



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 958**

51 Int. Cl.:
G01N 27/447 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08171059 .2**
96 Fecha de presentación : **09.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2196798**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2010**

54 Título: **Aparato de análisis de proceso del agua y procedimiento para la determinación automática continua de un analito iónico del agua en el agua.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.06.2011

73 Titular/es: **HACH LANGE GmbH**
Königsweg 10
14163 Berlin, DE

72 Inventor/es: **Farjam, Aria;**
Lenhard, Markus;
Uthemann, Rolf y
Hahn, Markus

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 958 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).

DESCRIPCION

Aparato de análisis de proceso del agua y procedimiento para la determinación automática continua de un analito iónico del agua en el agua

5 La invención se refiere a un aparato de análisis de proceso del agua para la determinación automática semicontinua de un analito iónico del agua en el agua.

10 Debe entenderse por agua en este caso por ejemplo agua potable, aguas residuales, agua de proceso, agua de alimentación de calderas o aguas superficiales.

15 Por aparato de análisis de proceso se debe entender en este caso un aparato que está en condiciones de realizar automáticamente todo el ciclo de medida. El aparato de análisis de proceso sin embargo no sirve necesariamente para el mando o control del proceso. El aparato de análisis de proceso se puede utilizar también en el laboratorio, donde la muestra se presenta por ejemplo en un recipiente de muestras. El aparato de análisis puede aspirar la muestra mediante un tubo flexible o una pipeta.

20 En el análisis de proceso del agua para determinar un analito, por ejemplo amonio, fosfato o nitrato se emplea para la preparación de la muestra una membrana de diálisis para obtener un dialisato del agua. Al dialisato del agua generado de este modo se le añaden a continuación uno o varios reactivos que reaccionan con el analito del agua que se trata de determinar, alterando el color. A continuación se lleva el dialisato del agua a un fotómetro en el que se determina el correspondiente analito del agua de forma cualitativa y cuantitativa por vía fotométrica. Muchos de los reactivos son nocivos para la salud, tóxicos o cáusticos. Para cada analito se requieren distintos reactivos y distintas condiciones de reacción.

25 A continuación, dadas las eventuales propiedades nocivas para el medio ambiente de los reactivos añadidos, es preciso eliminar el dialisato del agua, que es inadecuado para otras determinaciones fotométricas de otros analitos, en un tanque de desechos, el cual se debe vaciar periódicamente. Para determinar mediante este método un analito se ha de suministrar cada vez el correspondiente reactivo, lo que en un aparato de análisis de proceso del agua requiere el correspondiente depósito de reserva así como efectuar un rellenado periódico.

30 Por la publicación PETR KUBAN, BO KARLBERG: "On-Line Dialysis Coupled to a Capillary Electrophoresis System for Determination of Small Anions" (Diálisis en línea acoplada a un sistema de electroforesis capilar para la determinación de pequeños aniones) ANALYTICAL CHEMISTRY, Tomo 69, número 6, Marzo 1997 (1997-03-15) páginas 1169-1173, se conoce un aparato de análisis para la determinación continua de un analito del agua en el agua, que presenta una membrana de diálisis, un elemento de electroforesis capilar y un sistema de transporte de la muestra para transportar el dialisato del agua a través de una conducción de muestra desde la membrana de diálisis al elemento de electroforesis capilar. Al elemento de electroforesis capilar le corresponde un detector de analitos que detecta el analito que ha sido separado en el elemento de electroforesis capilar.

35 Por el documento US 2004/0256231 se conoce un sistema de electroforesis capilar que después de realizada una medición se puede lavar mediante un líquido de lavado procedente de un depósito de reserva de líquido de lavado.

40 El objetivo de la invención es crear un aparato de análisis de proceso que presente una elevada frecuencia de medición, es decir unos ciclos de medida de corta duración.

45 Este objetivo se resuelve conforme a la invención mediante un equipo de análisis de proceso del agua que presenta las características de la reivindicación 1.

50 El aparato de análisis de proceso del agua conforme a la invención presenta una membrana de diálisis con un lado del agua y un lado del dialisato, generándose por el lado del dialisato un dialisato del agua. Además está previsto un elemento de electroforesis capilar para la separación de los analitos contenidos en el dialisato del agua. El dialisato del agua se transporta de forma automática mediante una instalación de transporte de muestras a través de una conducción de muestras desde el lado del dialisato de la membrana al elemento de electroforesis capilar. El elemento de electroforesis capilar tiene asignado un detector de analitos en el cual se detecta el analito que ha sido separado en el elemento de electroforesis capilar.

55 En la electroforesis capilar, los iones que están presentes en el dialisato del agua se separan entre sí en un delgado tubo capilar bajo la influencia de un campo eléctrico, y una vez realizada la separación se pueden determinar de modo cualitativo y cuantitativo por medio de un detector de analitos adecuado. Para la separación electroforética no se requiere por principio ningún reactivo, de modo que se puede prescindir de un depósito de reserva de reactivo y como consecuencia desaparece también la recarga periódica del reactivo. Dado que se renuncia a un reactivo posiblemente nocivo para el medio ambiente desaparece según las circunstancias también la necesidad de acumular el dialisato del agua, que esencialmente se compone únicamente de un líquido de transporte o un líquido regulador tampón, después de la electroforesis en un tanque de desechos que a su vez tendría que ser vaciado periódicamente.

Debido a la renuncia a un reactivo que altere el dialisato del agua y por la característica inmanente a la electroforesis de separar todos los iones en función de su masa, su tamaño, su carga etc, se pueden determinar mediante una única electroforesis varios iones, es decir varios analitos de una única muestra de dialisato del agua. En la electroforesis capilar resulta problemático el riesgo de que los capilares de electroforesis queden obstruidos por partículas mínimas, o que se altere o incluso obstruya su capacidad de separación debido a la sedimentación de moléculas orgánicas disueltas, por ejemplo proteínas, ácido húmico. Mediante la combinación de la electroforesis capilar y una membrana de diálisis para la obtención de la muestra de dialisato del agua queda excluido que a través del dialisato del agua puedan llegar al tubo capilar y obstruirlo pequeñas partículas o moléculas orgánicas de mayor tamaño.

De acuerdo con una realización preferente está previsto un tanque de reserva de líquido de transporte para alimentar con un líquido de transporte la membrana de diálisis selectiva en cuanto a iones y/o selectiva en cuanto a tamaño, y opcionalmente del elemento de electroforesis capilar. En general se requiere para una medición sin contacto de la conductividad en el detector una solución de baja conductividad, de modo que para la diálisis se puede emplear en el caso más sencillo agua destilada o el líquido tampón separador que se emplea en la electroforesis capilar. El líquido de transporte recibe los analitos del agua del lado del agua, que a través de la membrana de diálisis pasan al lado del dialisato. El líquido de transporte transporta los iones al elemento de electroforesis capilar. Lo ideal es que el líquido de transporte no sea nocivo para el medioambiente por lo que no es necesario verterlo en un tanque de deshechos sino que se puede desaguar hacia el exterior, en el agua circundante.

Preferentemente está previsto adicionalmente un tanque de reserva de una solución tampón reguladora del pH, cuya solución tampón se introduce en la conducción de la muestra, entre la membrana de diálisis y el elemento de electroforesis capilar. El movimiento de migración de los iones en el elemento de electroforesis capilar depende entre otras cosas notablemente del valor pH. Con el fin de asegurar unos resultados reproducibles en la electroforesis capilar es preciso que en todas las mediciones el valor pH sea sensiblemente igual. Mediante la adición de una cantidad relativamente pequeña de una solución tampón reguladora del pH lo más concentrada posible al dialisato del agua se asegura un valor pH siempre constante del dialisato del agua que ha sido ligeramente diluido de este modo. La solución tampón reguladora del pH se mantiene preparada en el aparato de análisis en el aparato de reserva de solución tampón reguladora del pH.

De acuerdo con una realización preferente está previsto un tanque de reserva de un líquido de lavado, cuyo líquido de lavado se puede introducir en el elemento de electroforesis capilar. Después de realizada una electroforesis es preciso lavar los capilares de electroforesis. Según las circunstancias esto puede hacerse con el mismo líquido de transporte que también se emplea para la diálisis. Pero por lo general es ventajoso disponer de un líquido de lavado independiente para lavar los capilares de electroforesis.

Preferentemente está prevista entre la membrana de diálisis y el elemento de electroforesis capilar una unidad de desgasificación para desgasificar el dialisato del agua. Los capilares de electroforesis o la electroforesis capilar es muy sensible en cuanto a burbujas de gas en el dialisato del agua. Por este motivo es preciso excluir con gran seguridad las burbujas de gas en el dialisato del agua que se introduce en los capilares de electroforesis. Esto tiene lugar por medio de la unidad de desgasificación que está situada lo más cerca posible del orificio de entrada de los capilares de electroforesis. La unidad de desgasificación está formada por ejemplo por una membrana permeable a los gases, a través de la cual y mediante la aplicación de vacío se le extrae al dialisato del agua el gas disuelto en este. Mediante la previsión de la unidad de desgasificación se obtiene un alto grado de seguridad de trabajo.

De acuerdo con una realización preferente, el detector de analito es un detector de conductividad, y muy preferentemente un detector de conductividad sin contacto con acoplamiento capacitivo. Una ventaja de la medición de la conductividad sin contacto está principalmente en la protección de los electrodos frente a la muestra. Con un detector de conductividad de esta clase se pueden determinar sin contacto en los capilares de electroforesis o inmediatamente después de su salida el tipo de migración específico desde el lugar de carga de la muestra en los capilares hasta el detector, así como la cantidad del analito correspondiente. El dialisato del agua no sufre alteración debido al detector de analito sin contacto.

Preferentemente está prevista una bomba para bombear los líquidos desde el o los tanques de reserva. Preferentemente están situadas las bombas detrás del tanque de reserva o de los tanques de reserva y antes del elemento de electroforesis capilar, de modo que trabajan como bombas de impulsión.

El aparato de análisis del proceso está realizado preferentemente como una unidad de construcción con una carcasa en la cual están dispuestos todos los elementos o componentes antes citados. Antes de efectuar una medición, el aparato de análisis de proceso no requiere ningún trabajo de preparación apreciable, es por principio de tipo móvil y en principio está en disposición de trabajar después de encenderlo.

El aparato de análisis de proceso está realizado como sonda buza. Todos los componentes del aparato de análisis de proceso se encuentran por lo tanto en el interior de la sonda buza, en una carcasa estanca a los líquidos. De este modo se pueden realizar unas conducciones muy cortas, en particular una conducción de muestra muy corta. Al

prescindirse de uno o varios tanques de reactivo y eventualmente de un tanque de deshechos, la sonda buza puede resultar relativamente pequeña.

5 Preferentemente están dispuestos alguno o todos los tanques en un cartucho intercambiable. De este modo, todos los tanques se pueden sustituir con una única manipulación cuando se hayan agotado las cargas de los tanques o, en el caso del tanque de deshechos, cuando este esté lleno.

A continuación se explica con mayor detalle un ejemplo de realización de la invención, haciendo referencia al dibujo.

10 La figura muestra un aparato de análisis de proceso de aguas realizado como sonda buza, que en el presente caso está realizado como aparato de análisis de proceso de aguas residuales.

15 El aparato de análisis de proceso del agua 10 representado en la figura es una sonda buza que está sumergida permanentemente en el agua 16, soportado por una barra de sujeción 14. El aparato de análisis de proceso 10 sirve en este caso para determinar de modo cualitativo y cuantitativo un analito del agua, por ejemplo amonio, fosfato y/o nitrato, en el agua 16, con el fin de poder facilitar una magnitud de regulación en un proceso de regulación del agua y/o para obtener valores de medida para la supervisión de la calidad.

20 El aparato de análisis de proceso 10 presenta una carcasa 12 estanca a los líquidos, dentro de la cual están dispuestos una serie de componentes. En la carcasa 12 están situados cuatro tanques 21 - 24, concretamente un tanque de reserva de líquido de transporte 21, un tanque de reserva de una solución tampón reguladora del pH 22, un tanque de reserva del líquido de lavado 23 y un tanque de deshechos 24. Detrás de cada uno de los tres tanques de reserva 21 - 23 están dispuestas sendas bombas de líquido 31, 32, 33 que bombean el líquido del correspondiente tanque de reserva 21 - 23 a una conducción de muestras 36. Las bombas pueden ser por ejemplo bombas peristálticas, pero también pueden ser de otro tipo, en particular típicas bombas de microfluídica.

25 La bomba de líquido de transporte 31 que forma una instalación de transporte de muestras, bombea el líquido de transporte procedente del tanque de reserva 21 a un lado de dialisato 19 de una membrana de diálisis 20. En la zona de la membrana de diálisis 20 los iones de analito se difunden en el líquido de transporte desde el lado del agua a través de la membrana de diálisis 20 al lado del dialisato 19, que de este modo se convierte aquel en un dialisato del agua. El dialisato del agua es bombeado por la bomba del líquido de transporte 31 en sentido hacia el elemento de electroforesis capilar 30. Detrás de la membrana de diálisis 20 se introduce en la conducción de muestras 36 mediante la bomba 32 una solución tampón reguladora del pH desde el tanque de reserva de solución del pH 22. De este modo se ajusta el valor pH del dialisato del agua siempre a un mismo valor.

30 A continuación, el dialisato del agua fluye a través de una unidad de desgasificación 40 en la que se extraen del dialisato del agua los gases disueltos en el dialisato del agua. Para ello la unidad de desgasificación 40 presenta una membrana permeable a los gases, detrás de la cual, por medio de una bomba de gas 41, se genera vacío mediante el cual se extrae del dialisato del agua el gas disuelto. Este gas disuelto se conduce por medio de la bomba de gas 41 a través de una conducción de gas 42 fuera de la carcasa 12, al agua 16.

35 A continuación se conduce el dialisato del agua al elemento de electroforesis capilar 30, que está formado esencialmente por un capilar de electroforesis. El capilar de electroforesis está lleno de un tampón de separación que establece las condiciones de separación necesarias para la electroforesis, en particular en lo que se refiere al valor pH y a la conductividad de la solución. En los capilares de electroforesis se inyectan mediante una bomba o por inyección electrocinética una cantidad alícuota de la muestra. En general se realiza la inyección de la muestra mediante inyección electrocinética o por medio de una bomba en la cual se inyecta una cantidad mínima alícuota de la muestra, de unos pocos nanolitros, en el trayecto de electroforesis capilar, entre dos electrodos de alta tensión. Esto puede efectuarse a través de una válvula o por medio de dos capilares que se crucen.

40 Mientras dura la electroforesis, mientras en toda la longitud del capilar se aplica una tensión eléctrica, no se bombea líquido dentro de los capilares de electroforesis. Mediante la tensión aplicada se separan los iones por electroforesis.

45 Al final del elemento de electroforesis capilar 30 está situado un detector de analito 44 que sirve para la detección cualitativa y cuantitativa de los iones que han sido separados por electroforesis. El detector de analito 44 está realizado preferentemente como detector de conductividad sin contacto con acoplamiento capacitivo.

50 Los iones que se trata de analizar se separan en el campo eléctrico debido a su velocidad específica de migración, y durante la electroforesis migran a lo largo del detector. Allí se pueden analizar cualitativamente basándose en su tiempo de migración específico, y analizar cuantitativamente basándose en la variación de conductividad resultante de la variación de concentración de iones. De este modo se pueden determinar diferentes iones del agua 16 en un único ciclo de medida, sin que para ello se requiera ni siquiera un único reactivo.

55 Para el siguiente ciclo de medida por electroforesis se lava el canal de separación de los capilares con el nuevo tampón de separación con el fin de limpiarlo de este modo y bombear el exceso de solución al tanque de deshechos 24. Después de esto, el elemento de electroforesis capilar 30 está listo para un nuevo ciclo de medida. El lavado no

es imprescindible realizarlo después de cada ciclo de medida. Lo ideal es que se puedan realizar de 3 a 10 ciclos de medida con un mismo tampón de separación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aparato de análisis de proceso del agua (10) para la determinación continua de un analito del agua en el agua (16) con
- una membrana de diálisis (20) con un lado del agua y un lado del dialisato (19), donde por el lado del dialisato (19) se genera un dialisato del agua,
- 10 un elemento de electroforesis capilar (30) para la separación del analito contenido en el dialisato del agua,
- una instalación de transportes de muestras (31) para el transporte automático del dialisato del agua a través de una conducción de muestras (36) desde la membrana de diálisis (20) al elemento de electroforesis capilar (30), y con un detector de analito (44) correspondiente al elemento de electroforesis capilar (30) que detecta el analito que ha sido separado en el elemento de electroforesis capilar (30), donde
- 15 entre la membrana de diálisis (20) y el elemento de electroforesis capilar (30) está prevista una unidad de desgasificación (40) para desgasificar el dialisato del agua,
- 20 está previsto un tanque de reserva del líquido de lavado (23), cuyo líquido de lavado se puede inyectar en el elemento de electroforesis capilar (30), efectuándose la inyección del líquido de lavado en el sentido de flujo, detrás de la unidad de desgasificación (40), y
- 25 el aparato de análisis de proceso (10) es una unidad de construcción con una carcasa (12) en o dentro de la cual están situados todos los componentes citados, estando realizado el aparato de análisis de proceso (10) como sonda buza.
- 30 2. Aparato de análisis de proceso del agua (10) según la reivindicación 1, en el que está previsto un tanque de reserva de líquido de transporte (21) para alimentar la membrana de diálisis (20) selectiva para los iones, con un líquido de transporte.
3. Aparato de análisis de proceso del agua (10) según la reivindicación 1 ó 2, en el que está previsto un tanque de reserva de una solución tampón reguladora del pH (22), cuya solución tampón se inyecta en la conducción de muestras (36) entre la membrana de diálisis (20) y el elemento de electroforesis capilar (30).
- 35 4. Aparato de análisis de proceso del agua (10) según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el detector de analito (44) es un detector de la conductividad.
- 40 5. Aparato de análisis de proceso del agua (10) según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el detector de analito (44) es un detector de conductividad de acoplamiento capacitivo sin contacto.
6. Aparato de análisis de proceso del agua (10) según una de las reivindicaciones anteriores, en el que está prevista por lo menos una bomba (31, 32, 33) para bombear los líquidos desde los tanques de reserva (21, 22, 23).
- 45 7. Aparato de análisis de proceso del agua (10) según una de las reivindicaciones anteriores, en el que uno o varios tanques (21, 22, 23,24) están previstos en un cartucho intercambiable (50).

50

55

60

65

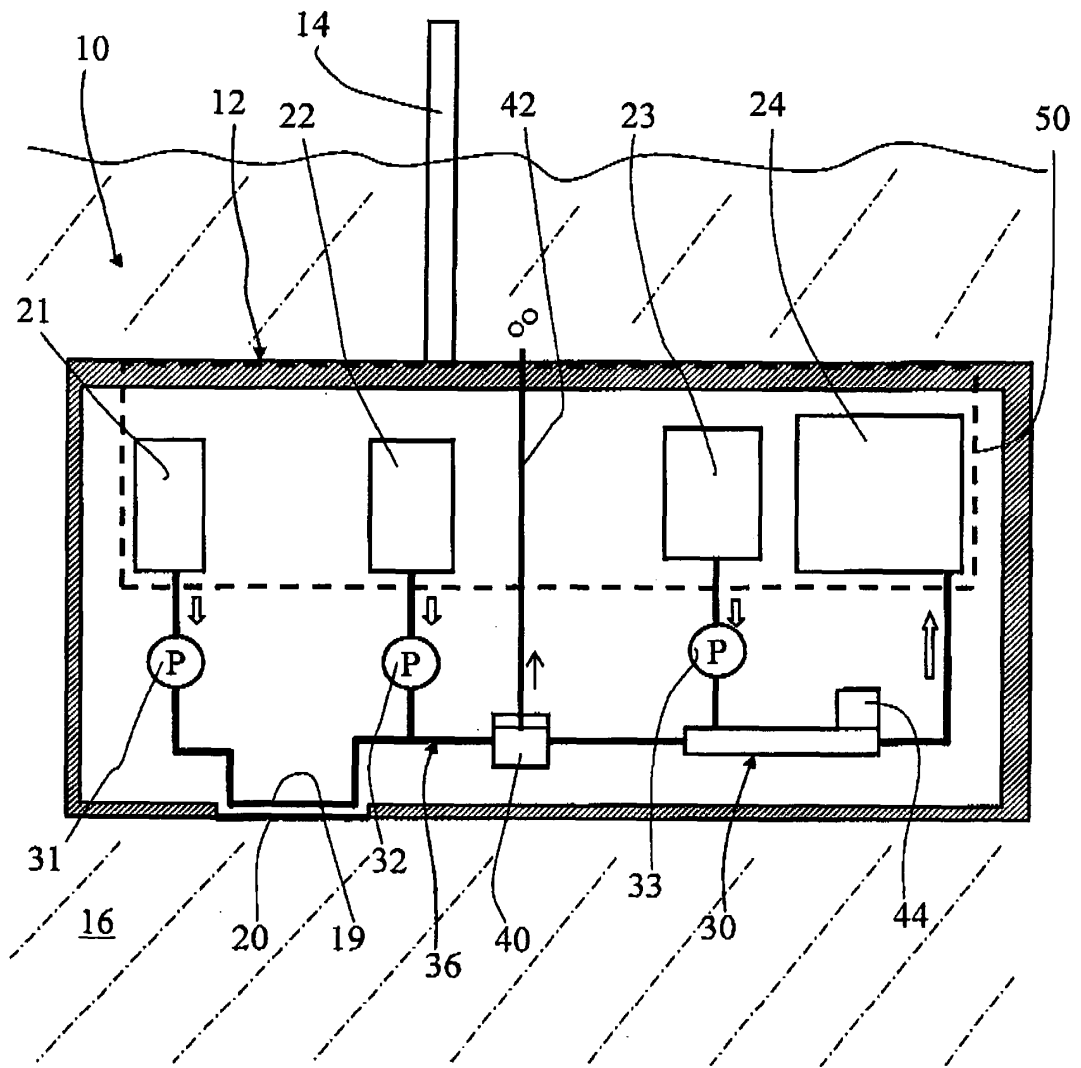


FIGURA 1