

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 866**

51 Int. Cl.:

G01N 31/22 (2006.01)

G01N 21/78 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2008 E 08747070 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2015 EP 2162738**

54 Título: **Procedimiento de determinación de la concentración de polímero en sistemas de agua**

30 Prioridad:

31.05.2007 US 755935

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

04.09.2015

73 Titular/es:

**GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)
1 River Road
Schenectady, NY 12345, US**

72 Inventor/es:

**LIANG, YANGANG;
ZHANG, LI y
XIAO, CAIBIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 544 866 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de determinación de la concentración de polímero en sistemas de agua

Antecedentes de la invención

5 El campo de la invención se refiere generalmente a la detección de polímeros solubles en agua en sistemas de agua industriales, tales como sistemas de agua de calderas o de refrigeración. Más particularmente, se refiere a un procedimiento para determinar la concentración o disponibilidad de polímeros aniónicos solubles en agua en sistemas de agua industriales basado en la interacción entre colorantes catiónicos y los polímeros solubles en agua.

10 Se conoce bien el uso de agua en procedimientos industriales variados y numerosos, tales como la retirada de calor a partir del equipo de procedimiento y la generación de vapor. No obstante, en la mayoría de los procedimientos industriales no resulta prudente o posible el uso de agua no tratada ya que la presencia de impurezas puede afectar al procedimiento en cuestión. Por ejemplo, se añaden los compuestos que inhiben la formación de incrustaciones al agua de ebullición y refrigeración con el fin de evitar la formación o la disposición de incrustaciones sobre el equipo usado en estos procedimientos.

15 La mayoría de las aguas industriales contienen cationes metálicos tales como calcio, bario, magnesio y sodio, así como también aniones tales como bicarbonato, carbonato, sulfato, fosfato y fluoruro. Cuando están presentes combinaciones de los cationes y aniones por encima de determinadas concentraciones, los productos de reacción precipitan sobre la superficie del equipo en contacto con el agua en el procedimiento y forman incrustaciones o depósitos. La presencia de dicha incrustación o depósitos tiene como resultado condiciones de procedimiento no óptimas y tiene como resultado la limpieza o retirada de dicha incrustación o depósito que resulta costosa y gravosa ya que, con frecuencia, requiere la desconexión del procedimiento o sistema. Por consiguiente, con el fin de evitar la aparición de dicha incrustación o depósito, es preferible tratar el agua con las sustancias químicas apropiadas con el fin de inhibir su formación.

20 La formación de incrustaciones o depósitos se puede evitar garantizando que no se supera la solubilidad de los productos de reacción de catión-anión. Se conocen determinadas sustancias químicas útiles para este fin, incluyendo polímeros solubles en agua, tales como los polímeros procedentes de carboxilatos insaturados y sulfonatos insaturados y sus sales. Algunos polímeros solubles en agua particularmente útiles incluyen HPS-I, AEC y APES y poli(ácido epoxisuccínico) (todos disponibles en GE Betz, Trevose, PA) y que se describen de forma adicional en las patentes de Estados Unidos: 5.518.629; 5.378.390; 5.575.920; 6.099.755; 5.489.666; 5.248.483; 5.378.372 y 5.271.862. No obstante, la presencia de estos polímeros suscita cuestiones de interés adicionales, tales como la necesidad de controlar la concentración de polímeros en los sistemas de agua industriales. Si la cantidad empleada de polímero es demasiado baja, todavía puede tener lugar la formación de incrustaciones, mientras que si la cantidad empleada de polímero es demasiado elevada, el tratamiento puede que no resulte rentable. Para cada sistema dado, existe un nivel de concentración óptimo o intervalo que es precioso alcanzar.

35 Se conocen procedimientos para determinar la concentración de los polímeros solubles en agua en sistemas acuosos. Por ejemplo, existe un número de procedimientos disponibles que determinan el nivel de los componentes específicos usando colorantes. La patente de Estados Unidos 4.894.346 muestra un procedimiento para la determinación calorimétrica de policarboxilatos en sistemas acuosos con determinados colorantes catiónicos. La patente de Estados Unidos N°. 6.214.627 de Ciota y col. mide la concentración de un polímero con carga aniónica en una solución acuosa que comprende un reactivo, agua, colorante Azul Nilo y un agente de quelación. Además, existe un procedimiento de poli(ácido acrílico) de Hach que usa la quelación de tiocianato para detectar la calibración basada en poli(ácido acrílico). Otros procedimientos incluyen el uso de polímeros con marcaje luminal en combinación con técnicas de detección fluorescente y quimioluminiscente para el control de aguas industriales, tales como la patente de Estados Unidos N°. 5958.778. Como se demuestra en la patente de Estados Unidos 6.524.350 muchos colorantes catiónicos no son estables en estado de solución. En esa patente, se sabe que el cloruro de pinacianol no es estable en soluciones acuosas. No obstante, estos procedimientos tienen numerosos inconvenientes, incluyendo inestabilidad en sistemas acuosos, intervalo dinámico estrecho e interferencia por medio de polímeros de origen natural y fuerza iónica de la muestra.

45 Los procedimientos actuales presentan muchos problemas asociados a los mismos, en particular la interferencia procedente de diversos factores y componentes. Por consiguiente, resultan necesarios procedimientos de ensayo simplificados y más precisos que se puedan usar fácilmente para determinar la concentración de polímeros solubles en agua en soluciones acuosas, que exhiban elevada reproducibilidad, menor respuesta a las interferencias y estabilidad mejorada.

Sumario de la invención

55 En un aspecto, la presente invención va destinada a un procedimiento para determinar la concentración de polímeros u oligómeros aniónicos en una muestra de agua industrial que comprende (a) añadir una solución tampón multifuncional a dicha muestra, en la que dicha solución tampón multifuncional comprende al menos un agente de enmascaramiento seleccionado entre el grupo que consiste en sal de manganeso bivalente, sal ferrosa, sal de calcio, sal de cinc, tensioactivo de amina cuaternario o cualquiera de sus combinaciones; añadir una solución de

colorante catiónico a la mezcla de tampón-muestra de la etapa (a); (c) medir la absorbancia de la mezcla de la etapa (b) anterior a una(s) longitud(es) de onda seleccionada(s) y (d) determinar la concentración de polímero u oligómero a partir de los valores de absorbancia determinados en la etapa (c) basándose en una ecuación de calibración predeterminada.

- 5 En realizaciones alternativas de la invención, la solución tampón puede ser una solución tampón multifuncional y puede estar formada por tampones múltiples, agentes de enmascaramiento y/o agentes de estabilización y sus combinaciones. Otras realizaciones proporcionan la posibilidad de uso de colorantes múltiples.

Para una mejor comprensión de la invención, sus ventajas operativas y beneficios obtenidos por medio de sus usos, se hace referencia a los dibujos adjuntos y a la materia descriptiva. Se pretende que los dibujos adjuntos muestren ejemplos de las muchas formas de la invención. No se pretende que los dibujos muestren los límites de todas las formas en las que se puede realizar y usar la invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un diagrama de cambio de absorbancia de azul de 1,9-dimetil metileno a 530, 593 y 647 nm en función de la concentración de polímero HPS-I.

- 15 La Figura 2 muestra un diagrama de cambio de absorbancia de Azure B a 593 nm en función de la concentración de polímero HPS-I.

La Figura 3 muestra un diagrama de cambio de absorbancia de Azul Cristal Brillante en función de la concentración de polímero HPS-I.

- 20 La Figura 4 muestra un diagrama del cambio de absorbancia de Azul Cristal Brillante (BCB) a 585 nm para una concentración de 2 ppm de polímero HPS-I en función de la conductividad de la solución.

La Figura 5 muestra la precipitación del colorante DMMB tras la adición de HPS-I.

La Figura 6 es una descripción del mismo aspecto que la Figura 5, pero con la adición de 40 ppm de goma arábiga.

La Figura 7 muestra el uso de Mn^{2+} como agente de enmascaramiento para AEC.

La Figura 8 muestra una curva de calibración para DCA 247.

Descripción detallada de la invención

Aunque se ha descrito la presente invención con referencia a las realizaciones preferidas, se pueden llevar a cabo diversos cambios o sustituciones en estas realizaciones.

- 30 Se pueden combinar y/o intercambiar las limitaciones de intervalo, y se identifican dichos intervalos e incluyen todos los sub-intervalos incluidos en la presente memoria, a menos que el lenguaje o contexto indique lo contrario. A menos que los ejemplos de operación o cualquier otro punto indiquen lo contrario, se entiende que todos los números y expresiones a los que se refieren las cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y similares, usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente".

- 35 Según se usa en la presente memoria, se pretende que el término "comprende", "comprender", "incluye", "incluir", "tiene", "tener" o cualquier otra de sus variaciones, abarque una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, artículo o aparato que comprenda un listado de elementos no necesariamente se limita únicamente a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos que no se listan de forma expresa o que son inherentes a dicho procedimiento, artículo o aparato.

- 40 Las realizaciones de la presente invención comprenden procedimientos para la determinación de la concentración de polímeros aniónicos y/u oligómeros en muestras de agua industriales. Estos procedimientos divulgados y reivindicados en la presente memoria se adaptan particularmente bien a la determinación rápida y precisa de la concentración de inhibidores de incrustaciones o corrosión de polímeros aniónicos en sistemas acuosos, incluyendo pero sin limitarse a, calderas, torres de refrigeración, evaporadores, torres de lavado de gases, hornos de cemento y unidades de desalación. El procedimiento incluye el uso de curvas de calibración pre-determinadas para una eficacia óptima. Los polímeros susceptibles de detección por medio de estos procedimientos divulgados en la presente memoria incluyen, pero sin limitarse a, polímeros aniónicos solubles en agua que contienen grupos aniónicos, tales como carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato y fosfato. Ejemplos de los mismos son polímeros de resto de poli(ácido acrílico), polímeros polisulfonados y polímeros de anhídrido maleico. Algunos ejemplos específicos de polímeros aniónicos contemplados son HPS-I, AEC y APES (GE Betz, Trevose, PA).

- 50 Un factor que requiere evaluación para cada polímero particular es su grado de interacción entre ese polímero y un colorante. Este factor se puede determinar por medio de la representación del cambio de absorbancia de un colorante en función de un polímero particular. Con el fin de determinar el cambio de absorbancia de una

composición de colorante, se determina una absorbancia inicial de la composición de colorante a un tiempo establecido tras la mezcla de la composición a cualquiera longitud de onda en el espectro visible de 300 a 700 nm. En la presente solicitud, se repitieron estas mediciones como función de una concentración de polímero particular. La Figura 1, a modo de ejemplo, muestra el intervalo de absorbancia de azul de 1,9-dimetil metileno (DMMB) a 530, 593 y 647 nm, en función del polímero HPS-I (ácido acrílico/1-aliloxi, 2-hidroxipropilsulfonato) y su concentración. La Figura 2 muestra el cambio de absorbancia de un colorante alternativo, Azure B (AB) en función de HPS-I a 593 nm. Por tanto, es posible cuantificar el grado de interacción entre un colorante particular y cualquier polímero, tal como, pero sin limitarse a, HPS-I. Para el experto en la técnica, el examen de la Figura 1 y la Figura 2 indica claramente que la interacción que se muestra entre DMMB y HPS-I es mucho más intensa que la interacción entre AB y HPS-I.

10 Otro factor que se considera en una realización de la presente invención es el efecto de la fuerza iónica. La Figura 3 muestra la absorbancia del colorante de azul de cristal brillante (BCB) a 585 nm como función de la concentración de polímero de HPS-I. BCB exhibe una interacción incluso más débil hacia HPS-I que AB, cuando se comparan los gráficos de la Figura 3 y 2. Esto resulta relevante ya que cuanto más débil es la interacción, menos deseable es la combinación de colorante y polímero.

15 La Figura 4 muestra otro factor que se puede considerar en una realización de la presente invención. Específicamente, la Figura 4 muestra un cambio de absorbancia de BCB a 585 nm para una concentración de polímero de HPS-I de 2 ppm, en función de la conductividad de la solución. El valor de la conductividad es un indicativo cuantitativo de la fuerza iónica. El efecto de la fuerza iónica es pronunciado para BCB y, por tanto, sugiere que BCB no es un buen colorante para la determinación de HPS-I en muestras de agua reales, ya que resulta difícil controlar la fuerza iónica de la muestra. La información que se deriva de la Figura 4, junto con la información determinada a partir de las Figuras 1 y 2, demuestra que es necesario seleccionar los colorantes apropiados con el fin de disponer de las lecturas más precisas de polímeros u oligómeros presentes en la solución acuosa. Específicamente, es necesario usar un colorante que tenga una interacción intensa con el polímero en cuestión, con el fin de minimizar la posible interferencia procedente de la matriz de agua. Actualmente, no se conocen hasta la fecha procedimientos que tengan en cuenta el efecto combinado de factores tales como la interacción polímero/colorante, fuerza iónica y conductividad de la solución. Los datos generados a partir del estudio de estas interacciones conducen al procedimiento que se reivindica en la actualidad.

Los colorantes catiónicos y aniónicos y los polímeros son solubles en agua debido al hecho de que poseen cargas; es decir, presentan carga positiva o negativa. Cuando se forma un complejo con un polímero, se reduce la carga iónica total que porta el complejo debido a una neutralización de carga mutua. Un ejemplo sería la interacción de un colorante con carga negativa y un polímero con carga positiva. Como resultado de esta interacción, el complejo colorante-polímero puede precipitar a partir del sistema en cuestión. Dicha acción puede resultar problemática, en particular en situaciones en las cuales el sistema acuoso es uno con elevado factor de dureza. Se pueden añadir tampones multifuncionales en una realización de la presente invención, para abordar algunos de los factores que limitan la capacidad de medir, de forma rápida y precisa, la presencia de polímeros y/o oligómeros en las soluciones acuosas. Los tampones multifuncionales son composiciones o soluciones que incluyen, pero sin limitarse a, agentes de estabilización, agentes de enmascaramiento y/o reguladores de pH y sus combinaciones. Dichos tampones multifuncionales no se conocen o no se han usado en la técnica anterior, y proporcionan un gran servicio con respecto a la cuestión de la correcta determinación de la concentración de polímero/oligómero en las soluciones. El uso de dicho tampón multifuncional aborda las cuestiones de selectividad y estabilidad, por medio de la minimización o eliminación de los factores que llevan a cabo la determinación eficaz o eficiente de la concentración de polímero, y convierten el presente procedimiento en práctico para su uso en instalaciones industriales reales.

Una realización de la invención incluye la adición de un agente estabilizador con el fin de determinar de manera más precisa la concentración de polímero/oligómero en una solución acuosa. La adición de un agente de estabilización contribuye a solucionar la cuestión de la precipitación y la inestabilidad de ensayo. La Figura 5 muestra que DMMB precipita de forma rápida a partir de la solución de ensayo tras la adición de un polímero, en este caso HPS-I. La Figura 6 muestra el mismo ensayo e interacción de polímero, pero con la adición de un agente de estabilización, que muestra menor precipitación. En particular, la Figura 6 muestra que DMMB no precipita, en casi la misma cantidad o de forma casi tan rápida, tras la adición del polímero HPS-I, debido a la presencia de un agente de estabilización, en este caso, goma arábiga. Se requiere un ensayo estable libre de precipitación para la aplicación automática y en línea, donde la precipitación podría tener como resultado el bloque de un flujo y la deposición en una ventana óptica, por ejemplo. Se puede añadir un estabilizador en cantidades variables, tales como de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 ppm.

Otra realización de la invención proporciona el enmascaramiento de tensioactivos que pueden estar presentes con los polímeros y/u oligómeros. Se puede enmascarar de forma eficaz un tensioactivo aniónico por medio de la inclusión de un agente de enmascaramiento en el tampón multifuncional. Por medio de la inclusión de este agente de enmascaramiento, la lectura de la concentración de polímero resulta más eficaz. La Figura 7 demuestra que 5 ppm de ácido epoxisuccínico (PESA) no exhiben ninguna respuesta al colorante en presencia de 490 ppm de Mn^{2+} en el tampón. Sulfonato de dodecibenceno es un ejemplo de otro tensioactivo aniónico que se puede enmascarar por medio de la adición de un tensioactivo catiónico al sistema acuoso. El agente de enmascaramiento puede estar presente en una cantidad de 20 ppm a aproximadamente 2000 ppm, y de forma adicional de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 1000 ppm. Los agentes de enmascaramiento usados son sal de manganeso bivalente, sal

ferrosa, sales de calcio, sales de cinc, tensioactivo de amina cuaternaria o sus combinaciones.

Determinados componentes existen de forma natural agua o sistemas acuosos. Por ejemplo, ácido tánico es uno de los componentes de origen natural que existen en el agua superficial. También resulta probable que ácido tánico provoque una interferencia grave en los procedimientos colorimétricos basados en colorante metacromático cuando se produce la determinación de la concentración de polímeros aniónicos, tales como polímeros aniónicos apropiados. Se ha descubierto que los polímeros HPS-I y PESA no responden al colorante catiónico, tal como, pero sin limitarse a, Azul Básico 17 mientras se encuentran en presencia de agua con elevada concentración de dureza. No obstante, ácido tánico exhibe una respuesta sensible frente a un colorante, tal como Azul Básico 17 (BB 17), en presencia de un sistema acuoso con elevada concentración de dureza. Por tanto, una realización alternativa de la presente invención reivindica un procedimiento de dos colorantes para la determinación de ambas concentraciones poliméricas aniónicas, tal como la concentración de HPS-I y ácido tánico. Esto se puede lograr midiendo en primer lugar la respuesta total de un sistema acuoso a un colorante catiónico, tal como DMMB, en el que el sistema acuoso comprende por un lado ácido tánico y por otro, un polímero aniónico, tal como HPS-I. Posteriormente, se expone un segundo colorante catiónico, tal como BB 17, al sistema acuoso, y se mide la respuesta de absorbancia a partir de esa exposición. Debido a que el segundo colorante, en este caso BB 17, no responde al polímero aniónico, en este caso HPS-I, entonces la absorbancia medida con este segundo colorante claramente está relacionada con los otros componentes, tales como ácido tánico. Por tanto, la sustracción simple de la concentración del segundo componente o grupo de componentes medidos por el segundo colorante, a partir de la lectura inicial de la respuesta global, tendrá como resultado la medición del polímero aniónico del sistema, es decir, en este caso la concentración de HPS-I.

En una realización de la invención, el procedimiento para la determinación de la concentración de un polímero aniónico u oligómero en una muestra de agua industrial comprende añadir una solución de tampón multifuncional que comprende al menos un agente de enmascaramiento a la muestra de agua industrial, posteriormente añadir una solución de colorante catiónico a la muestra de agua que comprende el tampón dando como resultado una mezcla, medir la absorbancia de la mezcla a una longitud de onda seleccionada y determinar la concentración de polímero u oligómero a partir de un valor de absorbancia, basado en una ecuación de calibración predeterminada. La calibración de un polímero particular viene determinada por medio de la representación gráfica de la absorbancia a una longitud de onda establecida como función de la concentración de polímero.

La parte o muestra de la muestra de agua industrial puede ser cualquier cantidad apropiada de la solución acuosa que contenga los compuestos de polímero u oligómero. Adicionalmente, el pretratamiento de la muestra de agua puede resultar deseable, tal como filtración de la muestra para retirar partículas, adición de una cantidad eficaz de un agente reductor para reducir el cloro y/o el ión férrico, si estuvieran presentes, minimizando de este modo la interferencia de estos componentes.

Los colorantes se escogen entre un grupo de colorantes metacromáticos, que son colorantes que experimentan un cambio de color tras interacción con poli(compuestos iónicos). El grupo de colorantes a partir del cual se escogen los colorantes catiónicos incluye, pero sin limitarse a, Azul de Dimetil Metileno, Azul Básico 17, Azul de Metileno Nuevo y sus combinaciones. Una realización de la invención reivindica el uso de azul de 1,9-dimetil metileno como el colorante catiónico. Se añade el colorante catiónico en una cantidad eficaz, cantidad que generalmente es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0 veces la concentración molar del polímero en el ensayo.

Una realización alternativa de la invención reivindica el uso de un segundo tampón multifuncional o adicional. En esa realización, el procedimiento para la determinación de la concentración de oligómero o polímero aniónico en una muestra de agua industrial por medio de enmascaramiento diferencial, comprende la adición de una solución tampón multifuncional a una parte de dicha muestra, seguido de la adición de una solución de colorante catiónico a la mezcla de muestra-tampón con el fin de crear una mezcla; medir la absorbancia de la mezcla a una(s) longitud(es) de onda seleccionada(s), seguido de la adición de un segundo tampón multifuncional a la segunda parte de la muestra de agua industrial para crear una segunda mezcla tampón-agua, añadir la solución de colorante catiónico a la segunda mezcla de tampón-agua, medir la absorbancia de la mezcla resultante a partir de la segunda mezcla, y determinar la concentración de polímero u oligómero a partir de los dos valores de absorbancia basándose en una ecuación de calibración predeterminada. En una realización que comprende el uso de dos soluciones tampón multifuncionales, los tampones multifuncionales comprenden al menos un agente de enmascaramiento cada uno, pudiendo ser los agentes de enmascaramiento iguales o diferentes en cada solución tampón, así como estando presentes en cantidades iguales o diferentes en la solución tampón, y cualquiera de sus combinaciones.

Otra realización de la invención sigue las etapas anteriores, pero difiere en que la muestra viene determinada por medio de la corrección de fondo de interferencia, usando un segundo colorante catiónico alternativo que se mezcla con la segunda mezcla agua-tampón para formar una segunda mezcla. Por tanto, en este caso el procedimiento comprende añadir una solución tampón multifuncional a una parte de una muestra de agua, añadir una primera solución de colorante catiónico a la mezcla muestra-tampón inicial, determinar la absorbancia de la mezcla inicial a una longitud de onda o longitudes de onda seleccionadas y, posteriormente, repetir estas etapas en las que se sustituye la primera solución de colorante catiónico por una segunda solución de colorante catiónico. A continuación, se obtienen las concentraciones de polímero u oligómero a partir de los valores de absorbancia percibidos en el procedimiento anterior y usando una ecuación de calibración predeterminada.

La absorbancia, según se usa en la presente memoria, se puede definir de acuerdo con la Ley de Lambert-Beer como se muestra a continuación:

$$A = abc$$

5 en la que A = absorbancia; a = absorptividad del colorante; b = longitud de recorrido ligero; y c = concentración de la sustancia coloreada. Cada colorante usado tiene una absorbancia máxima dentro del intervalo de 300 a 1000 nm, y resulta deseable medir la absorbancia a una longitud de onda dentro del intervalo de absorbancia máxima.

10 Se puede medir la absorbancia usando cualquier dispositivo apropiado conocido en la técnica para medir la absorbancia. Dichos dispositivo apropiados incluyen, pero sin limitarse a, colorímetros, espectrofotómetros, ruedas de color y otros tipos de instrumentos de medición comparativa de color. Una realización proporciona mediciones de la respuesta óptica llevada a cabo usando un sistema óptico que incluye una fuente de luz blanca (tal como una lámpara de tungsteno disponible en Ocean Optics, Inc. De Dunedin, FL) y un espectrómetro portátil (tal como el Model ST2000 disponible en Ocean Optics, Inc., de Dunedin, FL). De manera deseable, el espectrómetro usado abarca el intervalo espectral de aproximadamente 250 nm a aproximadamente 1100 nm.

15 Con el fin de determinar la concentración o cantidad de polímero aniónico disponible en un sistema de agua industrial, en primer lugar resulta necesario generar una curva de calibración para cada polímero de interés. Las curvas de calibración se generan por medio de la preparación de diversas muestras de agua que contienen cantidades conocidas de polímero, preparando una solución apropiada de reactivo y midiendo la absorbancia de la muestra usando la solución de reactivo. En una realización de la presente invención, se presenta la absorbancia como diferencia de absorbancia. La diferencia de absorbancia es la diferencia entre la absorbancia de la solución de reactivo en sí misma y la absorbancia de la mezcla de la solución de reactivo y la muestra de agua que se somete a ensayo. Posteriormente, la curva de calibración es una representación gráfica de esta diferencia de absorbancia frente a la concentración conocida del polímero en la muestra. Una vez creada, la curva de calibración se puede usar para conocer bien qué cantidad de polímero se encuentra presente en una muestra, por medio de comparación de la diferencia de absorbancia medida de la muestra con la curva y llevando a cabo la lectura de la cantidad de polímero presente fuera de la curva. La Figura 8 explica un ejemplo de dicha curva, que muestra una curva de calibración para DCA 247.

25 Se ilustra la invención en el siguiente ejemplo no limitante, que se proporciona con finalidad de representación, y no se pretende que sea limitante del alcance de la invención. Todas las partes y porcentajes de los ejemplos están en peso a menos que se indique lo contrario.

30 Ejemplo

35 Se determinó una curva de calibración para DCA 247 (GE Betz, Trevose, PA). Se preparó una solución de azul de 1,9-dimetil metileno (DMMB) que comprendía 100 ppm de DMMB en agua desionizada. El pH del tampón fue de 4,2, y se preparó a partir de ácido acético 0,1 M e hidróxido de sodio 1 M en agua desionizada. La solución tampón contenía 100 ppm de goma arábiga como agente de estabilización y 5000 ppm de sulfato de manganeso monohidratado como agente de enmascaramiento para eliminar la interferencia de poli(ácido epoxisuccínico) (PESA). Se midió la absorbancia a 525 nm y se representó gráficamente como función de la concentración de DCA 247. La curva de calibración fue $y = 0,0311 x + 0,207$ y $R^2 = 0,9984$. Los resultados se explican en la Figura 12.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de determinación de la concentración de un oligómero o polímero aniónico en una muestra de agua industrial que comprende:
 - 5 (a) añadir una solución tampón multifuncional a dicha muestra, en la que dicha solución tampón multifuncional comprende al menos un agente de enmascaramiento seleccionado entre el grupo que consiste en una sal de manganeso bivalente, sal ferrosa, sal de calcio, sal de cinc, tensioactivo de amina cuaternaria o cualquiera de sus combinaciones;
 - (b) añadir una solución de colorante catiónico a la mezcla de tampón-muestra de la etapa (a);
 - (c) medir la absorbancia de la mezcla de la etapa (b) anterior a una longitud o longitudes de onda seleccionadas; y
 - 10 (d) determinar la concentración de oligómero o polímero a partir de los valores de absorbancia determinados en la etapa (c) basándose en una ecuación de calibración predeterminada.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho tampón multifuncional de la etapa (a) además comprende un agente de estabilización, o un tampón de pH.
3. Un procedimiento para determinar la concentración de un oligómero o polímero aniónico en una muestra de agua industrial por medio de enmascaramiento diferencial que comprende:
 - 15 (a) añadir una primera solución tampón multifuncional a una parte de dicha muestra;
 - (b) añadir una solución de colorante catiónico a la mezcla muestra-tampón de la etapa (a);
 - (c) medir la absorbancia de la mezcla de la etapa (b) a una longitud de onda o longitudes de onda seleccionadas;
 - (d) añadir un segundo tampón multifuncional a una segunda parte de dicha muestra;
 - 20 (e) añadir dicha solución de colorante catiónico a la mezcla muestra-tampón de la etapa (d);
 - (f) medir la absorbancia de la mezcla resultante de la etapa (e);
 - (g) determinar la concentración de oligómero y polímero a partir de los valores de absorbancia obtenidos a partir de las etapas (c) y (f) basándose en una ecuación de calibración predeterminada;
- 25 en el que dicho tampón multifuncional primero y segundo comprenden cada uno al menos un agente de enmascaramiento seleccionado entre el grupo que consiste en sal de manganeso bivalente, sal ferrosa, sal de calcio, sal de cinc, tensioactivo de amina cuaternaria o cualquiera de sus combinaciones.
4. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que dicho primer tampón multifuncional de la etapa (a) comprende además un agente de estabilización, o un tampón de pH.
5. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que dicho segundo tampón multifuncional de la etapa (d) comprende además un agente de estabilización, o un tampón de pH.
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el agente de enmascaramiento del primer tampón multifuncional es diferente del agente de enmascaramiento del segundo tampón multifuncional.
7. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el agente de enmascaramiento del primer tampón multifuncional está presente en una cantidad no igual al agente de enmascaramiento presente en el segundo tampón multifuncional.
- 35 8. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que el colorante catiónico se escoge entre el grupo que consiste en Azul de Dimetil Metileno, Azul Básico 17 y Azul de Metileno Nuevo N y cualquiera de sus combinaciones.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 o 5 en el que el agente de estabilización es goma arábica.
- 40 10. Un procedimiento de determinación de la concentración de oligómero o polímero aniónico en una muestra de agua industrial por medio de corrección de fondo de interferencias usando una segunda solución de colorante que comprende:
 - 45 (a) añadir una solución tampón multifuncional a una parte de dicha muestra en la que dicha solución tampón multifuncional comprende al menos un agente de enmascaramiento seleccionado entre el grupo que consiste en una sal de manganeso bivalente, sal ferrosa, sal de calcio, sal de cinc, tensioactivo de amina cuaternaria o cualquiera de sus combinaciones;

(b) añadir una primera solución de colorante catiónico a la mezcla de muestra-tampón de la etapa (a);

(c) determinar la absorbancia de la mezcla resultante de la etapa (b) a una longitud o longitudes de onda seleccionadas; y

5 (d) repetir las etapas (a), (b) y (c) en las que dicha primera solución de colorante se sustituye por una segunda solución de colorante;

(e) obtener la concentración de oligómero y polímero a partir de los valores de absorbancia obtenidos en las etapas (c) y (d) y usar una ecuación de calibración predeterminada.

10 11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el primer colorante catiónico se escoge entre el grupo que consiste en Azul de Dimetil Metileno, Azul Básico 17 y Azul de Metileno Nuevo N y cualquiera de sus combinaciones.

12. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el segundo colorante catiónico se escoge entre el grupo que consiste en Azul de Dimetil Metileno, Azul Básico 17 y Azul de Metileno Nuevo N y cualquiera de sus combinaciones.

15 13. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el primer colorante catiónico y el segundo colorante catiónico se escogen entre el grupo que consiste en Azul de Dimetil Metileno, Azul Básico 17 y Azul de Metileno Nuevo N y cualquiera de sus combinaciones, pero el primer colorante catiónico no es el mismo que el segundo colorante catiónico.

14. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicho tampón multifuncional de la etapa (a) comprende además un agente de estabilización, un tampón de pH y sus combinaciones.

20

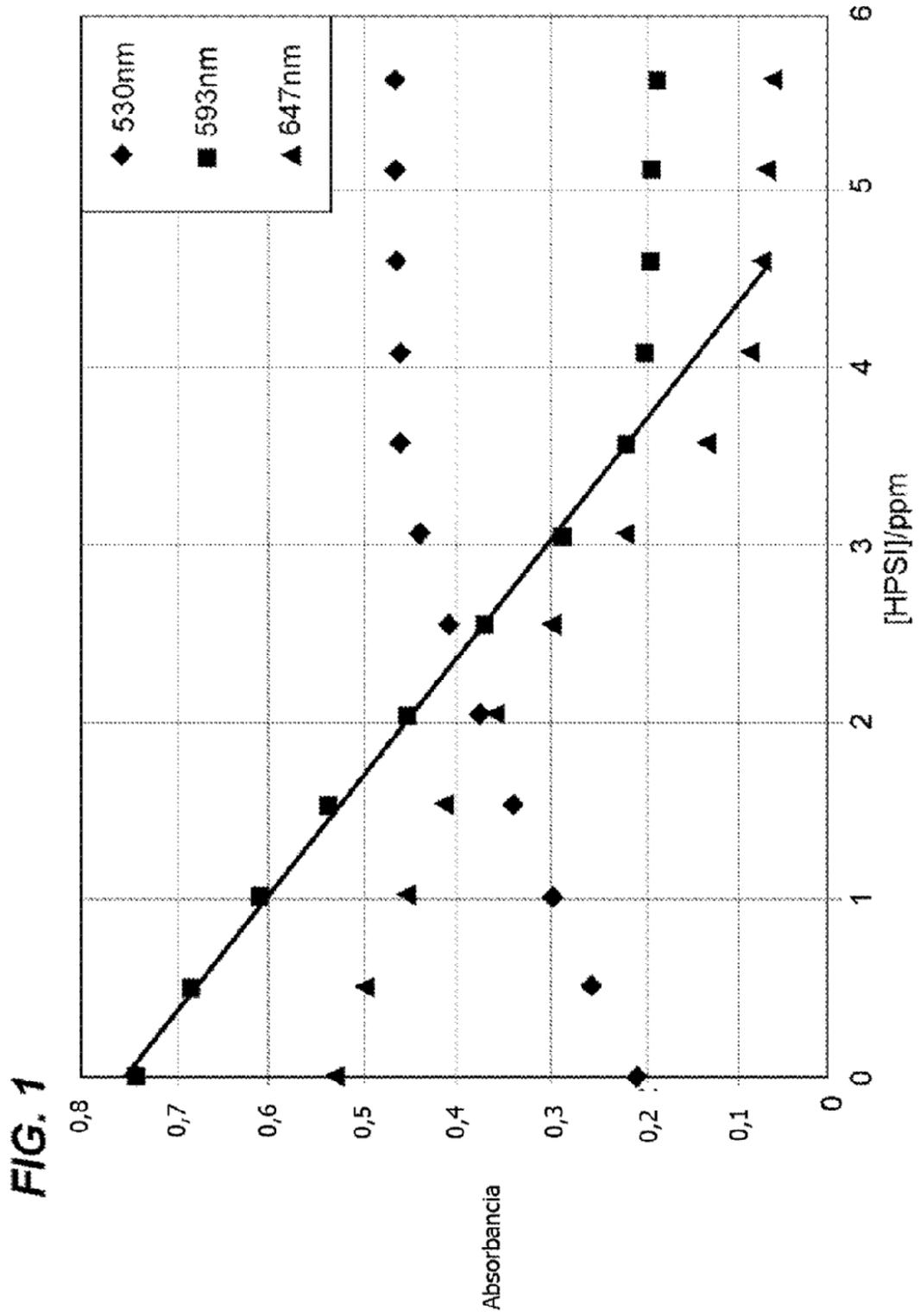


FIG. 2

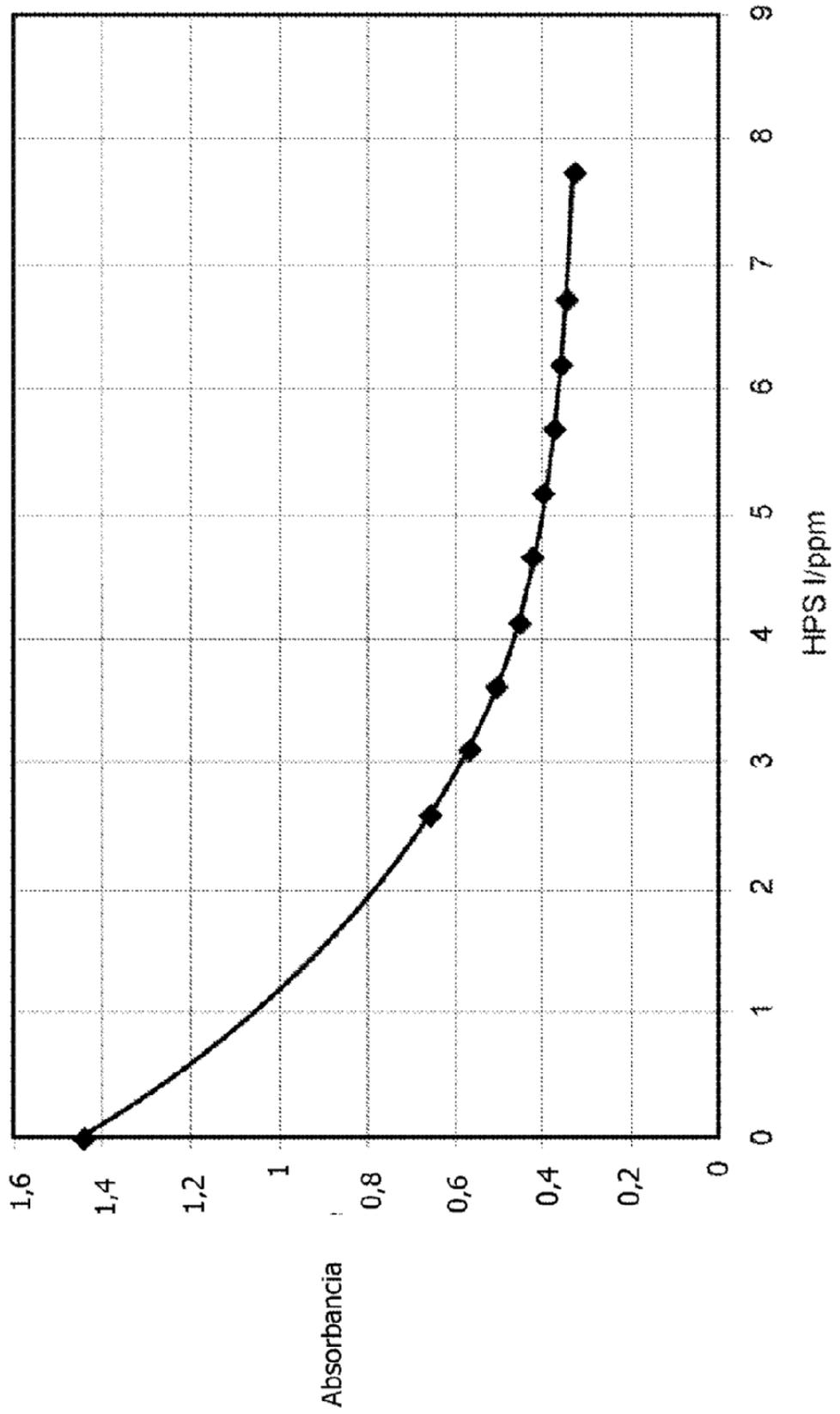
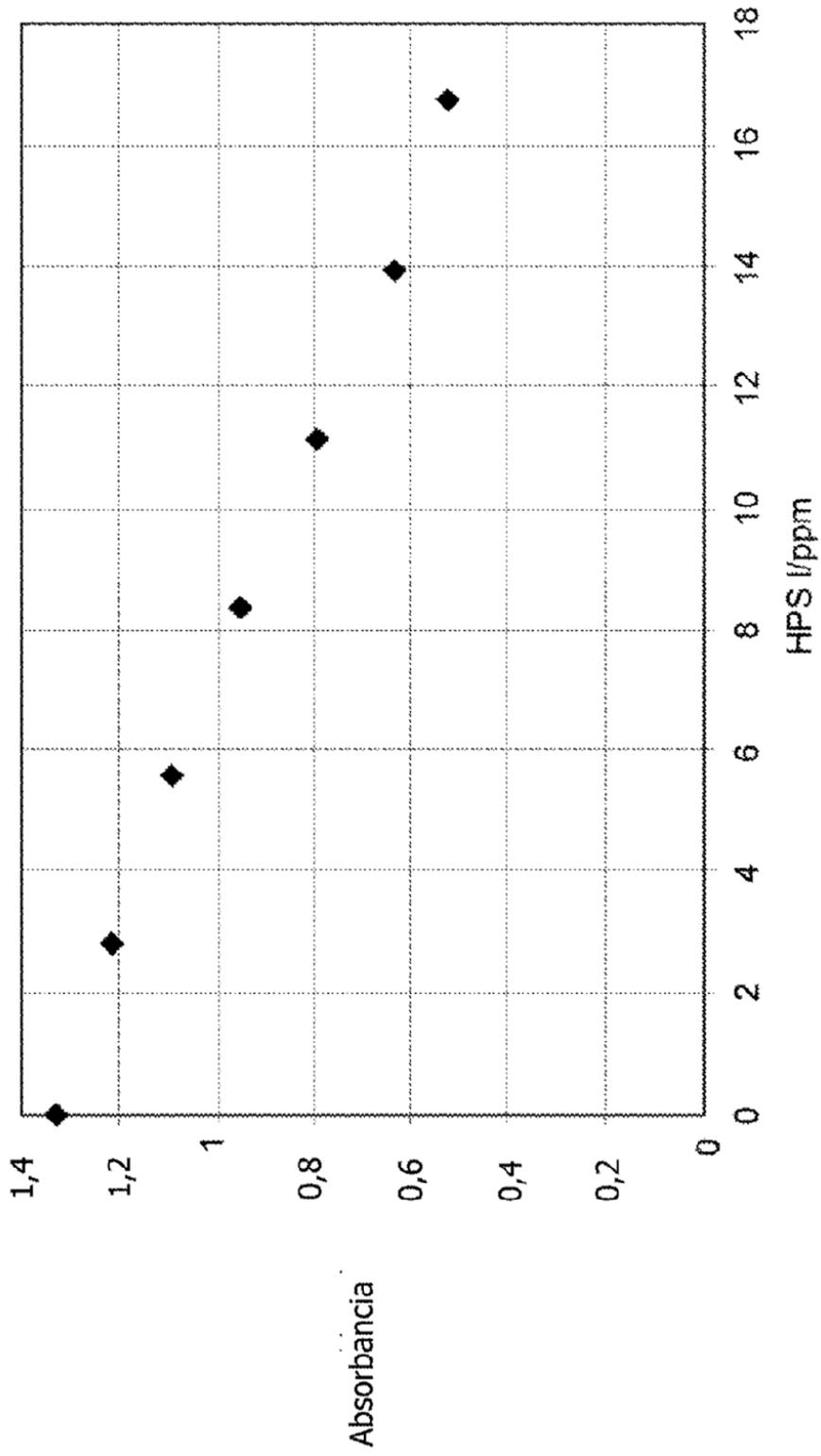
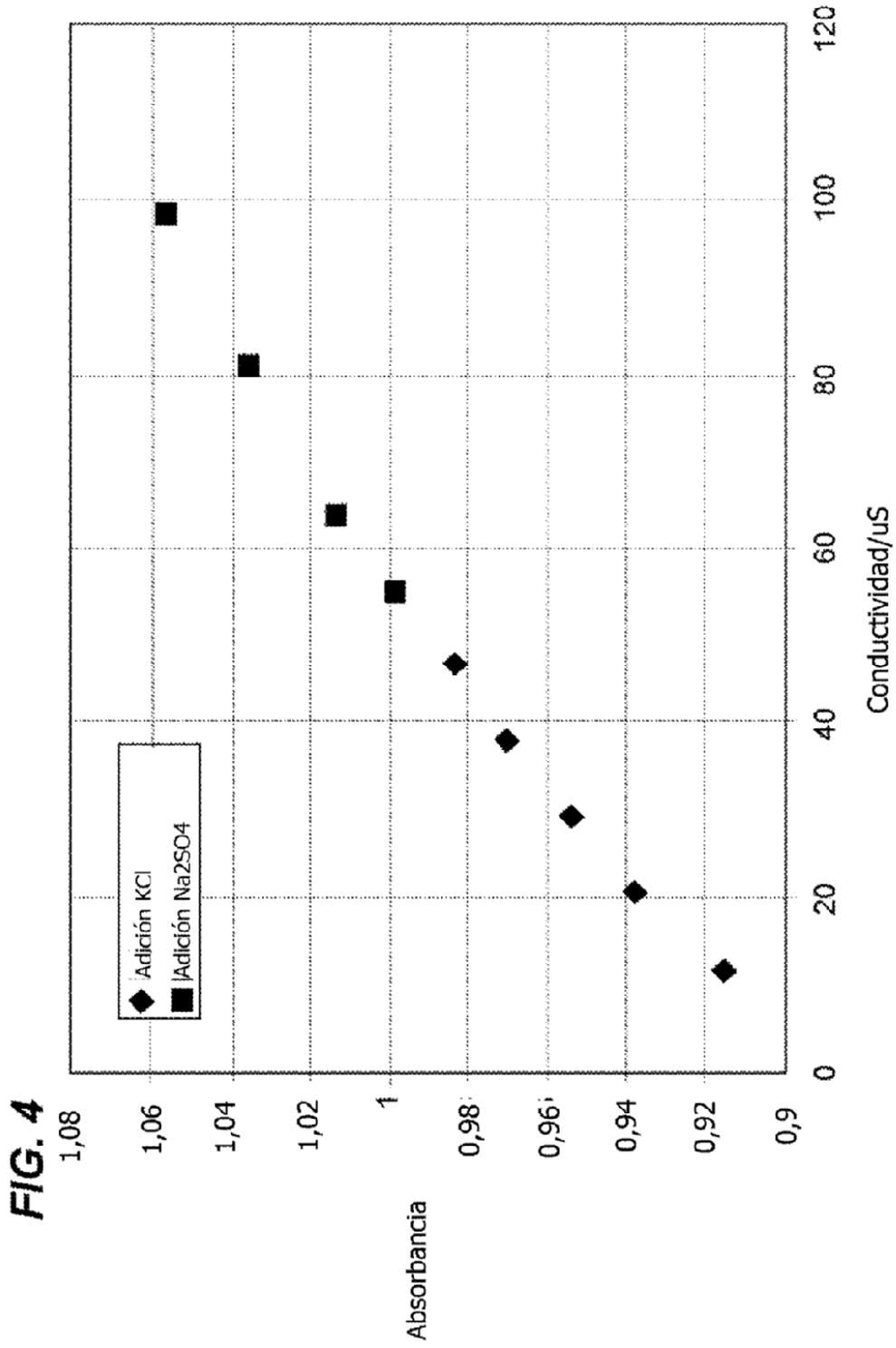
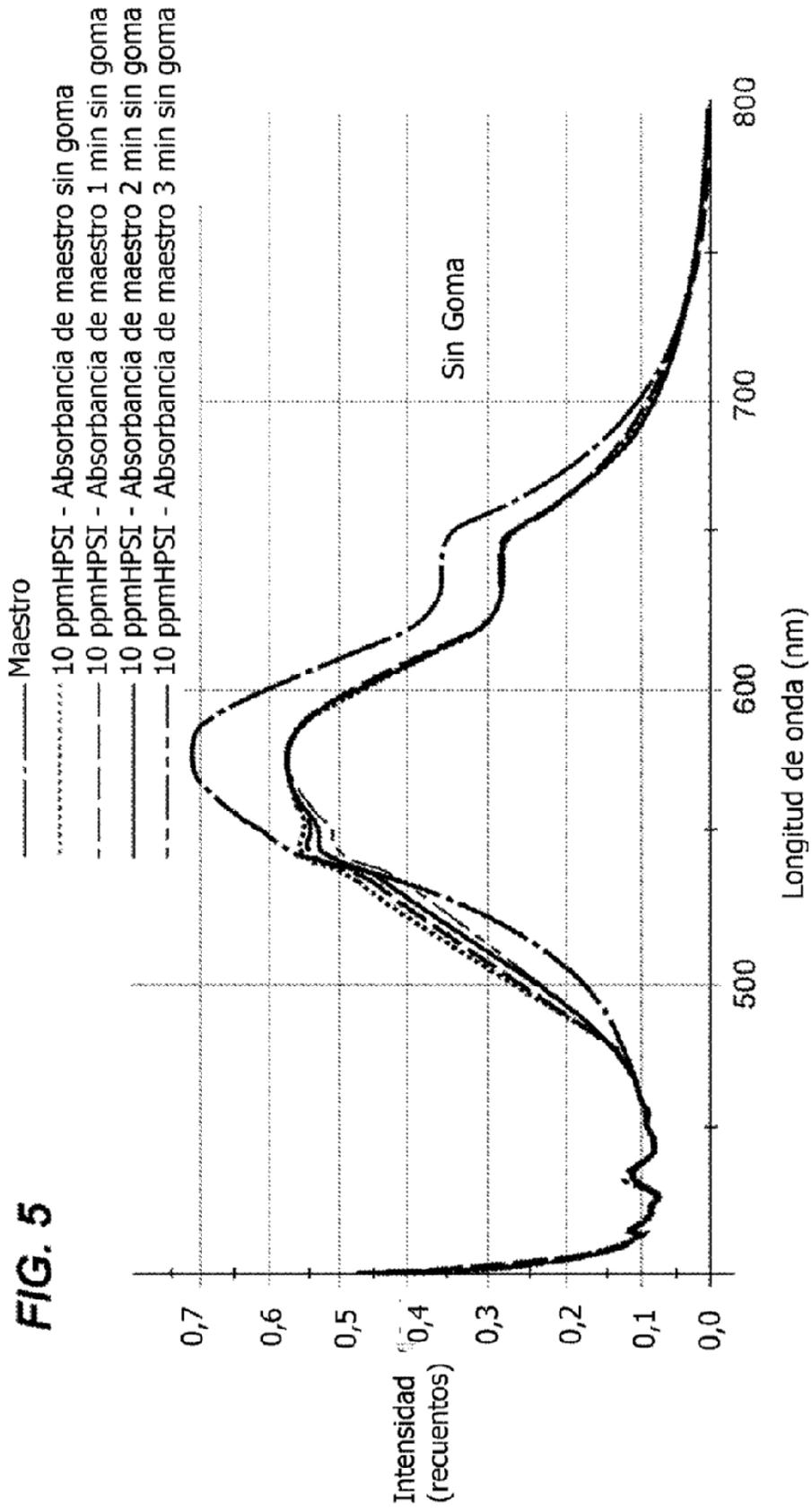


FIG. 3







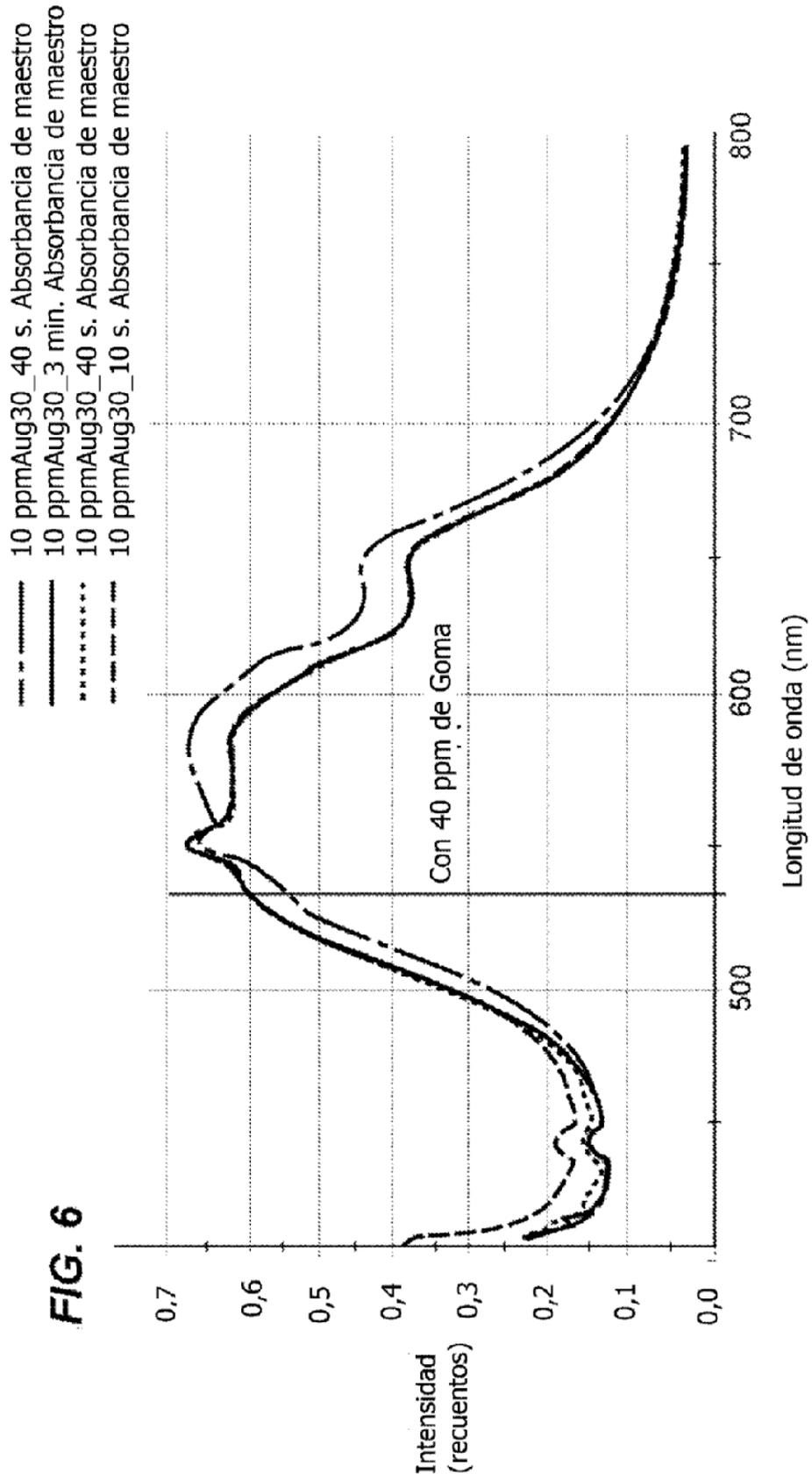


FIG. 6

FIG. 7

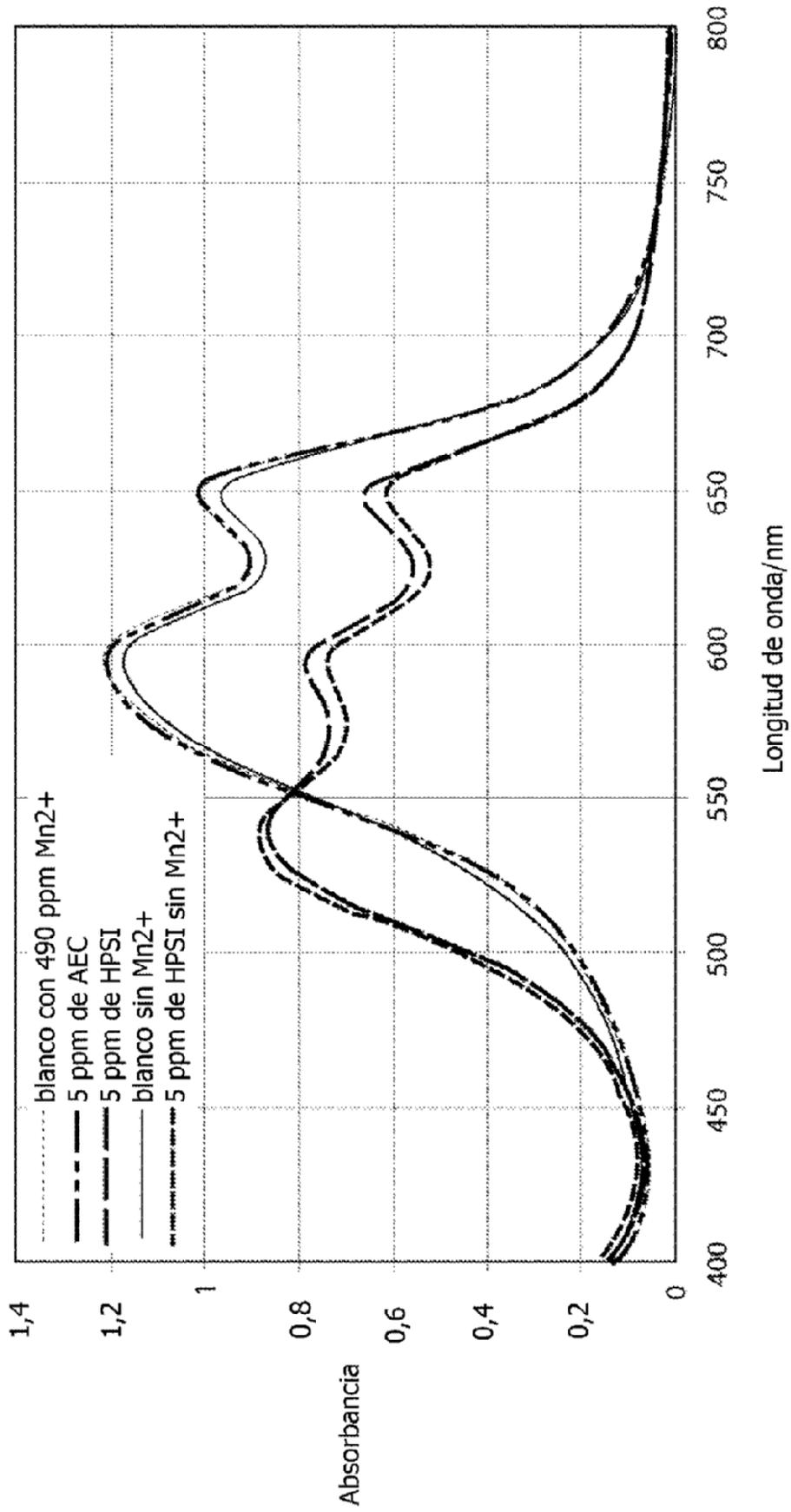


FIG. 8

