

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 614**

51 Int. Cl.:

G01N 27/404 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2014 PCT/EP2014/065015**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15007675**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2014 E 14753212 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 3022551**

54 Título: **Sensor de oxígeno galvánico para la medición en mezclas gaseosas**

30 Prioridad:

15.07.2013 DE 102013011773

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

05.02.2019

73 Titular/es:

**IT DR. GAMBERT GMBH (100.0%)
Hinter dem Chor 21
23966 Wismar, DE**

72 Inventor/es:

**KIRSCH, UWE y
WEX, KERSTIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 698 614 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

Sensor de oxígeno galvánico para la medición en mezclas gaseosas

5 La invención se refiere en general a un sensor de oxígeno galvánico para la medición en mezclas gaseosas. En especial, la invención se refiere a un sensor de oxígeno que cumple con los requerimientos de la legislación europea RoHS (2002/95/EG(ROHS-I) o la directiva 2011/65/EU (RoHS II), que en su especificación eléctrica y/o geométrica es preferiblemente retrocompatible con sensores existentes que contienen plomo. Además, la invención se refiere preferiblemente a un sensor de oxígeno que no presenta preferiblemente no tiene sensibilidad cruzada al óxido nitroso.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Debido a su fiabilidad y su pequeño tamaño, con una relación de precio-rendimiento favorable, los sensores de oxígeno galvánicos se utilizan ampliamente en metrología industrial, metrología ambiental e instrumentación médica. En base a su desarrollo en la década del '50, se desarrolló una gran cantidad de dispositivos e instrumentos de medición para medir la presión parcial de oxígeno, algunos de los cuales todavía se usan hoy en día y emplean este tipo de sensores. Incluso en dispositivos modernos tales como respiradores, medidores de emisión y dispositivos de medición de gases de escape de automóviles, tales sensores todavía se prefieren para la medición de oxígeno en la actualidad.

15

20

Los sensores suelen consistir en una carcasa, un cátodo, un ánodo con una superficie más grande que el cátodo, una barrera de difusión, un electrolito y cables de contacto para hacer contacto eléctrico con el cátodo y el ánodo. El ánodo proporciona el potencial electroquímico necesario para la reducción de oxígeno en el cátodo. Los sensores galvánicos se describen, por ejemplo, en las patentes US 3.767.552 y US 3.429.796.

25

En la práctica, el plomo se ha establecido como el material del ánodo. Presenta una alta sobretensión de hidrógeno y, por lo tanto, es muy resistente a la corrosión en electrolitos alcalinos y ligeramente ácidos en un amplio intervalo de temperaturas. La densidad relativamente alta del plomo permite pequeños diseños del ánodo. Además, puede procesarse fácilmente como un metal blando y está disponible en alta pureza y es relativamente económico.

30

Desde hace algunos años, el plomo se ha desprestigiado como material entre otros metales pesados como el cadmio, el mercurio y el cromo. Incluso en dosis relativamente pequeñas, el plomo tiene un efecto perjudicial en el sistema nervioso y hematopoyético, así como en los riñones cuando se exponen a efectos crónicos en el organismo humano. Por lo tanto, los valores límite para plomo y compuestos de plomo en el medio ambiente se han reducido continuamente en los últimos años.

35

La directiva europea (RoHS 2002/95/EG, la abreviatura RoHS significa "Restriction of the use of certain Hazardous Substances") permite desde el 1 de junio de 2006 sólo rastros mínimos de estas sustancias en dispositivos eléctricos y electrónicos. Para el plomo, el límite inferior de la cantidad aún permitida es del 0,1% del material homogéneo. Esta política fue actualizada el 8 de junio de 2011. La Directiva 2011/65/UE, también conocida como RoHS-II, extiende el alcance de las prohibiciones de sustancias en varias etapas. A partir de 2019, se aplicarán a todos los equipos eléctricos y electrónicos no excluidos expresamente. A partir del 22 de julio de 2014, los equipos médicos y los equipos de monitoreo y control también estarán cubiertos por esta legislación.

40

En particular, las siguientes sustancias están sujetas a las restricciones establecidas en el Artículo 4, párr. 1, con concentraciones máximas admisibles en materiales homogéneos en el Anexo II expresadas en porcentaje en peso de la siguiente manera: plomo (0,1%); mercurio (0,1%); cadmio (0,01%); cromo hexavalente (0,1%); bifenilos polibromados (PBB) (0,1%) y éteres de difenilo polibromados (PBDE) (0,1%).

45

Esta legislación ha sido ampliamente utilizada por los fabricantes de instrumentos y sus proveedores para desarrollar productos conformes, es decir, casi libres de metales pesados. Dado que otros metales pesados como, por ejemplo, el cadmio y el mercurio, están sujetos a estas "regulaciones de metales pesados", estos metales no son una alternativa para el uso en sensores de oxígeno electroquímicos. Por lo tanto, los fabricantes de dichos sensores han desarrollado diferentes enfoques para resolver esta tarea.

50

Los sensores amperométricos son ampliamente utilizados para la medición de gases como, por ejemplo, el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno y el sulfuro de hidrógeno. Predominantemente, se usan tres electrodos en ellos. En este caso, se mantiene un potencial constante mediante un circuito potencioestático, que está firmemente conectado al sensor entre el electrodo de trabajo y el de referencia. Para ello, el potencioestato debe ser alimentado por una fuente de voltaje en el medidor o por una batería integrada en el circuito del potencioestato. Como materiales de electrodo, el carbono se usa normalmente en combinación con metales nobles. Por lo tanto, dichos sensores cumplen con los requisitos de la legislación RoHS. Los sensores de oxígeno de acuerdo con este principio son ofrecidos, por ejemplo, por la empresa Membrapor bajo el nombre O2/M-100 y la empresa City Technology bajo el nombre 4OXeco LP. Una desventaja de este principio es la tensión de alimentación requerida del sensor. Esto evita la retrocompatibilidad con los sensores de oxígeno galvánicos. Otra desventaja es el tiempo de adaptación de varias horas después de la instalación en el medidor.

60

65

- 5 El documento US 2008/0274401 también describe un sensor de oxígeno amperométrico que cumple con RoHS. En este sensor, se aplica una tensión de polarización con ayuda de una pila redonda integrada en el sensor mediante un tercer electrodo. Esto debe mantenerse exactamente durante la vida útil del sensor. Además, debe garantizarse de manera constructiva que no llegue oxígeno al electrodo de referencia, ya que, de lo contrario, la tensión de polarización colapsa y, por lo tanto, ya no es posible realizar una medición confiable. La construcción de tal sensor requiere por medio de la batería en el sensor, el tercer electrodo y la protección necesaria del electrodo de referencia ante el oxígeno un diseño del sensor esencialmente más complejo y la placa del sensor como en sensores galvánicos de oxígeno. Esto aumenta significativamente los costos de producción. Al igual que los sensores galvánicos, este sensor tiene una vida útil limitada por la capacidad de la batería. Puede estar muy limitado debido al alto consumo de energía del sensor. Otra desventaja en comparación con los sensores galvánicos puede ser la menor compatibilidad electromagnética del sensor debido al circuito electrónico integrado. Esto puede requerir medidas adicionales para proteger el sensor en el medidor.
- 10
- 15 Además de los ánodos de plomo más extendidos en sensores galvánicos de oxígeno, los materiales de ánodo sin metales pesados tóxicos se han utilizado durante algún tiempo.
- En la patente GB 1 255 353, se describe un sensor galvánico de oxígeno, cuyo material del ánodo también puede estar compuesto, además de plomo, por estaño, cobre y sus aleaciones. El electrolito de este sensor consiste o contiene sulfuros. Esta disposición da como resultado señales de sensor muy estables que pueden ser bien amplificadas electrónicamente. Sin embargo, una desventaja significativa de esta disposición es que el sensor no se puede utilizar en entornos que contengan gases ácidos como, por ejemplo, dióxido de carbono. En este caso, se liberaría sulfuro de hidrógeno tóxico. Por ello, queda prohibida una aplicación en tecnología médica.
- 20
- 25 En la patente GB 1 391 168, se describe un dispositivo para medir oxígeno. La construcción particular con dos membranas permeables al oxígeno, una de las cuales es porosa, de un cátodo de plata y un ánodo de estaño tubular permite la medición de oxígeno en medios de condensación o en entornos que contienen gotas de agua, por ejemplo, humidificadores. Debido a su carácter hidrófobo, la membrana porosa evita la formación de una película de agua cerrada en la superficie, lo que puede conducir a una reducción de la señal. No se da información sobre la composición del electrolito. La técnica de combinación de dos membranas permeables al oxígeno, una de las cuales es porosa y sirve para proteger contra la condensación del agua, se ha convertido en el estándar en el diseño de sensores de oxígeno.
- 30
- 35 La patente US 4.664.119 describe un sensor de oxígeno compuesto por una carcasa, un cátodo, una barrera de difusión, cables de contacto y un ánodo que consiste en una aleación que contiene estaño. Como posibles electrolitos, se proponen ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido oxálico y ácido clorhídrico. Este sensor está diseñado para la medición transcutánea de oxígeno.
- 40 El documento EP 1 593 962 describe un sensor galvánico de oxígeno compatible con RoHS cuyo ánodo consiste en zinc o aluminio. En la solicitud se describe que estos materiales son susceptibles a la corrosión y estables sólo dentro de valores de pH de electrolitos relativamente estrechos. Además, se sabe que la corriente de corrosión aumenta considerablemente con la temperatura, por lo que dichos sensores presentan una vida útil muy limitada para aplicaciones en intervalos de temperatura más altos. Además, el hidrógeno se forma por el proceso de corrosión, que debe eliminarse del sensor. Esto requiere una construcción compleja de la carcasa del sensor.
- 45 Además, tales sensores tienen un tiempo de respuesta comparativamente alto.
- En el documento US2010/0252432, se describe un sensor galvánico de oxígeno compatible con RoHS con un tiempo de respuesta más bajo. El sensor dispone preferiblemente de un ánodo de estaño. Al electrolito de este sensor se le añadió un formador de quelatos, por ejemplo, EDTA. El formador de quelatos está destinado a evitar la deposición de productos de reacción en el ánodo, lo que a su vez puede conducir a una pasivación de la superficie del ánodo. El electrolito es fuertemente alcalino con un pH preferiblemente superior a 12. El material del cátodo usado es, además de plata o platino, preferiblemente oro. El oro se pulveriza sobre la membrana de difusión del sensor. Las pruebas han demostrado que se deben usar concentraciones de aproximadamente 1 mol/L para mantener las propiedades del sensor durante varios meses estables. Es cuestionable si estos sensores alcanzan una vida útil mínima de 2 años. Además, es cuestionable si el electrolito no se segrega a lo largo de la vida útil del sensor. Además, tales sensores tienen una alta sensibilidad cruzada al CO₂ y al óxido nitroso (N₂O). Por lo tanto, no son adecuados para su uso en particular en tecnología médica.
- 50
- 55 La sensibilidad cruzada coloca la sensibilidad de un dispositivo de medición en otros tamaños que no sean las variables de medición; este último es el tamaño por medir. Una variable que no es una variable medible pero que influye en la información proporcionada por el dispositivo de medición sobre el valor medido se llama variable influyente. Hace que el valor medido cambie simplemente porque la variable influyente cambia. Uno de los objetivos del desarrollo de cualquier instrumento es mantener baja la sensibilidad cruzada. La selectividad incompleta también contribuye con una sensibilidad cruzada, por ejemplo, como ocurre en los sensores de gas. Estos a menudo también responden a concentraciones de otros gases que la del gas por detectar.
- 60
- 65

5 El documento WO 2013/039414 describe otro sensor galvánico de oxígeno compatible con RoHS. El sensor se opera por medio de un capilar, que limita la entrada de gas como el llamado sensor de corriente limitadora. Alternativamente, utiliza un electrolito alcalino o ácido, un cátodo de platino/carbono o plata u oro y un ánodo de antimonio, bismuto o cobre. Una desventaja de estos pares de materiales es que se forman productos de reacción insolubles a los que no se les permite bloquear las superficies reactivas. Asegurar esto constructivamente requiere mucho esfuerzo. Otro inconveniente con el uso de electrolito ácido es que, debido al consumo de protones de las reacciones químicas, se requiere un volumen de electrolito de aproximadamente 20 mL para garantizar una vida útil de 2 años. Tal sensor no es retrocompatible con los sensores galvánicos convencionales con ánodo de plomo debido a su mayor tamaño.

10 La solicitud WO 2013/049752 se refiere a un sensor con ánodo de bismuto puro, electrolito ácido y un cátodo de oro pulverizado.

15 El documento DE 10 2006 024 022 A1, de la solicitante de la presente invención, se refiere a un sensor de gas galvánico conforme a RoHS compuesto por una carcasa, un ánodo que contiene estaño, una barrera de difusión, un cátodo y un electrolito, en donde el electrolito consiste preferiblemente en una solución acuosa de sales de cesio o de otra manera a partir de una solución de ácido fosfórico. De acuerdo con una realización preferida, el ánodo que contiene estaño también puede comprender plata y/o cobre. Debido a las bajas corrientes de los sensores, estos sensores disponen de una vida útil muy larga de 4 a 5 años. Se pueden ofrecer con el correspondiente circuito electrónico integrado compatible con los clásicos sensores galvánicos de oxígeno. Además, se caracterizan por una muy baja sensibilidad cruzada de CO₂ y, por lo tanto, han dado buenos resultados en varias aplicaciones industriales durante años. Sin embargo, estos sensores a veces muestran una clara sensibilidad cruzada al óxido nítrico y, por lo tanto, sólo tienen una idoneidad limitada para aplicaciones médicas especiales y otras aplicaciones en las que se produce óxido nítrico en la mezcla de gases de muestra.

25 El óxido nítrico se utiliza en tecnología médica con fines anestésicos y se suministra al paciente en la mezcla de gases respirables. La concentración de oxígeno en tales mezclas de gases anestésicos se mide a menudo por medio de sensores electroquímicos. El óxido nítrico también está contenido en varias mezclas de gases industriales, por ejemplo, en la industria alimentaria y en la medición de gases de escape en motores de combustión interna.

30 Se cree que la sensibilidad cruzada del óxido nítrico de este sensor se debe a la contaminación del cátodo que contiene cobre por trazas de plata. En C.E.W. Hahn, Analyst, 1998, 123, 57R - 86R, se describe que el óxido nítrico en superficies que contienen plata se reduce electroquímicamente. Esto ya ha provocado un mal funcionamiento de los sensores de gas y gases en sangre en la década del '70. Nuestros propios experimentos muestran que incluso las más pequeñas trazas de plata, incluso contenidas en cobre de alta pureza, pueden llevar a sensibilidades cruzadas del tres al diez por ciento. Esto prohíbe la aplicación médica de dichos sensores, ya que en estas aplicaciones, la sensibilidad cruzada del sensor a otro gas de acuerdo con la norma ISO 80601-2-55 debe ser del 0,3% como máximo del valor de oxígeno indicado.

40 Con la extensión de la legislación de RoHS a dispositivos médicos e instrumentos de control y monitoreo a partir de mediados de 2014, es conveniente poner a disposición sensores galvánicos de oxígeno compatibles con versiones anteriores en la medida de lo posible. En particular, estos sensores deben exhibir únicamente sensibilidades cruzadas mínimas al óxido nítrico de acuerdo con la norma ISO 80601-2-55. Esto no tiene éxito con los sensores galvánicos de oxígeno conformes con RoHS descritos anteriormente.

45 El objetivo de la invención es, por lo tanto, proporcionar un nuevo sensor de oxígeno galvánico, que cumpla con RoHS y en su otra especificación eléctrica y geométrica, y también su vida útil, preferiblemente retrocompatible con los sensores existentes que contienen plomo, y preferiblemente no tenga sensibilidad cruzada con el óxido nítrico. Dichos sensores no sólo pueden usarse en la instalación inicial, sino que también pueden usarse como piezas de repuesto para los muchos instrumentos y dispositivos en el mercado.

50 COMPENDIO DE LA INVENCION

55 De acuerdo con la invención, el objeto se resuelve con las características de la reivindicación independiente 1. Las realizaciones ventajosas surgen de las reivindicaciones secundarias.

60 El requisito para la función de un sensor electroquímico de oxígeno es que una gran proporción, preferiblemente todas las moléculas de oxígeno que se difunden al cátodo se reduzcan electroquímicamente. Sin embargo, esto tiene éxito sólo de manera confiable cuando el ánodo es suficientemente electropositivo, es decir, proporciona suficientes electrones para la reducción de oxígeno. Por otro lado, el material del ánodo no debe ser demasiado electropositivo, ya que el hidrógeno se desarrolla en el cátodo. En este caso, el sensor se consumiría rápidamente, también habría una corriente de base, que se superpone a la señal real. La evolución del hidrógeno puede verse algo influenciada por la composición del electrolito y/o la composición o los recubrimientos en el cátodo, pero sólo en una menor medida.

65 La situación se ve agravada por la dependencia de la temperatura de los potenciales electroquímicos. El intervalo de trabajo típico o el intervalo de temperatura aprobado de los sensores está entre 20 y 60 °C, es decir, incluye una

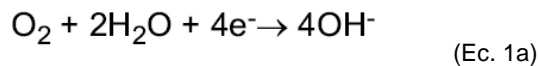
diferencia de aproximadamente 80 Kelvin en la que el punto de trabajo del ánodo debe ser estable. De lo contrario, puede ocurrir la evolución del hidrógeno o una reacción incompleta del oxígeno en el cátodo, con una no linealidad de la señal de oxígeno como consecuencia.

5 Otro riesgo se refiere a la resistencia a la corrosión del material del ánodo en el electrolito dentro del intervalo de temperatura especificado. La vida útil de los sensores de diseño convencional es actualmente de 2-3 años, y los nuevos sensores compatibles con RoHS deben tener, al menos, la misma vida útil. Esta vida se puede lograr, por ejemplo, cuando el metal está protegido en la superficie ya sea por una capa de óxido y/o por la formación de una sal poco soluble. Preferiblemente, la capa debe permanecer conductora durante toda la vida útil del sensor, ya que, de lo contrario, la reacción electroquímica se restringirá o se detendrá.

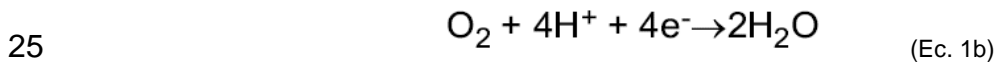
Además, la implementación de la idea de un potencial electroquímico "ajustable" sobre la composición de la aleación plantea riesgos, ya que las aleaciones tienden a formar fases intermetálicas y eutécticas. Estas, a su vez, suelen tener propiedades diferentes a las fases mixtas homogéneas.

15 Para un sensor galvánico de oxígeno con electrolito y ánodo, las ecuaciones de las reacciones electroquímicas son las siguientes:

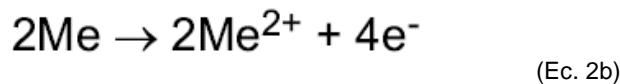
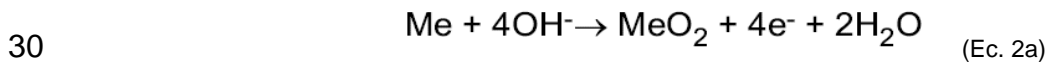
20 Ecuación para el proceso electroquímico en el cátodo en un electrolito alcalino:



En un electrolito ácido, la reducción de oxígeno procede con el consumo de protones:



Ecuaciones para posibles procesos electroquímicos en el ánodo que dependen del valor de pH local en la superficie del ánodo:



35 Me es representativo de un metal que puede aparecer después de la oxidación en una etapa de oxidación de dos valencias o de 4 valencias. Según la Ec. 2a, se produce la oxidación del material del ánodo en un óxido, de acuerdo con la Ec. 2b, correspondientemente en una sal soluble.

40 La corriente eléctrica que fluye a través de la celda galvánica depende preferiblemente en forma lineal o casi lineal de la presión parcial de oxígeno o de la concentración de oxígeno. El área electroquímicamente activa del ánodo debería ser preferiblemente mayor que la del cátodo para asegurar una fuerza motriz suficiente de la reacción y para evitar la polarización de la concentración en la superficie del ánodo.

45 Debido a la naturaleza especial del objetivo, desafortunadamente, la información sobre los pares de materiales adecuados sólo se puede obtener de la bibliografía en una medida muy limitada. Las propiedades electroquímicas requeridas sólo pueden calcularse en forma aproximada y, por lo tanto, deben determinarse experimentalmente.

50 Sorprendentemente, las aleaciones binarias de estaño y plata o cobre, y en especial también aleaciones de tres componentes de estaño, plata y cobre exhiben excelentes propiedades tanto en electrolitos ácidos como alcalinos. El estaño, como metal puro, lleva en los electrolitos ácidos a la evolución del hidrógeno en el cátodo y, por lo tanto, sólo puede usarse con electrolitos alcalinos. Sin embargo, proporciones de plata y cobre en una aleación con estaño reducen considerablemente el comportamiento electropositivo del estaño incluso en pequeñas proporciones. Ya se ha encontrado que alcanzan proporciones del 0,1-3% de plata y/o cobre para limitar suficientemente la evolución del hidrógeno en todo el intervalo de temperatura. Además, son posibles proporciones más altas de plata o cobre en la aleación, pero en vista del rendimiento del material y también considerando los costos de fabricación, son menos interesantes.

55 Las aleaciones son en gran parte resistentes a la corrosión en el intervalo de temperatura requerido y proporcionan un potencial electroquímico suficiente para reducir el oxígeno en el cátodo. Esto es particularmente preferible cuando se usa cobre como material de cátodo.

5 Si se desean corrientes de sensor más pequeñas, en el caso más simple, un cátodo o una tira delgada, preferiblemente de cobre, que está en contacto con el electrolito, se encuentra directamente detrás de la membrana de difusión y está provisto de un cable de contacto que, por ejemplo, conduce a través de la carcasa hacia el exterior. Por ejemplo, el cable de contacto puede estar pegado, por ejemplo, en la carcasa, soldada por ultrasonido o térmicamente al plástico para evitar la fuga de electrolito de la carcasa. Ventajosamente, la guía del cable de contacto está diseñada de modo que lo menos posible de su superficie esté en contacto con el electrolito. Dado que pequeñas cantidades de oxígeno se disuelven en el electrolito, esta área podría contribuir con la corriente de base del sensor y afectar negativamente el comportamiento del sensor en entornos con bajos niveles de oxígeno.

10 Las corrientes de sensor especialmente pequeñas permiten un diseño simple del contacto del ánodo al tiempo que aumentan la vida útil del sensor. En principio, esto permite diseños de sensores muy pequeños, en el caso de que no se requiera una retrocompatibilidad con los sensores existentes.

15 La composición del electrolito también influye en la función del sensor. En combinación con los materiales de ánodo descritos, los mejores resultados se logran con soluciones alcalinas acuosas de sales de metales alcalinos o alcalinotérreos. Además de las buenas propiedades electroquímicas, estas soluciones también presentan un comportamiento ligeramente higroscópico, que contrarresta el secado del electrolito en las posibles condiciones de trabajo en seco del sensor y, por lo tanto, contribuye a una larga vida útil del sensor incluso en condiciones difíciles.

20 Se obtienen muy buenos resultados, por ejemplo, con soluciones acuosas de sales de cesio, en particular hidróxido de cesio, carbonato de cesio, hidrógeno-carbonato de cesio y acetato de cesio, o mezclas de ellos. Estas sales se disuelven muy bien en agua, son parcialmente higroscópicas y contribuyen a una larga vida útil del sensor. Debido a la buena solubilidad, la proporción de oxígeno disuelto en el electrolito se reduce a concentraciones más altas y, por lo tanto, se logra un tiempo de respuesta rápido y un comportamiento de flujo básico limpio del sensor. Se pueden lograr resultados comparables también mediante el uso de sales de magnesio, sodio o potasio.

25 Para reducir la indeseable sensibilidad cruzada de tal sensor al óxido nitroso a un nivel aceptable, la actividad catalítica de las impurezas de plata en el cátodo de cobre debe bloquearse. Para este propósito, se pueden agregar venenos del catalizador al electrolito y/o al cátodo. En particular, de acuerdo con determinadas realizaciones, también es posible que el veneno del catalizador se proporcione en un componente adicional en el sensor siempre que el veneno del catalizador esté en comunicación con el electrolito o cátodo. Además, también es posible proporcionar un azufre posiblemente puro o un compuesto de azufre en el sensor como "dispensador de veneno de catalizador". En otras palabras, el veneno del catalizador se proporciona en el sensor para que pueda pasar al cátodo (preferiblemente durante una reacción química), preferiblemente a través del electrolito al cátodo. Los venenos del catalizador se unen químicamente a los centros activos del catalizador y los bloquean.

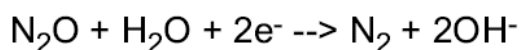
30 Como un veneno de catalizador, se tienen en cuenta básicamente distintas sustancias tales como, por ejemplo, azufre o compuestos que contienen azufre, plomo y compuestos de plomo, quinolinas, piridinas, haluros o monóxido de carbono. Sin embargo, la presente invención no se limita al uso de exactamente un veneno de catalizador. Por ejemplo, se pueden usar uno, dos o más venenos de catalizador en el sensor. Por veneno de catalizador, en el caso de catalizadores heterogéneos también veneno de contacto, se entiende una sustancia que reduce o elimina permanentemente el efecto de un catalizador. De este modo, se frena una reacción química usualmente deseada.

35 Los catalizadores químicos pueden verse afectados o destruidos por una serie de sustancias, incluidos metales pesados, halógenos, polímeros, azufre o monóxido de carbono. Los venenos de catalizador están unidos por el catalizador en lugar de la sustancia cuya reacción se pretende acelerar. De este modo, bloquean la adsorción de la gran área superficial de las partículas de catalizador. El envenenamiento de un catalizador puede ser deseable para reducir a propósito la actividad de un catalizador para una reacción particular. Los catalizadores de oxidación se envenenan deliberadamente para controlar la oxidación de los alcoholes primarios a aldehídos y no para oxidar a ácidos carboxílicos. Por ejemplo, mediante el envenenamiento selectivo de catalizadores de reducción con compuestos de azufre, se puede lograr que los alquinos se hidrogenen a alquenos, pero no más a alcanos.

40 El efecto del veneno del catalizador de acuerdo con la invención se explicará con más detalle con referencia al siguiente ejemplo.

45 El material del cátodo que contiene cobre puede estar presente en trazas de impurezas, por ejemplo, como la plata u otros metales. Estos metales representan sitios de reacción que pueden catalizar la reducción de óxido nitroso (N₂O) en el cátodo:

60



Mediante la adición de compuestos que contienen azufre, por ejemplo, tiosulfato de sodio, reaccionan las impurezas, por ejemplo, plata con la especie de azufre y forma sulfuros. La reacción se explica a continuación sobre la base de

plata y tiosulfato de sodio:

- 5 formación de iones plata: $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag}^+ + 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$ (inestable) + 2Na^+
- reacción con tiosulfato de sodio: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- desintegración de tiosulfato de plata: $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 10 Por formación de sulfuro, por ejemplo, tiene lugar una inactivación de los centros de reacción de las impurezas de plata. De este modo, se puede suprimir la reducción de óxido nitroso en el cátodo. Debido a una capa de óxido en el cátodo y al potencial diferente de la impureza de plata, esta reacción no tiene lugar en el cobre del cátodo. Es decir, la reducción deseada del oxígeno por medir en el cátodo de cobre se realiza casi sin perturbaciones.
- 15 En particular, la presente invención se refiere a un sensor de oxígeno galvánico que comprende una carcasa, un cátodo, un ánodo que contiene estaño, una barrera de difusión y un electrolito acuoso con sales metálicas. Preferiblemente, se añade al menos un veneno de catalizador al electrolito y/o al cátodo. Alternativa o adicionalmente, el sensor también puede comprender un componente adicional o un fluido adicional con veneno de catalizador, en el que el componente o el fluido está preferiblemente en comunicación con el electrolito o el cátodo.
- 20 El veneno del catalizador preferiblemente reduce o previene la división del óxido nitroso en el cátodo. El sensor de oxígeno de la invención sirve, por ejemplo, para uso en tecnología médica, en particular para uso en máquinas de anestesia, incubadoras y/o equipos de respiración. Sin embargo, el sensor de oxígeno de acuerdo con la invención también puede usarse para tecnología de medición de gases industriales, en particular para uso en medición de emisiones y/o tecnología de alimentos.
- 25 El sensor galvánico de oxígeno tiene preferiblemente una sensibilidad cruzada al óxido nitroso de un máximo del 0,3% del valor de oxígeno indicado.
- 30 Según una realización preferida, en el caso del veneno de catalizador se trata de un compuesto que contiene azufre, en particular azufre (puro) o uno o más compuestos que contienen azufre, tales como tiosulfato y/o polisulfuro. Preferiblemente, el contenido de azufre, tiosulfato y/o polisulfuro en el electrolito y/o en el cátodo está entre el 0,0001 y el 10%. En particular, el contenido de tiosulfato y/o polisulfuro en el electrolito y/o el cátodo puede estar entre el 0,0001 y el 10%, preferiblemente en el intervalo del 0,01-10%, 0,1-10%, 1-10%, 0,0001-5%, 0,0001-2% o 0,0001-1%.
- 35 Preferiblemente, el contenido de azufre, tiosulfato y/o polisulfuro en el componente está entre el 0,0001 y el 30%. En particular, el contenido de tiosulfato y/o polisulfuro en el componente puede estar entre el 0,0001 y el 30%, preferiblemente en el intervalo del 0,01-30%, 0,1-30%, 1-30%, 0,0001-15%, 0,0001-10%, 0,0001-5%, 0,0001-2% y 0,0001-1%, respectivamente.
- 40 Preferiblemente, en el caso del veneno de catalizador se trata de plomo o compuestos de plomo, con el contenido de plomo del electrolito, el componente y/o el cátodo preferiblemente en un máximo del 0,1%.
- 45 Preferiblemente, en el caso del veneno del catalizador (4) se puede tratar de quinolina y/o haluro y/o monóxido de carbono y/o piridina.
- Preferiblemente, el electrolito presenta un pH mayor que 7.
- 50 Preferiblemente, en el caso de las sales metálicas en el electrolito se trata de sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular carbonatos o hidrógeno-carbonatos de magnesio, sodio, potasio o cesio, y sales de sus ácidos orgánicos o una mezcla de estas sustancias.
- 55 De acuerdo con una realización preferida adicional, el cátodo comprende cobre o un componente chapado en cobre o una aleación de cobre.
- De acuerdo con una realización preferida adicional, el material del ánodo comprende estaño o aleaciones de estaño con plata y/o cobre, el contenido total de plata y cobre es preferiblemente de al menos el 0,1% y como máximo del 25% de la masa total, preferiblemente el contenido de cobre está entre el 0,1-2%, 0,5-5%, 2-15% o 5-25% y el contenido de plata está preferiblemente entre el 0,1-2%, 0,5-5%, 2-15% o 5-25%.
- 60 Según otra realización preferida, el sensor de oxígeno comprende un cable de contacto en el ánodo que contiene níquel.

Además, la presente invención también se refiere a métodos para medir oxígeno con un sensor galvánico de oxígeno de acuerdo con la invención. Para este propósito, se utiliza una electrónica adicional de evaluación, con la que se evalúan señales del sensor de oxígeno y se convierten en un contenido de oxígeno.

5 Sin embargo, además del uso del sensor galvánico descrito anteriormente como sensor de oxígeno, también es posible utilizar la sensibilidad cruzada al óxido nitroso exhibida por el sensor sin la adición de un veneno de catalizador para la medición dirigida del óxido nitroso. Preferiblemente, una sensibilidad cruzada residual al oxígeno debe compensarse por medidas apropiadas. Por ejemplo, un segundo cátodo con baja sensibilidad cruzada de oxígeno puede colocarse en el mismo electrolito y su señal se compara con la del primer cátodo. Otra posibilidad
10 consiste en colocar el segundo cátodo en un segundo espacio de electrolito delimitado mecánicamente. En este caso, es posible el uso de dos electrolitos diferentes para controlar de manera distinta la selectividad de las dos reacciones del cátodo. También en este caso, se produce una compensación de las dos señales del sensor para compensar la correspondiente sensibilidad cruzada residual.

15 Los sensores de oxígeno producidos de este modo muestran un amplio intervalo de temperaturas, un comportamiento de señal estable y preferiblemente lineal sobre la presión parcial de oxígeno. A través del diseño de la superficie del cátodo, la corriente del sensor se puede controlar para que sea del mismo orden de magnitud que los sensores anteriores construidos con ánodos de plomo. De este modo, se da una retrocompatibilidad con los dispositivos que se hallan en el mercado.

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

A continuación, se describirán en detalle realizaciones preferidas de la presente invención con referencia a las figuras. Ellas muestran:

25 Figura 1 es una vista en sección transversal de un sensor galvánico de oxígeno de acuerdo con la invención; Figura 2 muestra la dependencia de una señal del sensor con respecto a la presión parcial de oxígeno; Figura 3 muestra el comportamiento de la señal de un sensor de acuerdo con la invención durante la gasificación con 100% de óxido nitroso; y
30 Figura 4 muestra el comportamiento de un sensor de acuerdo con la invención en la gasificación con una mezcla de gases del 45% de oxígeno, 5% de dióxido de carbono, 48,5% de óxido nitroso y 1,5% de isoflurano.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

35 Un sensor de oxígeno galvánico y electroquímico según la Figura 1 comprende como componentes esenciales preferiblemente una carcasa 1, una barrera de difusión 3, un ánodo 2 y un cátodo 4. El ánodo 2 está dispuesto preferiblemente en la carcasa 1 y está hecho, por ejemplo, de una aleación de estaño con 3% de cobre, con un peso preferido de 2,5 gramos. La barrera de difusión 3 forma una capa límite con el entorno del gas de medición, es decir, al exterior y se ejemplifica como una membrana de difusión 3 hecha de politetrafluoroetileno. El cátodo 4, preferiblemente hecho de un cable plano de cobre, está dispuesto, por ejemplo, detrás de la membrana de difusión 3
40 sobre un sustrato 5. Un electrolito 6 está dispuesto preferiblemente entre el cátodo 4 y el ánodo 2, preferiblemente entre el sustrato 5 y el ánodo 2. Preferiblemente, el electrolito 6 rodea a la mayoría del ánodo 2. El electrolito 6 es, por ejemplo, una solución acuosa que contiene 20% de carbonato de cesio, 10% de hidrógeno-carbonato de cesio y 1 g/L de tiosulfato de sodio con un valor de pH de aproximadamente 10. Los contactos 7 conectados al ánodo o al cátodo se conducen preferiblemente al exterior para proporcionar un flujo de corriente eléctrica que también
45 representa la magnitud de medición. La corriente electrónica que fluye a través de la resistencia es preferiblemente proporcional o aproximadamente proporcional a la presión parcial de oxígeno presente en la membrana de difusión. El cátodo 4 tiene, por ejemplo, una superficie de 2,5 mm². Con una membrana de difusión 3 de 25 μm de espesor, se obtiene una señal del sensor de 3 μA en el aire. Cuando se gasea con nitrógeno (N₂), la señal cae a aproximadamente 7,5 nA. Cuando se fumiga con oxígeno (O₂), se aborda el valor teórico de 14,3 μA.

50 El oxígeno que se difunde a través de la membrana de difusión 3 llega al cátodo 4, donde se reduce. En el ánodo 2, según la ley de Faraday, los iones metálicos se disuelven o el metal se transforma en dióxido de metal. En la realización preferida mostrada en la Figura 1, el veneno de catalizador de acuerdo con la invención se agrega al electrolito 6. Sin embargo, la presente invención no se limita a esta realización. Por lo tanto, alternativa o
55 adicionalmente puede añadirse veneno del catalizador del cátodo 4. De acuerdo con otra realización no mostrada, el veneno del catalizador puede proporcionarse alternativa o adicionalmente en un fluido extra y/o un componente extra, preferiblemente dentro del sensor, para prevenir o reducir la descomposición del óxido nitroso en el cátodo 4. Preferiblemente, el componente extra o fluido extra está en comunicación con el electrolito 6 y/o el cátodo 4.

60 Como puede verse en la Figura 2, un sensor de oxígeno de este tipo producido tiene una excelente linealidad a la presión parcial de oxígeno. El curso de la señal muestra el voltaje del sensor cuando se gasifica con aire, con nitrógeno, con aire y con 100% de oxígeno. La señal de oxígeno es aproximadamente 4,8 veces mayor que la señal de aire y, por lo tanto, corresponde al valor teórico.

65 En la Figura 3, se puede ver que un sensor de oxígeno producido de esa manera no tiene una sensibilidad cruzada significativa al óxido nitroso. El curso de la señal muestra el voltaje del sensor de manera secuencial cuando se

gasifica con nitrógeno, con óxido nitroso y con nitrógeno.

5 Incluso cuando se mide en una mezcla de gas anestésico del 48,5% de óxido nitroso, 45% de oxígeno, 5% de dióxido de carbono y 1,5% de isoflurano, el sensor no muestra una sensibilidad cruzada significativa, teniendo en cuenta el error de mezcla del gas de prueba. El curso de la señal en la Figura 4 muestra la tensión del sensor de forma secuencial cuando se gasifica con aire, la mezcla de gas anestésico y con aire.

10 La invención también incluye los términos precisos o exactos, características, valores numéricos o intervalos, etc. cuando, por encima o por debajo, estos términos, características, valores numéricos o intervalos se utilizan en el contexto de expresiones tales como, por ejemplo, "alrededor de, aproximadamente, esencialmente, en general, al menos, por lo menos", etc. (es decir, "alrededor de 3" también debe ser "3" o "esencialmente radial" también debe comprender "radial"). La expresión "o" además significa "y/o".

REIVINDICACIONES

1. Sensor galvánico de oxígeno con:
- 5 una carcasa (1), un cátodo que contiene cobre (4), un ánodo que contiene estaño (2), una barrera de difusión (3) y un electrolito acuoso (6) con sales metálicas, **caracterizado por que** el sensor de oxígeno presenta al menos un veneno catalizador que evita o reduce la división del óxido nitroso en el cátodo (4),
- 10 en donde en el caso del al menos un veneno de catalizador se trata de azufre y/o un compuesto que contiene azufre en forma de tiosulfato y/o polisulfuro, en donde el contenido de azufre, tiosulfato y/o polisulfuro en el electrolito (6) y/o el cátodo está entre el 0,0001 y el 10 %.
2. Sensor galvánico de oxígeno según la reivindicación 1, en donde el electrolito (6) y/o un componente/fluido está en comunicación con el electrolito (6) y/o el cátodo (4) comprende al menos un veneno de catalizador.
- 15 3. Sensor galvánico de oxígeno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 2, cuya sensibilidad cruzada al óxido nitroso es como máximo del 0,3% del valor de oxígeno indicado.
- 20 4. Sensor galvánico de oxígeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la proporción de azufre, tiosulfato y/o polisulfuro en el componente es de entre el 0,0001 y el 30%.
5. Sensor galvánico de oxígeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde adicionalmente está presente el veneno de catalizador plomo o un compuesto de plomo, en donde la proporción de plomo del electrolito es como máximo del 0,1%.
- 25 6. Sensor galvánico de oxígeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde adicionalmente está presenta un veneno de catalizador en forma de
- 30 (i) quinolina y/o
(ii) haluro y/o
(iii) monóxido de carbono y/o
(iv) piridina.
- 35 7. Sensor galvánico de oxígeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el electrolito (6) tiene un valor de pH superior a 7.
8. Sensor galvánico de oxígeno según una de las reivindicaciones anteriores, en donde en el caso de las sales metálicas en el electrolito (6) se trata de sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular carbonatos, hidrógeno-carbonatos de magnesio, sodio, potasio o cesio, y de sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de un ácido orgánico o una mezcla de estas sustancias.
- 40 9. Sensor galvánico de oxígeno según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el material de ánodo comprende estaño o aleaciones de estaño con plata y/o cobre, en donde la proporción total de plata y cobre es preferiblemente de al menos el 0,1% y como máximo del 25% de la masa total, la proporción de cobre es preferiblemente de entre el 0,1-2%, 0,5-5%, 2-15% o 5-25% y la proporción de plata es preferiblemente de entre el 0,1-2%, 0,5-5%, 2-15% o 5-25%.
- 45 10. El sensor galvánico de oxígeno según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el sensor de oxígeno presenta un cable de contacto (7) en el ánodo que contiene níquel.
- 50 11. Método para medir el oxígeno con las etapas:
- 55 Proporcionar un sensor galvánico de oxígeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
Provisión de una electrónica de evaluación para evaluar señales del sensor de oxígeno,
Determinación del contenido de oxígeno con la ayuda de electrónica de evaluación.

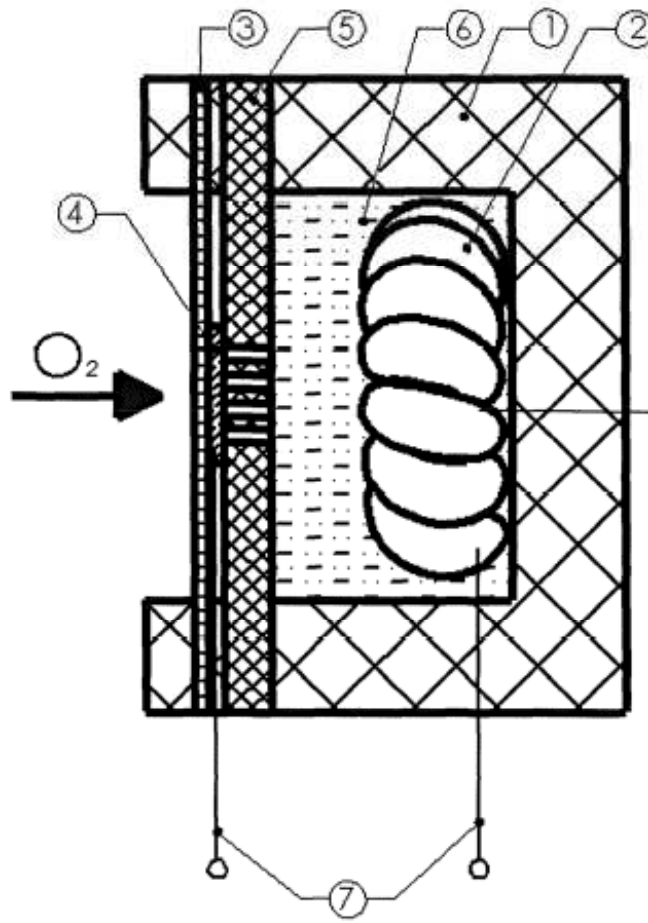


Fig. 1

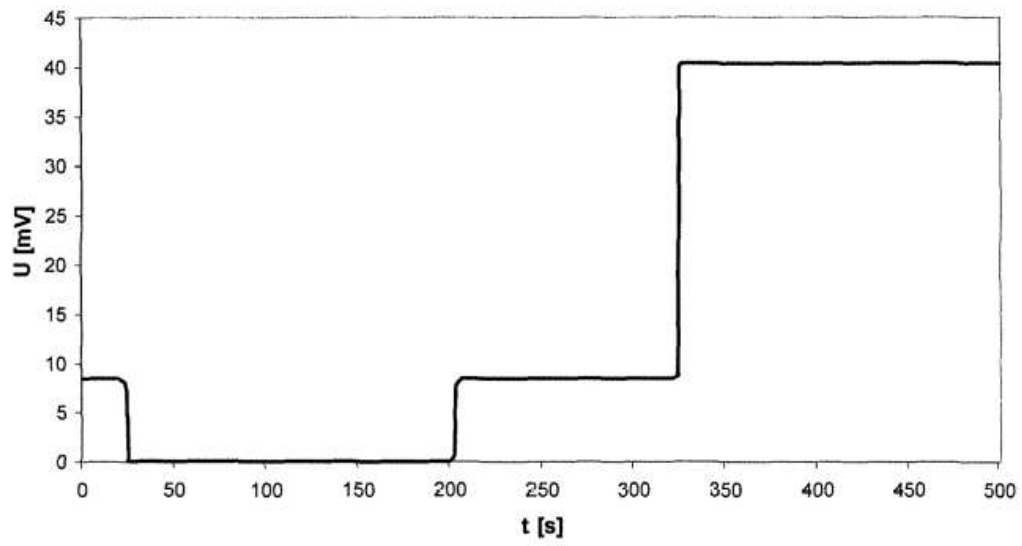


Fig. 2

Sensibilidad cruzada a N₂O

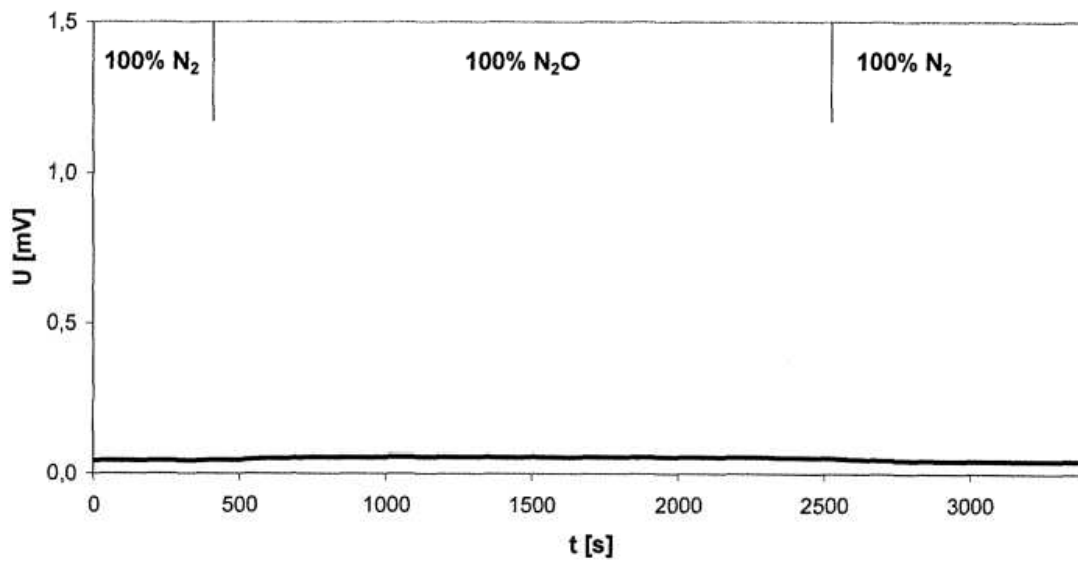


Fig. 3

Sensibilidad cruzada a mezcla de gases de anestesia

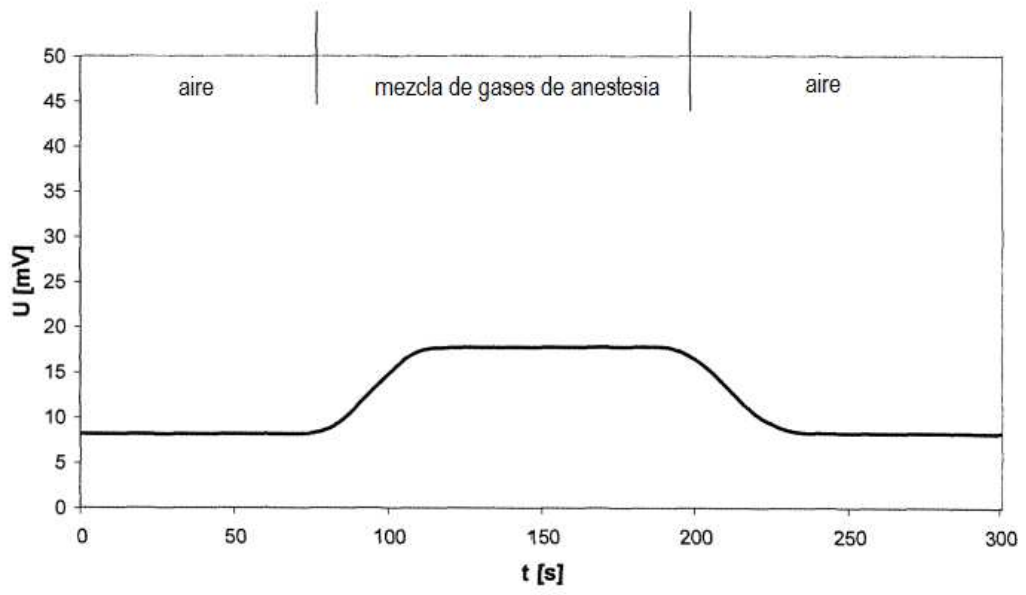


Fig. 4