanencia T2	250 ms	400 ms
Duración de reposo TR	1500 ms	4300 ms
Primer tiempo de integración TI1	100 ms	150 ms
Segundo tiempo de integración TI2	100 ms	100 ms
Primer potencial de medida V1	-800 mV	-700 mV
Segundo potencial de medida V2	-1200 mV	-1350 mV
Potencial de reposo VR	-200 mV	-200 mv
Duración de un ciclo de medida	2000 ms	5000 ms

Las indicaciones de potencial se refieren a un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

En la figura 4 está representado un circuito electrónico típico mediante el cual están interconectados el electrodo de medida 3, el contra-electrodo 5 y el electrodo de referencia 11 para formar lo que se llama una disposición de tres electrodos. Mediante un potencióstato conectado en la línea de control 31 se le aplica al electrodo de medida 3 el potencial V deseado en cada caso, con respecto al potencial del electrodo de referencia 11 mediante una corriente definida entre el electrolito de medida 3 y el contra-electrodo 5. Para este fin, los electrodos están conectados entre sí por medio de amplificadores operacionales 33, 35 en la forma representada. La salida del amplificador operacional 35 está unida al contra-electrodo 5 a través de una resistencia R1 (= 1 k Ω), en la que se toma una señal de medida para un integrador 41, en el cual se pueden ajustar los tiempos de integración TI1, TI2. A continuación del integrador 41 se

encuentra una unidad de evaluación (no representada) en la cual tiene lugar la formación de la diferencia antes descrita entre las dos integrales obtenidas con los potenciales de medida V_1 , V_2 .

5 Las otras resistencias R_2 que están dibujadas son cada una de 100 k Ω . El circuito electrónico no está puesto a tierra y está apantallado. De este modo se mejoran aún más los resultados de medida en el caso de conductividades especialmente reducidas. Para este mismo fin, los amplificadores operacionales son tipos de precisión de escaso ruido.

El generador de gas 1 conforme a la invención es de fabricación sencilla,

a) por cuanto el electrodo de medida 3 y/o el contra-electrodo 5 se dotan del revestimiento 9, y

b) por cuanto los dos electrodos 3, 5 se colocan uno junto a otro o uno sobre otro aprovechando el revestimiento 9 como distanciador.

10

REIVINDICACIONES

1.- Sensor de gas (1) para la determinación electroquímica de la presión parcial de oxígeno en agua pura a una temperatura superior a 100° C, con

- un electrodo de medida (3),

5 - un contra-electrodo (5),

- opcionalmente un electrodo de referencia (11),

y con un distanciador dispuesto entre el electrodo de medida (3) y el contra-electrodo (5), mediante el cual se mantiene constante la separación (a) entre el electrodo de medida (3) y el contra-electrodo (5),

10 **caracterizado porque** la separación es mayor de 5 µm y menor de 1 mm, y porque el electrodo de medida (3) presenta una superficie de contacto que durante el régimen de medición está en contacto con el agua pura.

2.- Sensor de gas (1) según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el distanciador está aplicado en forma de un revestimiento (9) sobre el contra-electrodo (5) y/o sobre el electrodo de medida (3).

3.- Sensor de gas (1) según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el distanciador contiene un material que tiene una porosidad abierta.

15 4.- Sensor de gas (1) según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el distanciador contiene un material cerámico o vítreo.

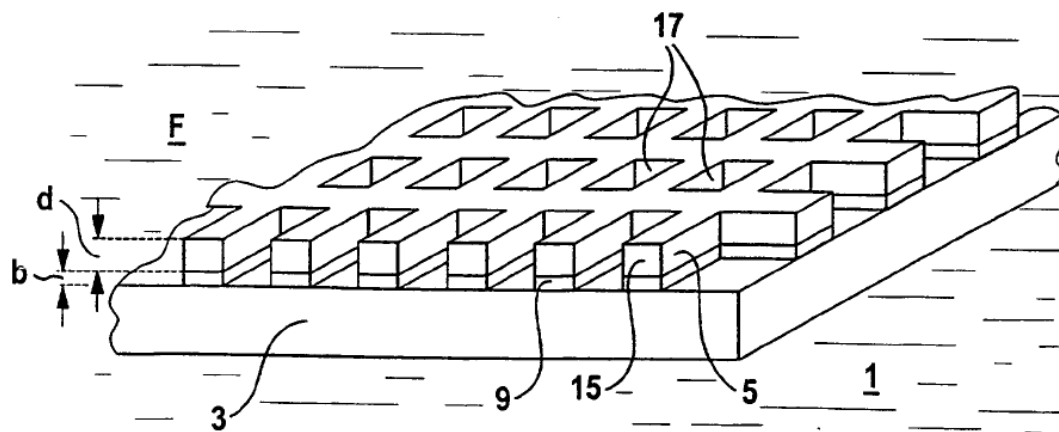
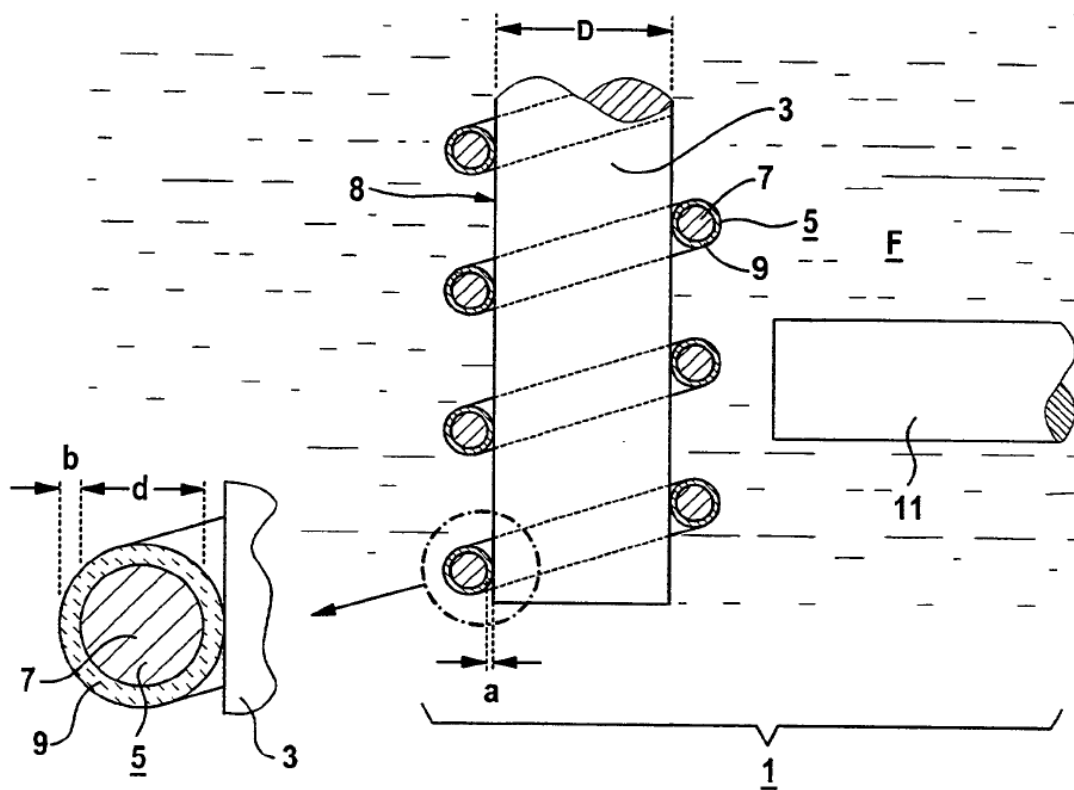
5.- Sensor de gas (1) según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el material es dióxido de zirconio.

6.- Sensor de gas (1) según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el contra-electrodo (5) comprende un hilo, una red y/o una placa.

20 7.- Sensor de gas (1) según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el contra-electrodo (5) está fabricado de platino o está recubierto de platino.

8.- Sensor de gas (1) según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el electrodo de medida (3) presenta por lo menos en una superficie de contacto un material eléctricamente conductor, electro-catalíticamente inactivo, preferentemente carbono electro-catalíticamente inactivo y en particular carbono vítreo.

25



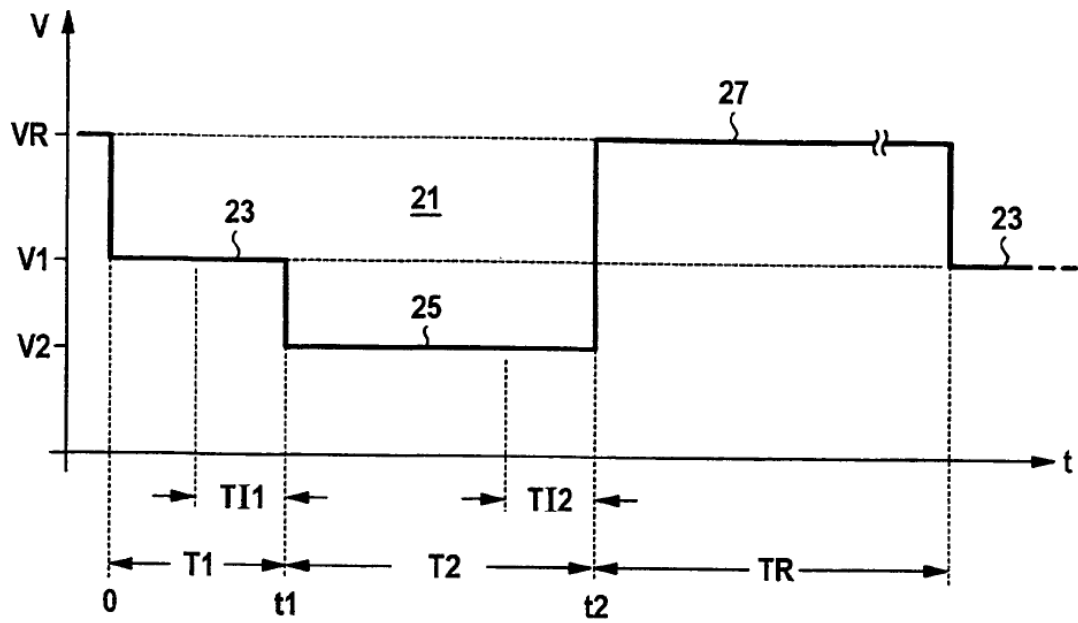


FIG 3

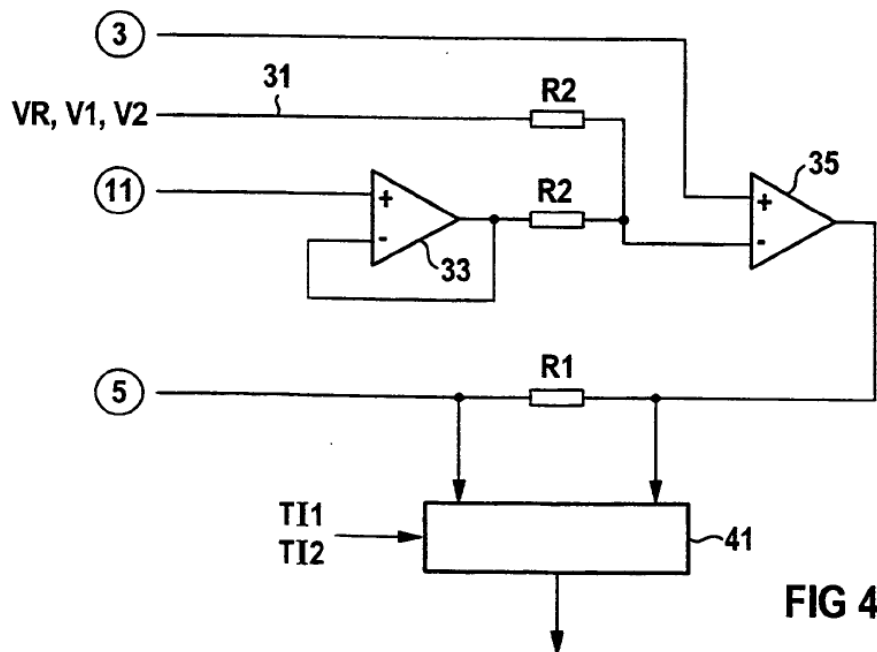


FIG 4