

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 830 724**

51 Int. Cl.:

G01N 27/36 (2006.01)

G01N 27/333 (2006.01)

G01N 27/403 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2016** **E 16165559 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2020** **EP 3232187**

54 Título: **Sensor electroquímico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.06.2021

73 Titular/es:

METTLER-TOLEDO GMBH (100.0%)
Im Langacher 44
8606 Greifensee, CH

72 Inventor/es:

RUTZ, ANDREAS y
ZWAHLEN, DANIEL

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 830 724 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 electroquímico

5 Esta invención se refiere a un sensor electroquímico y más específicamente, a un sensor electroquímico mejorado para mediciones potenciométricas en un medio de medición.

10 Con el transcurso de los años, se ha desarrollado una variedad de electrodos y sensores electroquímicos para determinaciones potenciométricas. Un ejemplo típico de dicho sensor electroquímico es un electrodo combinado que comprende un electrodo de detección y electrodo de referencia incorporado en un sistema de semieje de vidrio. El electrodo de detección normalmente comprende un semieje del electrodo de detección llenado con un electrolito y una membrana sensible al final del cuerpo del semieje del electrodo de detección que puede sumergirse en un medio de medición. Un electrodo de referencia normalmente comprende un elemento de referencia, un electrolito de referencia y una unión líquida. Se sabe que la unión líquida establece una conexión electrolítica entre el electrodo de referencia y el medio de medición. En un electrodo combinado el electrodo de detección está rodeado por el electrodo de referencia con excepción de la membrana sensible. El semieje del electrodo de detección, el semieje del electrodo de referencia, además de la membrana sensible están hechos de vidrio. Un electrodo combinado comúnmente conocido se muestra esquemáticamente en la Figura 1.

20 Los sensores electroquímicos se usan normalmente en varias aplicaciones para determinar un valor de medición respectivo de la solución o el medio de medición. Los ejemplos para dichos sensores electroquímicos son, por ej., sensores sensibles a los iones y en particular sensores de pH. Las áreas de aplicación de dichos sensores incluyen monitoreo del respectivo valor de medición en entornos tales como procesos industriales además de laboratorios. Los entornos de procesos industriales pueden comprender entornos muy sensibles, tales como entornos biológicos, bioquímicos o farmacéuticos, o también condiciones de procesos muy arduos que implican, por ej., altas presiones, altas temperaturas, y/o entornos químicos duros.

25 En un entorno de proceso, que incluye indistintamente un entorno duro o un entorno muy sensible, un sensor electroquímico puede insertarse en una carcasa o una carcasa intercambiable para introducción en la planta del proceso o un recipiente de reacción que comprende el medio de medición. Dicha carcasa protege el semieje del sensor de vidrio contra ruptura accidental y también permite, por ej., la introducción del sensor electroquímico a diferentes niveles o profundidades de inserción dentro del recipiente de reacción.

30 En particular durante el mantenimiento o la instalación de estos sistemas sensores, la ruptura del electrodo de detección de vidrio de estos sensores electroquímicos puede ocurrir debido a la manipulación deficiente o negligente de parte del personal que no es del laboratorio. Esto puede conducir, además, no solo a una destrucción del sensor electroquímico sino también podría conducir a contaminación del medio de medición a través del electrolito que desborda o a esquirlas de vidrio. Más aún, los trozos de vidrio destruidos o remanentes expuestos del sensor electroquímico pueden ser particularmente peligrosos para el personal en el caso de mantenimiento o manipulación en el que el personal está expuesto a la amenaza de lastimarse debido a los trozos de vidrio roto expuestos. Dichos episodios pueden también generar procesos que involucran reemplazos así como interrupciones costosas en las operaciones del proceso.

35 Sin embargo, el uso de electrodos o sensores en varios procesos y entornos analíticos de laboratorio con frecuencia necesitan configuraciones de montaje estándar para permitir la fácil y engorrosa instalación libre en configuraciones de carcasa de detección existentes. Uno de dichos ejemplos es el uso de sensores estándar de membrana de vidrio de 12 mm de diámetro, que caben en la mayoría de las carcasas de sensores actuales y la carcasa de sensor intercambiable.

40 El documento US 2011 0048 971 A1 divulga un sensor electroquímico configurado para compatibilidad con el hardware estándar en la industria de montaje e inserción. Dicho sensor comprende un semieje de detección interior, que está fabricado de vidrio, en combinación con un semieje exterior robusto fabricado de material polimérico. El electrodo de referencia está dispuesto en el espacio entre el semieje interior y el semieje exterior. Con el objetivo de mejorar la robustez del sensor, el semieje exterior está configurado como un semieje polimérico robusto.

45 Una desventaja de esta configuración es que el espacio para el electrodo de referencia y por consiguiente el espacio para el electrolito de referencia es limitado, ya que el semieje polimérico tiene que sea más grueso que el semieje de vidrio usado anteriormente para que sea robusto. Además, dependiendo del material polimérico usado, el sensor es menos versátil que un sensor de vidrio, ya que los materiales poliméricos son más propensos a facilitar, por ej., el crecimiento de residuos biológicos y residuos similares.

50 El documento US7176692 B2 divulga una sonda de medición que comprende una cámara anular configurada como electrodo de referencia que rodea una cámara central como un electrodo de vidrio. La cámara anular está recubierta con un recubrimiento conductor de electricidad que funciona como electrodo adicional.

55

El documento GB2469659 A divulga un electrodo de referencia y combinado en el que la realización del electrodo comprende un electrolito de referencia presente en una cámara de electrodos de referencia que sostiene la solución de electrolito de referencia y la pared exterior de la cámara de electrodos de referencia comprende una resina. Se encuentra presente una barrera entre la pared del electrodo de referencia y la resina, y se encuentra presente una ventana en la barrera para facilitar la comunicación electroquímica entre el electrolito y la solución muestra a través de la resina en la ventana.

Por consiguiente, existe una necesidad de un sensor electroquímico mejorado que puede usarse en diferentes entornos y en particular en entornos químicos rigurosos bajo temperaturas altas y altas presiones, lo cual también podría adaptarse al montaje estándar existente en la industria en carcasas de sensores.

Esta necesidad se logra por un sensor electroquímico para mediciones potenciométricas en un medio de medición que comprende un cabezal de sensor; un cuerpo de sensor longitudinal que tiene un extremo proximal que está unido al cabezal de sensor; un electrodo de detección, un electrodo de referencia y un mango de sensor dispuesto dentro del cuerpo de sensor longitudinal. El electrodo de referencia que comprende un elemento de referencia, un electrolito de referencia y una unión líquida para establecer un contacto electrolítico entre el electrolito de referencia y el medio de medición; en el que el electrolito de referencia está dispuesta entre el electrodo de detección y el mango del sensor. El sensor electroquímico comprende, además, un semieje exterior protector; y el mango del sensor es un mango polimérico, que está diseñado como revestimiento sobre la superficie interior de semieje protector exterior o como estructura flexible similar a una tubería sobre la que está dispuesto el semieje protector exterior, y que es eléctricamente aislante y está dispuesto dentro del semieje protector exterior.

El sensor electroquímico de acuerdo con la invención es ventajoso ya que es muy robusto y puede usarse en una amplia variedad de entornos debido al eje protector exterior, mientras que el mango polimérico proporciona un aislamiento eléctrico entre el electrolito de referencia y el semieje protector exterior.

El mango polimérico puede ser solamente un mango delgado o una estructura similar a una tubería que aún es flexible, muestra respectivamente una elasticidad residual y facilita la fácil inserción en el semieje protector exterior, que proporciona mayor firmeza al sensor electroquímico. Además, debido a la fineza de la pared del mango, el espacio entre el semieje del electrodo de detección y el mango polimérico respectivamente el mango del sensor se maximiza. Por consiguiente, el espacio interno para el electrolito de referencia se aumenta, se maximiza respectivamente, aumentando de esta manera el tiempo de vida del sensor electroquímico además reducir la duración entre los intercambios del sensor y/o entre el rellenado del electrolito de referencia.

El diámetro interno del semieje protector exterior es preferentemente aproximadamente igual al diámetro exterior del mango del sensor y el cuerpo del sensor longitudinal que comprende un mango de sensor puede colocarse a presión fácilmente en el semieje protector exterior debido a la ventaja de flexibilidad o elasticidad residual del mango del sensor polimérico.

En una realización adicional, el mango polimérico está dispuesto como recubrimiento en la superficie interior del semieje protector exterior. El mango polimérico y el semieje protector exterior pueden disponerse como pieza de trabajo única.

Los términos "distal" y "proximal", respectivamente "extremo distal" y "extremo proximal", se usan aquí con relación a la orientación del sensor electroquímico durante la operación. El extremo proximal del sensor electroquímico es el extremo que se orienta al cabezal de sensor mientras que el extremo distal se define como parte del sensor electroquímico que se sumerge en el medio de medición. Además, las definiciones del extremo proximal y el extremo distal son extensibles a varios componentes que están presentes en el sensor electroquímico.

En una realización adicional, el sensor comprende un fluoropolímero, en particular el mango del sensor comprende al menos uno de los siguientes polímeros: fluoruro de polivinilideno, difluoruro de polivinilideno, perfluoro-alcóxido alcano, perfluoroéter polimérico, etileno propileno fluorado, etilen-tetrafluoroetileno, polímeros de perfluoroalcoxi.

En una realización adicional el mango del sensor comprende poliéter éter cetona (PEEK). Además de ser aislante eléctrica, la PEEK tiene propiedades materiales muy ventajosas, tales como alta estabilidad térmica y alta resistencia a los químicos, por ejemplo, contra los agentes oxidantes, solventes, ácidos y sustancias alcali. Esto es particularmente ventajoso para usar un sensor electroquímico de acuerdo con la invención en entornos químicos severos que incluyen condiciones de temperatura y presión elevadas.

El sensor electroquímico comprende, además, una estructura de soporte, que está configurada para soportar el mango del sensor. Esta estructura de soporte comprende un polímero, preferentemente PEEK y se dispone alrededor del semieje del electrodo de detección cerca de su extremo distal. La estructura de soporte comprende, además, la unión de referencia, que por ejemplo es un elemento cerámico poroso. Es particularmente ventajoso el uso de una estructura de soporte polimérico que permite que el mango del sensor polimérico se una a dicha estructura de soporte y/o al cabezal de sensor con un adhesivo adecuado.

En una realización adicional, el semieje protector exterior es un semieje metálico y comprende al menos uno de los siguientes metales o aleaciones de metal: titanio, aleación base de níquel y acero inoxidable. En particular, el uso de titanio como material para el otro semieje protector es ventajoso ya que el titanio proporciona una buena resistencia contra entornos químicos rigurosos.

El semieje protector exterior comprende, además, una jaula protectora en el extremo distal del semieje del electrodo de detección para proteger la membrana sensible. Dicha jaula protectora puede estar dispuesta como, por ej., elementos de pared que sobresalen del semieje protector exterior o como elemento que contiene aberturas, que pueden unirse al semieje protector exterior.

En otra realización, el sensor electroquímico comprende, además, un sensor de la temperatura para medir la temperatura del medio de medición. Un sensor electroquímico con un sensor de la temperatura permite dar cuenta de cambios de temperatura dentro del medio de medición durante una medición.

El electrodo de detección preferentemente comprende un semieje del electrodo de detección, una membrana sensible dispuesta en un extremo distal del semieje del electrodo de detección y dispuesta para ser sumergible en el medio de medición, un electrolito interior, y un elemento de inicio dispuesto dentro del electrolito interior.

El electrodo de referencia comprende un elemento de referencia dispuesto dentro de un electrolito de referencia, y la unión líquida para establecer un contacto electrolítico entre el electrolito de referencia y el medio de medición.

Otras características y ventajas divulgadas en la presente memoria resultan más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones a modo de ejemplo cuando se leen en conjunción con las siguientes figuras, en las que características similares tienen números de referencia similares. Las figuras muestran:

- Fig. 1 una sección transversal esquemática a través de un sensor electroquímico como se conoce en la técnica anterior;
- Fig. 2a una sección transversal longitudinal a través de un sensor electroquímico de acuerdo con la invención;
- Fig. 2b una sección transversal a lo largo de la sección XX' del sensor electroquímico de la Fig. 2a;
- Fig. 2c una vista aumentada de una porción del sensor electroquímico de la Fig. 2a;
- Fig. 3 una vista esquemática de otra realización del sensor electroquímico.

La Fig. 1 muestra esquemáticamente un sensor electroquímico como se conoce en la técnica anterior. El sensor electroquímico comprende un cuerpo del sensor longitudinal 2, un electrodo de detección 10 y un electrodo de referencia 20.

El electrodo de detección 10 comprende un semieje del electrodo sensor 11 y una membrana sensible 12, que está unida a un extremo distal del semieje del electrodo sensor 11 y está dispuesta en un medio de medición 4 durante una medición. Dentro del semieje del electrodo sensor 11 se encuentran dispuestos un electrolito interior 13 y un elemento de inicio 14.

Normalmente, el semieje del electrodo de detección 11 está hecho de vidrio y la membrana sensible 12 puede ser una semi esfera de vidrio o una membrana de vidrio. La membrana sensible 12 detecta cambios en las especies iónicas del ion que se medirá en un medio de medición 4. Para aplicaciones que incluyen mediciones de pH, la membrana sensible 12 es una membrana de vidrio sensible al pH mientras que para iones selectivos, la membrana sensible es una membrana selectiva iónica.

Un extremo del elemento de inicio 14, que con frecuencia comprende plata/cloruro de plata, se sumerge en el electrolito interior 13 que tiene un valor definido de pH, que actúa como conexión conductora de electricidad entre la superficie interior de la membrana sensible 12 y el elemento de inicio 14. El otro extremo del elemento de inicio 14 está conectado a un cabezal de sensor (no se muestra aquí) a través de un conductor aislado tal como, por ej., alambre de platino o alambre de plata.

El electrodo de referencia 20 comprende un elemento de referencia 21, el electrolito de referencia 22 y una unión líquida 23 y proporciona un potencial estable contra el potencial del electrodo de detección 10.

Un extremo libre del elemento de referencia 21, que con frecuencia comprende plata/cloruro de plata, se sumerge en el electrolito de referencia 22, tal como una solución de cloruro de potasio (KCl). En su otro extremo, el elemento de referencia 21 está conectado al cabezal de sensor por medio de un conductor aislado tal como un alambre de platino o alambre de plata. Un contacto electrolítico entre el electrolito de referencia 22 y el medio de medición 4 se establece por medio de la unión líquida 23, por ejemplo un tapón cerámico poroso o cualquier tipo de unión líquida.

Las Figs. 2a, 2b, 2c y 3 muestran realizaciones de un sensor electroquímico de acuerdo con la presente invención. Las figuras son esquemas representativos del sensor electroquímico y no se dibujan a escala.

Como se muestra en la Fig. 2a, el sensor electroquímico comprende un electrodo de detección 210 que está albergado dentro de un cuerpo de sensor longitudinal 203. Un cabezal de sensor 201 está unido a un extremo proximal del cuerpo de sensor longitudinal 203.

Los términos "distal" y "proximal", respectivamente "extremo distal" y "extremo proximal", se usan aquí con relación a la orientación del sensor electroquímico durante la operación. El extremo proximal del sensor electroquímico es el extremo que se orienta al cabezal de sensor mientras que el extremo distal se define como parte del sensor electroquímico que se sumerge en el medio de medición. Además, las definiciones del extremo proximal y el extremo distal son extensibles a varios componentes que están presentes en el sensor electroquímico.

El electrodo de detección 210 está dispuesto de manera concéntrica dentro del cuerpo del sensor longitudinal 203 y comprende un semieje de electrodo de detección 211 que incluye un elemento de inicio 214 y un electrolito interior 213. En su extremo distal, el semieje del electrodo de detección 211 comprende una membrana sensible 212 que es sumergible en el medio de medición (véase la Fig. 1) para medir una especie iónica de interés.

El sensor electroquímico puede ser un sensor de pH potenciométrico con una membrana de vidrio sensible al pH 212 que tiene una forma definida, por ejemplo esférica. La membrana sensible 212 puede tener también forma esférica, cilíndrica, de lanza, plana o como un semieje que finaliza muy estrecho dispuesto con una micro punta y/u otra forma de membrana adecuada conocida en la técnica anterior. En realizaciones alternativas, la membrana sensible 212 está dispuesta como membrana sensible de iones selectivos.

El elemento de inicio 214, tal como un alambre o filamento de plata/cloruro de plata se sumerge en el electrolito interior 213. El elemento de inicio 214 está conectado al cabezal de sensor 201 a través de un conductor aislado.

Alrededor del semieje del electrodo de detección 211 se dispone un mango del sensor 230, proporcionando de esta manera un espacio anular 225 (se muestra en la Fig. 2b) entre él mismo y el semieje del electrodo de detección 211. Preferentemente, el mango del sensor 230 está dispuesto a lo largo de la longitud del semieje del electrodo de detección 211. El mango del sensor 230 comprende una composición polimérica, tal como un fluoropolímero y en particular al menos uno de los siguientes polímeros: fluoruro de polivinilideno, difluoruro de polivinilideno, perfluoroalcoxi alcano, perfluoroéter polimérico, etileno propileno fluorado, etilen-tetrafluoroetileno, polímeros de perfluoroalcoxi. En una realización adicional, la composición polimérica comprende PEEK.

Además, un semieje protector exterior 250 está dispuesto sobre el mango del sensor 230 para proteger el mango del sensor polimérico 230 y hacer más robusto el sensor electroquímico. El semieje protector exterior 250 y el mango del sensor 230 pueden estar diseñados como una sola pieza, en la que el mango del sensor 230 está dispuesto como recubrimiento sobre la superficie interna del semieje protector exterior 250.

El semieje protector exterior 250 comprende un metal o aleación de metal, que preferentemente se elige de un material que es resistente a entornos químicos rigurosos, corrosión y es robusto en la configuración física. Preferentemente, el semieje protector exterior 250 comprende al menos uno de los siguientes metales o aleaciones de metal: titanio, aleación base de níquel o acero inoxidable. La disposición del semieje exterior protector 250 proporciona un sensor electroquímico robusto que es capaz de soportar entornos químicos rigurosos.

Un electrodo de referencia 220 está dispuesto en el espacio anular 225, que comprende un elemento de referencia 221, un electrolito de referencia 222 y una unión líquida o unión de referencia 223. El electrolito de referencia 222 está dispuesto en el espacio anular (se muestra en la Fig. 2b). El electrodo de referencia 220 puede por ejemplo ser un electrodo de plata / cloruro de plata. El electrolito de referencia 222 comprende una composición gelificada, preferentemente un gel polimérico microporoso permeable a los iones. En otra realización, el electrolito de referencia es una composición líquida, preferentemente un KCl de 3 mol / L saturado con AgCl.

Un extremo distal del elemento de referencia 221 se sumerge en el electrolito de referencia 222 y su extremo proximal está conectado al cabezal de sensor 201 a través de un conductor aislado. La unión líquida o la unión de referencia 223 está dispuesta en el extremo distal 205 del sensor electroquímico. Como se muestra aquí la unión líquida 223 está dispuesta como diafragma anular que se coloca por presión dentro de una estructura de soporte 240 y preferentemente comprende poli-tetrafluoroetileno (PTFE). Dichas uniones líquidas son conocidas por su naturaleza robusta y se usan particularmente en aplicaciones altamente contaminadas y entornos rigurosos. La unión líquida 223 que está dispuesta dentro de la estructura de soporte 240 también puede ser un tapón cerámico poroso o una unión abierta que permite el contacto completo entre el electrolito de referencia 222 y el medio de medición 203. Preferentemente, dicha unión abierta se proporciona en el extremo distal del sensor electroquímico y en su lateral en el soporte de la estructura. Las uniones abiertas se usan normalmente en combinación con los electrolitos gelificados.

La Fig. 2b muestra una sección transversal a lo largo de la sección XX' del sensor electroquímico de la Fig. 2a. La sección transversal proporciona una vista desde arriba del sensor electroquímico que muestra colocaciones anulares del semieje del electrodo de detección 211, el mango del sensor 230 dispuesto como recubrimiento de la superficie interior del semieje protector exterior 250 además del espacio entre el mango del sensor 230 y el semieje del electrodo de detección 211 que se llena con el electrolito de referencia 222 (véase la Fig. 2a). Como se observa en la Fig. 2b y

se explica más arriba, el semieje del electrodo de detección 211 está dispuesto como parte más interna del sensor electroquímico mientras que el semieje protector exterior 250 con el mango del sensor 230 está presente como parte más externa del sensor electroquímico.

Además, el semieje protector exterior 250 con el mango del sensor 230 está dispuesto sobre el semieje del electrodo de detección 211 de modo tal que el diámetro interno del mango del sensor 230 es mayor que el diámetro exterior del semieje del electrodo de detección 211. Por consiguiente, el semieje exterior protector 250 con el mango del sensor 230, está dispuesto para proporcionar un espacio anular 225 entre él mismo y el semieje del electrodo de detección 211. El electrodo de referencia 220 está dispuesto en el espacio anular 225 de modo tal que el electrodo de referencia 220 está separado concéntricamente alrededor del electrodo de detección 210.

La Fig. 2c muestra una vista ampliada del extremo distal del sensor electroquímico que está representado por el círculo punteado Z en la Fig. 2a. Como se describió anteriormente, el semieje del electrodo de detección 211 que delimita el electrodo del sensor 210 está dispuesto dentro del cuerpo del sensor longitudinal 203 del sensor electroquímico. El semieje protector exterior 250 con el mango del sensor polimérico 230 está dispuesto entonces sobre el electrodo de detección 210 dentro del cual el electrodo de referencia 220 está colocado en el espacio anular 225 (véase la Fig. 2b).

El mango del sensor 230 está soportado en el semieje del electrodo de detección 211 por la estructura de soporte 240 que está dispuesta entre el mango del sensor 230 y el semieje del electrodo de detección 211. Dicha estructura de soporte 240 está en esta realización dispuesta entre el mango del sensor 230 en su lateral exterior 242 y el electrolito de referencia 222 en su lateral interior 241. Preferentemente, la estructura de soporte 240 se extiende longitudinalmente aproximadamente desde cerca del extremo distal 233 del mango del sensor 230. Además, el mango del sensor 230 está configurado para extenderse parcialmente sobre la longitud del electrodo de detección 210 del sensor electroquímico. En otra realización, el mango del sensor 230 se extiende longitudinalmente desde el extremo distal de la estructura de soporte 240 hasta el cabezal de sensor 201.

Además, en el extremo distal de la estructura de soporte 240 correspondiente al extremo distal del sensor electroquímico, la unión líquida 223 está presente de modo tal que la unión líquida 223 se coloca por presión en la estructura de soporte 240.

La unión líquida 223 puede estar dispuesta como elemento distintivo dentro de la estructura de soporte 240.

La Fig. 3 muestra una sección transversal esquemática de otra realización de un sensor electroquímico con un electrodo de referencia alternativo 320 y que comprende un semieje protector exterior 350 dispuesto sobre el mango del sensor 330, en el que el diámetro interior del semieje protector exterior 350 es aproximadamente igual al diámetro exterior del mango del sensor 330.

Preferentemente, el semieje protector exterior 350 está completamente dispuesto sobre el mango del sensor 330 de modo tal que se extienda longitudinalmente desde el extremo proximal hacia el extremo distal del cuerpo del sensor longitudinal 303 y radialmente, se extiende 360 grados alrededor del mango del sensor 330. En una realización preferida, el diámetro interior del semieje protector exterior 330 es aproximadamente igual al diámetro exterior del mango del sensor 330.

En una realización preferida, el semieje protector exterior 350 comprende un metal o aleación de metal, que preferentemente se elige de un material que es resistente a entornos químicos rigurosos, corrosión y es robusto en la configuración física. Preferentemente, el semieje 350 comprende al menos uno de los siguientes metales o aleaciones de metal: titanio, aleación base de níquel o acero inoxidable. La disposición del semieje exterior protector 350 proporciona un sensor electroquímico robusto que es capaz de soportar entornos químicos rigurosos.

Además, el mango del sensor polimérico 330, en particular su flexibilidad residual, permite que el mango del sensor 330 esté dispuesto sobre el electrodo de detección 310 y que el electrodo de referencia 320 además se inserte fácilmente en el semieje protector exterior 350 y sobre éste en una carcasa tal que el mango del sensor 330 proporcione un grado de flexibilidad y evite cualquier daño a los componentes del sensor electroquímico durante el montaje del sensor electroquímico. La flexibilidad residual existe ya que el mango del sensor 330 está dispuesto como estructura similar a un tubería compuesta por película polimérica delgada en el rango de aproximadamente 0,1 mm a 0,3 mm, y preferentemente de aproximadamente 0,2 mm.

Además, puede proporcionarse una capa que mejora la adhesión (no se muestra) entre el semieje protector exterior 350 y el mango del sensor 330 para disponer el semieje exterior protector 350 sobre el mango del sensor 330. Preferentemente, la capa que mejora la adhesión comprende una resina epoxi.

El sensor electroquímico comprende, además, dentro del cuerpo del sensor longitudinal 303 el electrodo de detección 310 y el electrodo de referencia 320 junto con el mango del sensor 330 y el semieje exterior protector 350 como se describió más arriba. El electrodo de detección 310 comprende el semieje del electrodo de detección 311, la membrana sensible 312, el electrolito interior 313 y el elemento de inicio 314 y éstos están dispuestos dentro del cuerpo del sensor longitudinal 302 como se explica con anterioridad con referencia a la Fig. 2a. Además, el cuerpo del

sensor longitudinal 302 también comprende el electrodo de referencia 320 que está dispuesto dentro del mango del sensor 330 y el electrodo de detección 310. Un electrodo de referencia 320 comprende el elemento de referencia 321, el electrolito de referencia 322 y la unión líquida 323.

- 5 En la realización ilustrada en la Fig. 3, el electrolito de referencia está dispuesto como electrolito gelificado en una cámara de electrolito gelificado doble que comprende una cámara de electrolito primario 326 y una cámara de electrolito secundario 327. La disposición de esta cámara de electrolito gelificado doble que comprende la cámara de electrolito primario 326 y la cámara de electrolito secundario 327 ofrece un recorrido de difusión muy largo para el electrolito de referencia. La cámara de electrolito primario 326 está bobinada concéntricamente alrededor del electrodo de detección 310 de modo tal que ocupa en espiral un área de longitud específica alrededor del electrodo de detección 311 mientras que la cámara de electrolito secundario 327 está dispuesta alrededor de la cámara de electrolito primario 326 de modo tal que esté presente en el espacio anular (véase la Fig. 2b). La cámara de electrolito primario 326 se provee de un diafragma interior 328 que está dispuesto como una unión de difusión no fluida. Normalmente, el diafragma interior 328 comprende un diafragma cerámico.
- 10 El cuerpo del sensor longitudinal 303 comprende, además, una jaula protectora 351 en su extremo distal, que proporciona protección adicional a la membrana de detección 312. La jaula protectora 351 puede estar dispuesta como parte del semieje protector exterior 350 o de la estructura de soporte 340.
- 20 En una realización adicional de acuerdo con la invención, el sensor electroquímico comprende un sensor de la temperatura 360 para medir la temperatura del medio de medición. El sensor de la temperatura 360 está dispuesto dentro del semieje del electrodo de detección 311. El sensor de la temperatura 360 permite dar cuenta de cambios de temperatura dentro del medio de medición durante una medición.
- 25 Aunque la invención se ha descrito mediante ilustración de las realizaciones específicas, claramente, muchas realizaciones adicionales y variaciones pueden derivar de un conocimiento de la presente invención; como ejemplo, donde las características de las realizaciones individuales se combinan y/o las unidades funcionales individuales de las realizaciones se intercambian. En particular, el mango del sensor puede estar diseñado indistintamente como recubrimiento de la superficie interior del semieje protector exterior o una estructura similar a una tubería. Además, la realización de las Figs. 2 puede comprender un sensor de la temperatura descrito con relación a la Fig. 3.
- 30

Lista de numerales de referencia

201, 301	Cabezal de sensor
35 2, 203, 303	Cuerpo del sensor longitudinal
4	Medio de medición
10, 210, 310	Electrodo de detección
11, 211, 311	Semieje del electrodo de detección
12, 212, 312	Membrana sensible
40 13, 213, 313	Electrolito interior
14, 214, 314	Elemento de inicio
20, 220, 320	Electrodo de referencia
21, 211, 311	Elemento de referencia
22, 222	Electrolito de referencia
45 23, 223, 323	Unión líquida / unión de referencia
225	Espacio anular para el electrodo de referencia
326	cámara de electrolito primario
327	cámara de electrolito secundario
328	diafragma interior
50 230, 330	Mango del sensor
233	Extremo distal del mango de sensor 230
240, 340	Estructura de soporte
250, 350	Semieje protector exterior
351	Jaula protectora
55 360	Sensor de la temperatura
XX'	Eje transversal
Z	Porción punteada marcada en la Fig. 2a

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sensor electroquímico para mediciones potenciométricas en un medio de medición que comprende:
 - un cabezal de sensor (201, 301);
 - un cuerpo de sensor longitudinal (203, 303), que tiene un extremo proximal unido al cabezal de sensor (201, 301);
 - un electrodo de detección (210, 310);
 - un electrodo de referencia (220, 320) que comprende
 - 10 un elemento de referencia (221, 321), un electrolito de referencia (222) y una unión líquida (223, 323), que está dispuesta entre el electrolito de referencia (222) y el medio de medición para establecer un contacto electrolítico entre el electrolito de referencia (222) y el medio de medición; y
 - un mango de sensor (230, 330);
 - 15 en el que el mango del sensor (230, 330), el electrodo de detección (210, 310) y el electrodo de referencia (220, 320) están dispuestos dentro del cuerpo del sensor longitudinal (203, 303); y en el que el electrodo de referencia (220, 320) está dispuesto entre el electrodo de detección (210, 310) y el mango del sensor (230, 330);
 - caracterizado porque el sensor electroquímico comprende, además, un semieje protector exterior (250, 350), que está dispuesto sobre el mango del sensor (230, 330); y
 - 20 el mango del sensor (230, 330) es un mango polimérico, que está diseñado como recubrimiento sobre la superficie interior del semieje protector exterior (250) o como estructura flexible similar a una tubería sobre la cual está dispuesto el semieje protector exterior (350), y que es aislante de electricidad y proporciona aislamiento eléctrico entre el electrolito de referencia (222) y el semieje protector exterior (250, 350).
- 25 2. El sensor electroquímico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, en el que el mango del sensor (230, 330) comprende un fluoropolímero.
3. El sensor electroquímico de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el mango de sensor (230, 330) comprende al menos uno de los siguientes polímeros: fluoruro de polivinilideno, difluoruro de polivinilideno, perfluoroalcoxi alcano,
 - 30 perfluoroéter polimérico, etileno propileno fluorado, etilen-tetrafluoroetileno, polímeros de perfluoroalcoxi.
4. El sensor electroquímico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el mango del sensor (230, 330) comprende poliéter éter cetona (PEEK).
- 35 5. El sensor electroquímico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el sensor electroquímico comprende, además, una estructura de soporte (240, 340) para soportar el mango del sensor (230, 330).
6. El sensor electroquímico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el semieje protector exterior (250, 350) es un semieje metálico y comprende al menos uno de los siguientes metales o aleaciones de metal:
 - 40 titanio, aleación de base de níquel, acero inoxidable.
7. El sensor electroquímico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el semieje protector exterior (250, 350) comprende, además, una jaula protectora (351) y un extremo distal del semieje del electrodo de detección (311) para proteger la membrana sensible (312).
- 45 8. El sensor electroquímico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el sensor electroquímico comprende, además, un sensor de la temperatura (360) para medir la temperatura del medio de medición.
9. El sensor electroquímico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el electrodo de detección (210, 310) comprende un semieje del electrodo de detección (211), una membrana sensible (212, 312)
 - 50 dispuesta en un extremo distal del semieje del electrodo de detección (211, 311) y dispuesta para ser sumergible en el medio de medición, un electrolito interior (213, 313) dispuesto dentro del semieje del electrodo de detección (211, 311), y un elemento de inicio (214, 314) dispuesto dentro del electrolito interior (213, 313).
10. El sensor electroquímico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el electrodo de detección (210, 310) comprende, además, un elemento de referencia (211, 311) dispuesto dentro del electrolito de referencia (222) y la unión líquida (223, 323) para establecer un contacto electrolítico entre el electrolito de referencia y el medio de medición.
- 55

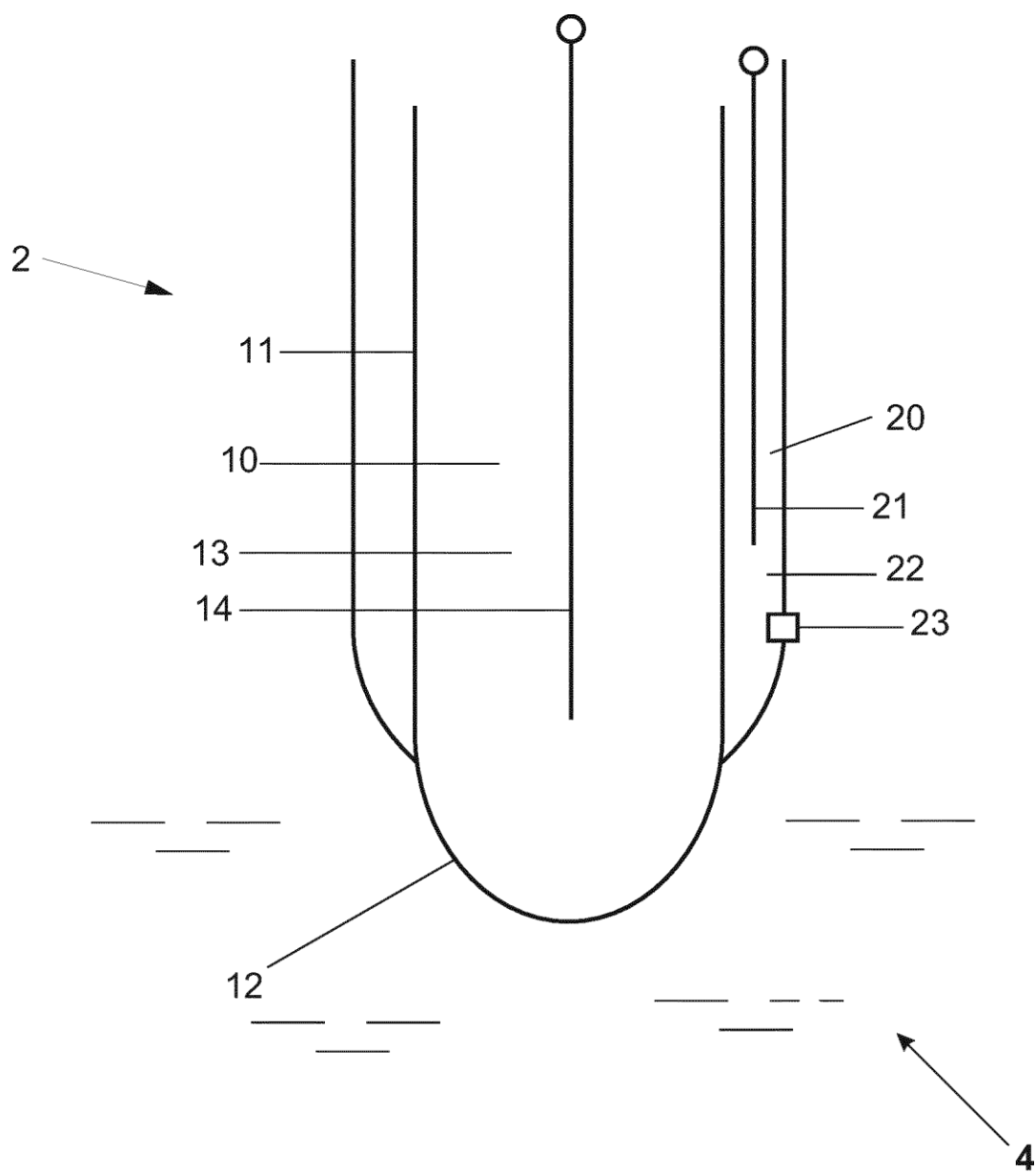


Fig. 1 (Técnica anterior)

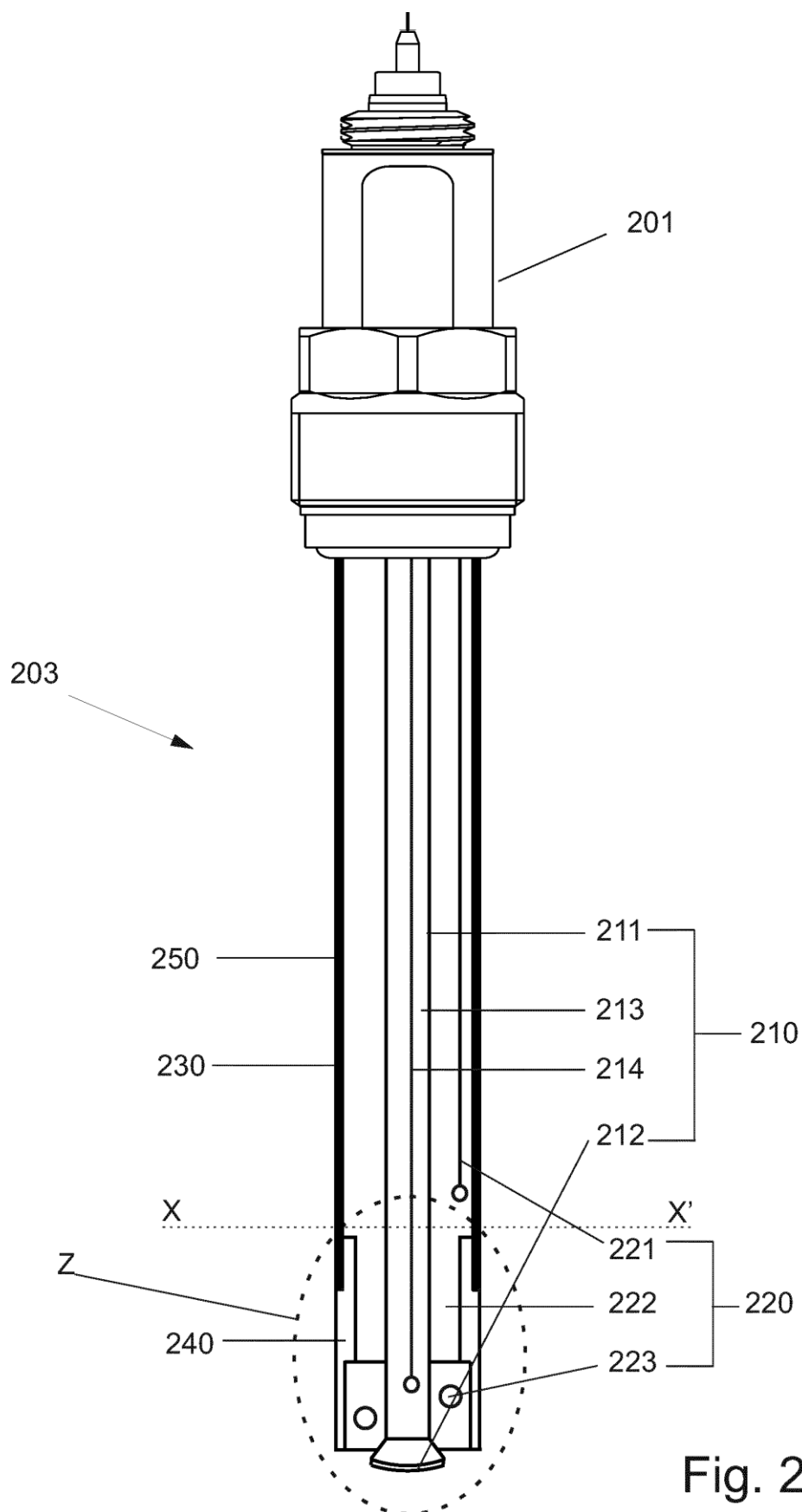


Fig. 2a

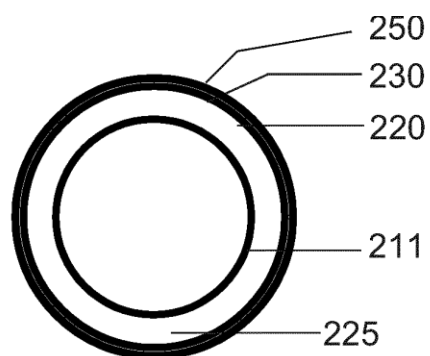


Fig. 2b

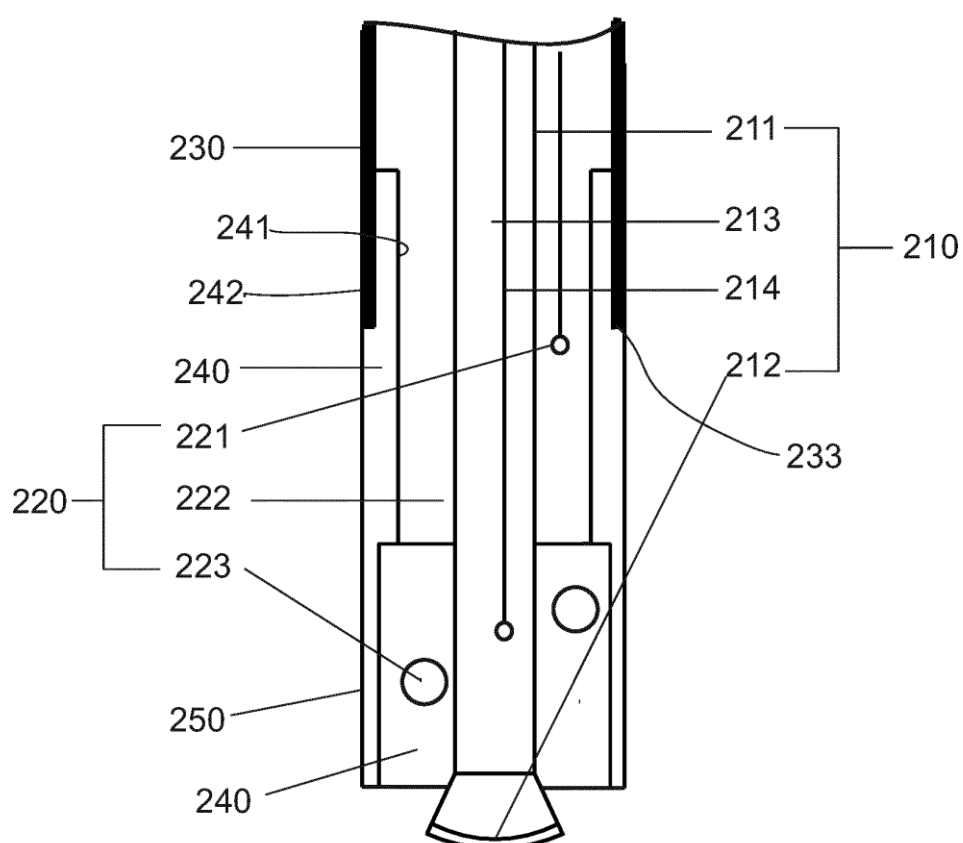


Fig. 2c

