

Sensores de oxígeno: sin plomo frente al tipo de plomo estándar

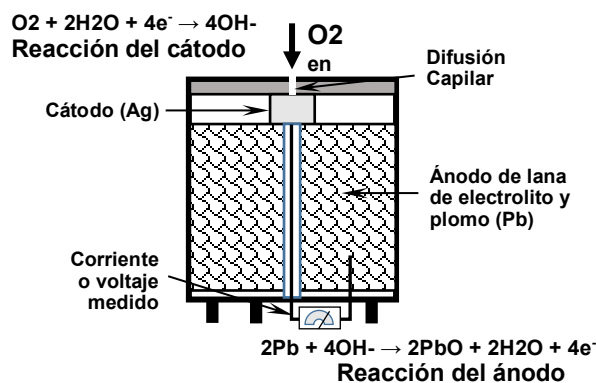
¿Por qué usar un sensor de oxígeno sin plomo?

En comparación con los sensores de oxígeno estándar, los sensores sin plomo:

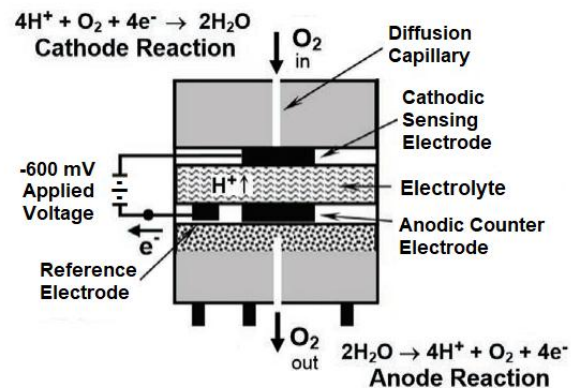
- Son de mayor costo pero de mayor duración, no propensos a fugas, más livianos, no contienen materiales tóxicos, pero usan más energía.

Diseño del sensor

El **sensor de oxígeno "estándar" convencional** es una celda galvánica, que utiliza un ánodo de sacrificio de lana de plomo y un cátodo inerte. La celda es de bajo costo y la reacción procede sin energía externa por la oxidación neta de plomo a óxidos de plomo: $2\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}$. Una vez que se consume el plomo, o el $\text{PbO}/\text{Pb}(\text{OH})_2$ sólido cubre completamente la superficie del Pb, el sensor deja de funcionar. Los oxi-hidróxidos de plomo resultantes tienen un volumen más alto que la lana de plomo original y, por lo tanto, el contenido se expande y genera presión a la carcasa, lo que provoca una tendencia a las fugas. La vida útil del sensor depende de la velocidad a la que se difunde el oxígeno, que está controlada por el diámetro del capilar de entrada. Un capilar estrecho permite una vida útil del sensor de hasta 3 años, pero puede provocar efectos de presión transitorios y falsas alarmas.



Sensor galvánico de oxígeno con plomo



Sensor catalítico de oxígeno sin plomo

El **sensor de oxígeno sin plomo** utiliza catalizadores y un voltaje aplicado para reducir el oxígeno en el cátodo y regenerarlo en el ánodo. Debido a que no hay material consumible, el sensor puede durar mucho tiempo, generalmente 5 años o más, hasta que de alguna manera el catalizador se desactiva, el capilar de entrada se obstruye o el electrolito se seca. Tampoco hay un cambio de volumen significativo y, por lo tanto, estos sensores no son propensos a fugas. La necesidad de un voltaje aplicado hace que los sensores sin plomo usen más energía y, por lo tanto, se emplean más comúnmente en instrumentos con baterías recargables como el POLI o el MUNI. Sin embargo, al usar un capilar de entrada estrecho, el consumo de energía se ha reducido lo suficiente como para que se puedan usar sensores de oxígeno sin plomo en el UNI, aunque con reemplazos de batería más frecuentes. Tenga en cuenta también que el poro de salida no debe bloquearse, para que el oxígeno regenerado pueda escapar por la parte inferior del sensor.

Comparación y resumen adicionales

La siguiente tabla resume las ventajas y desventajas de ambos tipos de sensores. Aunque el sensor sin plomo tiene un costo de compra inicial más alto, su vida útil más larga significa que el costo suele ser menor para un uso a largo plazo. Ambos sensores tienen un tiempo de respuesta rápido de unos 10 segundos o menos, aunque las comparaciones directas muestran que el sensor sin plomo es un poco más rápido, y el sensor galvánico se demora un poco con la edad a medida que la lana de

plomo se recubre. Una ventaja significativa para el sensor sin plomo es la ausencia de plomo tóxico, que puede necesitar ser tratado como residuo peligroso al desechar el sensor galvánico estándar.

Comparación de sensores de oxígeno

Factor	Celda galvánica estándar que contiene plomo	Celda electroquímica sin plomo
Costo	Precio de compra más bajo; más alto a largo plazo	Precio de compra más alto; Menor a largo plazo
Vida	1-3 años, termina cuando se agota el Pb	5 años o más; final indefinido
Puesta en marcha	Utilizable inmediatamente después de la instalación	1 hora de tiempo de estabilización después de la instalación
Poder	Baja potencia: OK para monitores no recargables	Potencia moderada: Mejor para monitores recargables, pero los no recargables funcionan bien con cambios de batería más frecuentes
Rango	0 - 30% Vol	0 - 30% Vol
Resolución	0.1% Vol	0.1% Vol
Tiempo de respuesta	$t_{90} \sim 10$ s (es más lento con la edad)	$t_{90} \leq 10$ s (ligeramente más rápido)
Filtración	Propenso a fugas	Sin fugas
Peso	Alto	Bajo
Electrolito	Alcalino: Los gases ácidos en niveles % causan lecturas altas; no puede usar más del 25% de CO ₂	Ácido: no se ve afectado por los gases ácidos (los gases alcalinos como el NH ₃ pueden causar lecturas altas)
Confinación	El plomo (Pb) puede ser un residuo peligroso	No peligroso
Efectos de la presión	Bajo en células de vida corta; alto en células de larga vida	Moderado

Los pequeños capilares de entrada utilizados en cualquiera de los sensores (para prolongar la vida útil del sensor o de la batería) pueden dar lugar a lecturas transitorias bajas o altas con cambios rápidos de presión, como cuando se sube o baja rápidamente por un ascensor o un pozo de mina. Tales transitorios pueden hacer que los sensores entren en alarma, pero tienden a volver a las lecturas normales en algunos segundos hasta unos pocos minutos.

Calibración

NOTA: Los sensores de oxígeno en los monitores EC de MUNI, POLI y VOXI requieren calibración con N₂ tras la primera instalación (pero no después, ni en los monitores de UNI).

Para el firmware de POLI v1.0.3 y MUNI v2.0.3 y posteriores, y todos los firmware de VOXI O₂, se implementa el esquema a continuación. El propósito es proporcionar una buena calibración utilizando nitrógeno inicialmente en la fábrica, pero luego no requiere este segundo cilindro de gas durante la calibración rutinaria por parte del usuario final.

- 1) La curva de calibración se establece utilizando aire fresco como cero para 20.9% y N₂ puro para el rango de 0% O₂. El orden no importa, pero se prefiere el aire primero antes de realizar una verificación de la fortaleza del sensor en el rango.
- 2) El cero de N₂ se realiza en la fábrica o al momento de la primera instalación de un sensor de reemplazo en el campo.
- 3) El usuario generalmente no necesita recalibrar en 0% O₂ porque este valor bruto no cambia mucho durante la vida útil de un sensor.
- 4) Durante la calibración con aire fresco, el rango de oxígeno se establece en 20.9%, y se utiliza la respuesta de N₂ previamente calibrada para 0% O₂.
- 5) Durante la calibración de rango con mezclas de gas, que normalmente incluyen 18% O₂, en realidad no se hace calibración de O₂, solo se calibran los otros sensores en el rango. La

respuesta de O₂ es solo una verificación de calibración para probar si el sensor responde dentro de un rango aceptable. Los certificados de calibración enumeran este valor de respuesta.

- 6) Si el usuario está trabajando a bajas concentraciones de O₂ y desea recalibrar la respuesta de 0% O₂, puede hacerlo con N₂ utilizando el menú de Un solo Cero en POLI, el menú de Un solo Rango en MUNI, o configurando el valor de rango a 0% en O₂ VOXI.
- 7) La recalibración con N₂ puro (0% O₂) es más comúnmente necesaria para sensores de oxígeno sin plomo que para galvánicos, y cuando se opera en entornos de gas inerte.
- 8) El orden de la calibración con aire fresco y el rango (N₂) no importa para recalcular la curva de calibración, pero se recomienda hacer primero aire fresco porque la verificación de la fuerza/fallo del sensor solo se realiza después de la calibración del rango.
- 9) Tenga en cuenta que los sensores de oxígeno sin plomo tienen un voltaje de sesgo y, por lo tanto, requieren al menos una hora de tiempo de estabilización después de la instalación y antes de la calibración.

Los monitores de la serie UNI no utilizan el esquema anterior. Usan aire fresco para fijar el 20.9% de O₂ y pueden usar cualquier concentración inferior del 18% o menos para la calibración del rango. Para los modelos Inert de UNI O₂, se recomienda encarecidamente la calibración regular al 0% de O₂.

Efectos del gas de la matriz

Cuando otros gases están presentes en niveles porcentuales, además de los componentes del aire, hay tres efectos potenciales en las lecturas del sensor de oxígeno:

- Desplazamiento de O₂
- Tasa de difusión
- Absorción en electrolito

Los dos primeros afectan tanto a los sensores galvánicos como a los sin plomo porque ambos muestrean de la misma manera por difusión a través de un capilar.

Efecto de desplazamiento: Este es el efecto habitual que se intenta medir: si algún otro gas entra en el espacio de trabajo, toma el lugar de parte del oxígeno.

Efecto de la tasa de difusión: Los sensores de oxígeno se calibran con mayor frecuencia en el medio ambiente que contiene 20.9% de O₂ y 78.1% de N₂, y pequeñas cantidades de otros gases*, incluidos argón y dióxido de carbono. Cuando otros gases de equilibrio además del nitrógeno están presentes en concentraciones altas (% nivel), la respuesta al oxígeno puede verse afectada porque las tasas de difusión a través de la entrada capilar dependen del peso molecular de la mezcla de gases. Con gases más pesados que el N₂, como el argón, la difusión se hace más lenta y la respuesta de O₂ se reduce, mientras que con gases más ligeros como el hidrógeno o el helio, la difusión es más rápida y aumenta la respuesta de O₂:

$$\text{Respuesta nueva matriz de gases} = \text{Respuesta con balanza N}_2 \times \sqrt{28 / mw}$$

Donde "mw" es el peso molecular promedio del nuevo gas.

Ejemplo 1, el gas de matriz nueva contiene un 10% de CO₂ (mw = 44) en lugar de N₂:

El peso molecular promedio es: $(10/79) \times 44 + (69/79) \times 28 = 30$; por lo tanto $\sqrt{28/30} = 0.966$

Nueva respuesta al 20.9% = $20.9\% \times 0.966 = 20.2\%$

Si el CO₂ al 10% ha desplazado tanto al N₂ como al O₂, combinamos ambos efectos: $20.9 \times 0.9 \times 0.966 = 18.2\%$.

* Para simplificar los cálculos presentados, estos gases se ignoran y se combinan como parte del nitrógeno.

Ejemplo 2, el gas de la nueva matriz contiene un 10% de helio (He, mw = 4):

El peso molecular promedio es: $(10/79) \times 4 + (69/79) \times 28 = 25$; por lo tanto $\sqrt{28/25} = 1.06$

Nueva respuesta al 20.9% = $20.9\% \times 1.06 = 22.1\%$

Efecto de absorción: Los sensores convencionales con plomo utilizan un electrolito alcalino, que absorbe gases ácidos como CO₂ y SO₂. En condiciones atmosféricas típicas, esto no es un problema, pero cuando el gas medido contiene niveles porcentuales de componentes ácidos, son absorbidos por el sensor junto con oxígeno adicional, lo que inicialmente causa lecturas ligeramente altas, pero finalmente hace que el sensor falle. Por lo tanto, se necesitan correcciones para niveles elevados de gas ácido, y las celdas galvánicas de plomo no se pueden usar con niveles de CO₂ superiores al 25%. Por el contrario, el sensor sin plomo utiliza un electrolito ácido que no se ve afectado por los gases ácidos, pero puede verse afectado por altos niveles de gases alcalinos como el amoníaco.

Calibración con gas de nueva matriz: La forma más sencilla de evitar la necesidad de correcciones matemáticas es calibrar el sensor de O₂ con un estándar preparado en el nuevo gas de matriz. Esto es especialmente útil para los gases ácidos, porque el efecto de absorción es difícil de cuantificar porque depende de la edad y las condiciones de uso del sensor.