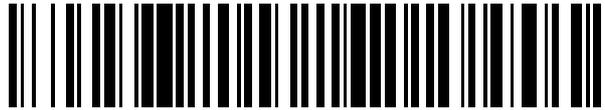


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 029**

51 Int. Cl.:

G01N 31/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2007 E 14173512 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015 EP 2784500**

54 Título: **Analizador químico**

30 Prioridad:

24.11.2006 AU 2006906573 P

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

28.12.2015

73 Titular/es:

**AQUALYSIS PTY. LTD. (100.0%)
25 Bennison Street
Ascot QLD 4007, AU**

72 Inventor/es:

**DAVIS, STEPHEN CHARLES;
PETTY, JOHN DAVID y
HUBERTS, JOHN THOMAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 555 029 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

Analizador químico.

5 Esta invención se refiere a un método y un aparato para el análisis químico, especialmente el análisis que implica la detección automática de sustancias en disolución, por ejemplo mediante la adición de reactivos y volumetría. La invención es especialmente adecuada para el análisis en línea y el control de contenido de cloro y la medición y control de pH en piscinas y torres de aire acondicionado.

10 Antecedentes de la invención

10 La detección de sustancias en disolución ha sido determinada durante tiempo por una diversidad de técnicas conocidas. Un sensor tal como un electrodo de pH se puede insertar en una disolución de muestra y los milivoltios generados pueden tomarse como una medición del pH. Otra técnica conocida implica bombear un volumen conocido o una serie de volúmenes de reactivo en un volumen definido de la muestra. Las disoluciones de reactivo y de la muestra se mezclan entonces y una propiedad de un componente de la mezcla, por ejemplo, un producto de reacción, se mide mediante un detector adecuado.

15 Como un ejemplo de esta última técnica, la concentración de desinfectante tal como cloro libre se puede determinar mediante la adición de un exceso estequiométrico de N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) en un tampón de pH adecuado:

Cloro libre (incoloro) + DPD (incoloro) = producto de la reacción (rosa)

20 La concentración del producto de reacción coloreado se puede medir por el nivel de absorbancia de la luz en la gama de verde a azul. Esto se relaciona directamente con la concentración de cloro libre.

25 Como un segundo ejemplo de esta última técnica, el pH de las muestras acuosas se puede determinar por la adición de un indicador, en donde el indicador varía en color de acuerdo con el pH. El color a un pH particular se debe a la proporción de diferentes formas del indicador. Por ejemplo el pH del agua de la piscina se puede confirmar mediante la adición de una pequeña cantidad de rojo fenol.

30 La extensión de las técnicas descritas anteriormente a análisis automatizados, especialmente para el análisis en línea y el control del proceso se han logrado mediante un cierto número de dispositivos conocidos. En el caso de detección directa, un electrodo de pH se puede conectar a un instrumento de medición o un controlador de proceso. Esto tiene las ventajas de simplicidad y bajo costo, pero adolece de la desventaja de no ser capaz de diagnosticar fallos de funcionamiento o ensuciamiento en tiempo real. Esto es especialmente grave para el control de procesos, que se basa en una medición fiable.

35 En el caso de la técnica de adición de reactivos, un estado típico del aparato de la técnica para la medición de cloro libre por DPD se describe en Hanna Instruments Volumen 25 (detalles) página T48 Modelo PCA 300. Este dispositivo es caro y complejo debido a que contiene un regulador de la presión de entrada, una válvula solenoide de entrada de muestras, bomba peristáltica multicanal, mezclador magnético y válvula de desagüe. El dispositivo requiere dos recipientes de reactivos que están abiertos a la atmósfera. Uno contiene DPD a pH bajo, porque DPD es sensible al aire en el pH de la reacción de 6,3, y un tampón de pH separado para fijar el pH de reacción a 6,3. El dispositivo también consume cantidades considerables de reactivos. Esto resulta en un considerable gasto operativo y un tiempo al operador significativo para reemplazar los recipientes de reactivos. El tubo de la bomba peristáltica requiere una sustitución periódica, lo que requiere tiempo al operador adicional. Además, se prefiere un filtro en línea (opcional) para "prolongar la vida del medidor".

40 El documento US 5132096 es un ejemplo temprano de métodos de control del rendimiento de tratamiento de agua mediante la resolución de análogos de tensión ópticos utilizando un metal trazador añadido al reactivo.

La patente de EE.UU. 5242602 describe un sistema para analizar sistemas acuosos utilizando técnicas espectroscópicas y de reconocimiento de patrones basadas en bases de datos pre-calibradas.

45 La patente de EE.UU. 5925572 da a conocer un sensor de pH espectrofotométrico continuo para agua de mar. Utiliza un flujo a través de la célula con tres canales de longitud de onda. Se lleva a cabo una rutina de calibración cada 15 minutos.

La solicitud de EE.UU. 2002/0054828 describe una unidad de análisis de aguas residuales sumergida en el agua, utilizando cartuchos de reactivos extraíbles.

50 La patente de EE.UU. 6627450 describe un método para medir el contenido de cloro libre que proporciona un cartucho en línea de un reactivo sólido. Se refiere a un sistema de detección de cloro total utilizando una combinación de una sal yoduro y un compuesto donador de protones tal como bicarbonato, sin reducir el pH de la muestra.

60 La solicitud de EE.UU. 2005/0276724, frente a la cual se caracteriza la reivindicación 1, describe un aparato para mezclar y ensayar pequeños volúmenes de fluidos.

Es un objeto de esta invención proporcionar un instrumento de análisis químico en línea económico. También es un objeto de esta invención proporcionar un sistema que sea capaz de utilizar un reactivo sensible al aire.

5 Breve descripción de la invención

De acuerdo con la presente invención se proporciona un instrumento de análisis químico en línea según la reivindicación 1. Uno de los contribuyentes a los altos costos de otros analizadores en línea disponibles que automatizan los métodos estándares, son medios de dispensación de volumen preciso. Al conocer el volumen de reactivo añadido y el volumen celular, se pueden determinar las concentraciones finales de los reactivos. El enfoque en el método descrito en esta memoria es el uso de un compuesto de referencia para deducir la concentración final, y el volumen dispensado se puede determinar de forma retrospectiva o regulada mediante la vigilancia del nivel de referencia. Se han utilizado patrones internos en el análisis químico, en donde a la muestra se añade un compuesto en una concentración conocida y se somete a la misma preparación de la muestra y etapas de reacción que el analito. La señal detectada resultante para el producto químico diana se calibra entonces frente a la señal de producto que ha reaccionado de la concentración conocida del patrón interno. En el método descrito en esta memoria, un compuesto de referencia se añade a la disolución de reactivo, en lugar de directamente a la muestra a analizar, en una proporción conocida de los otros productos químicos en la disolución de reactivo y no experimenta cambios químicos posteriores. El propósito del compuesto de referencia es puramente como un indicador de la cantidad de disolución de reactivo que se ha agregado. Disolución de reactivo se añade a la muestra en la célula de medición y la concentración final del compuesto de referencia se mide a través de su absorbancia. Las concentraciones de otros productos químicos reactivos en la célula después de la adición de reactivo se pueden determinar a continuación con relación a la concentración de compuesto de referencia. Conociendo el volumen celular y la concentración se permite entonces el cálculo del volumen dispensado, que es muy útil para diversos fines de diagnóstico.

A lo largo de esta memoria descriptiva, el término "reactivo" incluye cualquier disolución añadida a la muestra de fluido independientemente de la función. El término incluye una disolución de una sustancia que puede reaccionar con el analito de interés para producir un producto de reacción con una propiedad medible sustancialmente diferente de las propiedades de los fluidos, tanto reactivos como de muestra. El término también incluye sustancias que no reaccionan con el analito (producto químico diana), sino que se añaden para una diversidad de fines, incluyendo sustancias que: fijan variables tales como el pH y la fuerza iónica; suprimen interferencias; preservan los componentes; actúan como un compuesto de referencia, y similares. Un reactivo sencillo puede contener cualquier número de tales sustancias. Alternativamente, se apreciará que algunas realizaciones de la presente invención proporcionan la adición de cualquier número de reactivos separados que se pueden añadir simultánea o secuencialmente a la muestra. El término también incluye agentes de titulación, en donde se añaden volúmenes incrementales de un reactivo, sucesivamente, a la muestra hasta que se alcanza un punto final.

En realizaciones de la presente invención, el fluido que rodea el depósito puede ser un líquido o un gas. Los medios de suministro de muestras pueden comprender una salida de la pieza en T desde un conducto para permitir que una parte de una corriente que fluye de la muestra en el conducto penetre en la célula de medición. La muestra puede fluir continuamente a través de la célula de medición o se puede emplear una válvula (por ejemplo una válvula de solenoide) para permitir que la muestra fluya dentro de la célula de medición y para detener el flujo de la muestra después de que la célula de medición haya sido lavada con fluido de muestra reciente. Alternativamente, los medios de suministro de muestras pueden comprender una bomba peristáltica, de pistón, centrífuga, piezo o cualquier tipo de bomba que bombea activamente la muestra en la célula de medición a partir de un recipiente o corriente fluyente. La mezcla de muestra/reactivo puede ser desechada o devuelta a la corriente fluyente de la que procedió la muestra.

Los medios de compresión o el depósito de reactivo compresible implica la presurización de un gas o líquido que rodea el depósito compresible, incluyendo, pero no limitado a exponer el fluido o gas circundante a una presión o temperatura más alta que la del depósito de reactivo. Por lo tanto, la presurización del depósito de reactivo es el resultado de la presurización del fluido circundante, a diferencia de la operación de una bomba peristáltica que provoca una acción de bombeo por compresión mecánica directa de un tubo compresible conectado a un depósito de reactivo. La presurización crea un diferencial de presión cuando la salida del depósito está conectada a una presión diferente a la del fluido circundante.

El depósito de reactivo compresible también puede servir para proteger el reactivo del aire y/o la luz y puede ser, por ejemplo, una bolsa construida a partir de una película de polímero adecuado o un material compuesto de película de polímero/metal.

La inyección del reactivo a través de presurización de un fluido que rodea a un depósito de reactivo compresible se puede conseguir por varios medios. El recipiente que rodea el depósito de reactivo puede ser presurizado con un

gas. Preferiblemente, el recipiente de gas y reactivo opera en unión con una válvula de solenoide que puede ser activada para suministrar reactivo a la muestra contenida dentro de la célula de medición. El suministro de reactivo a la muestra cuando la válvula de solenoide está abierta puede ser continuo hasta que la válvula está cerrada. Alternativamente, el suministro de reactivo puede ser un volumen incremental bajo el control de un diafragma elástico de volumen definido. El reactivo se separa preferiblemente del gas mediante una bolsa compresible con el fin de prevenir variación en la concentración del reactivo provocada por la evaporación y la condensación del fluido reactivo dentro del recipiente.

Alternativamente, el recipiente que rodea el depósito de reactivo puede ser llenado con un líquido. El fluido circundante puede ser presurizado para provocar la inyección del reactivo por compresión del depósito de reactivo. En una realización de la invención, el fluido circundante puede ser presurizado mediante exposición a una tubería de alta presión, tal como la tubería de flujo de donde se toma la muestra. En otra realización, el fluido circundante puede ser presurizado por un dispositivo de bombeo tal como una bomba centrífuga. En realizaciones de la presente invención, las entradas y salidas incluyen preferiblemente también válvulas de una vía que responden a cambios de presión creados por el movimiento del pistón. Los medios sensores y circuitos electrónicos asociados pueden comprender un sistema óptico que puede operar en unión con otros tipos de sensores tales como sensores electroquímicos. Alternativamente, se puede emplear cualquier combinación de sistemas sensores. De forma adecuada, un sistema sensor óptico comprende un emisor capaz de emitir luz de más de una longitud de onda; y un detector capaz de responder a la luz de diferentes longitudes de onda. Los sensores ópticos o químicos pueden detectar la presencia de un producto de reacción entre el reactivo y el producto químico diana (analito) a medir. En una titulación, el sensor óptico mide la cantidad del producto de reacción mediante una absorción de luz característica. Una medición de absorción similar del compuesto de referencia proporciona una indicación de la cantidad de reactivo añadido.

Una aplicación particular de esta invención es en el análisis de agua en torres de refrigeración de aire acondicionado y piscinas. Previamente no se ha proporcionado la detección óptica de cloro como parte de un sistema de control para la gestión de los niveles de sal y cloro en piscinas con un clorador de sal. Esto permite que un sistema de control para las bombas de recirculación y clorador de sal evalúe los niveles de cloro como parte del programa de control y proporcione un uso más económico de las bombas y del clorador de sal con el consiguiente ahorro de energía.

Descripción detallada de la invención

Se describirán ahora diversas realizaciones preferidas de la invención con referencia a los dibujos.

La FIG. 1 es un diagrama de bloques de una configuración básica del analizador químico; la FIG. 2 es una contraparte más detallada del diagrama de bloques de la FIG. 1 que se refiere a una forma de realización preferida de la invención; la Figura 3 muestra tres configuraciones alternativas del dispensador de reactivo; la FIG. 4 muestra esquemáticamente posiciones del pistón que corresponden a pasos particulares que comprenden un ciclo de medición para la realización preferida de la FIG. 2; la FIG. 5 es un diagrama de flujo de operación relativa a un ejemplo particular de análisis; la FIG. 6 es una vista isométrica sin el recipiente de reactivo; la Figura 7 es una vista lateral de la figura 6 con el recipiente de reactivo; la Figura 8 es una vista lateral expuesta de la figura 6 sin el recipiente de reactivo; la Figura 9 es un detalle de la fijación del recipiente de reactivo tal como se muestra en la figura 7.

Con referencia a la FIG. 1, la célula de medición 1 incorpora un detector 2 y sistema mezclador 3, y está conectado al fluido de muestra 12 por la tubería de fluido de muestra 4. La introducción de la muestra 12 en la célula de medición 1 puede ser controlada por medios de control 11, que pueden ser una bomba, o cualquier tipo de válvula. La tubería de fluido residual 6 permite que el exceso de muestra 12, o mezclas de fluido de muestra 12 y fluido reactivo 15 sean expulsados al desecho. El reactivo 15 está conectado a la célula de medición 1 mediante la tubería de fluido reactivo 5. La inyección de reactivo 15 en la célula de medición 1 puede ser controlada por medios de control 9, que pueden ser cualquier tipo de bomba o válvula. El flujo de reactivo 15 en la célula de medición 1 puede ser regulado por un mecanismo de inyección 8, que puede incluir un restrictor de flujo tal como un filtro; una válvula de bola; o un diafragma. El reactivo 15 está contenido en un depósito de reactivo 14 colapsable, que puede ser una bolsa de material flexible y que está posicionada dentro del recipiente rígido 16, y está rodeado por fluido 13 que puede ser un gas o un líquido. La presión sobre el fluido 13 provoca el colapso parcial del depósito colapsable 14, y la posterior inyección de reactivo 15 en la célula de medición 1. Como se muestra en la figura 3A, esta presurización puede ser constante y la válvula controla la inyección de reactivo. La presurización de fluido 13 se puede efectuar mediante la admisión de fluido a través de la tubería de fluido 7, y se puede controlar por medios de control 10, que pueden ser cualquier tipo de válvula tal como se muestra en la fig. 3B o de bomba tal como se muestra en la fig. 3C.

La FIG. 2 representa un homólogo más desarrollado de la FIG. 1, e ilustra una realización preferida de la invención.

Haciendo referencia a la FIG. 2, el cuerpo analizador 17 incorpora una cámara longitudinal 18 que termina en la célula de medición 1. El pistón 19 incorpora juntas 20, 21 y 22, y es impulsado hacia atrás y hacia delante por el motor 23 (que puede ser un motor paso a paso) a través del accionamiento roscado 24. El pistón 19 es impedido de girar por el chavetero 25. La muestra 12 es suministrada a través de la tubería de muestras 4 en la cámara 18 ya sea para descargar la célula de medición 1 o presurizar el fluido 13 en el recipiente 16 fluyendo a través de la tubería de fluido 7. La presurización de fluido 13 provoca el colapso parcial del depósito colapsable 14, de modo que el reactivo 15 puede fluir al mecanismo inyector 8 y de allí a la célula de medición 1 a través de la tubería de reactivo fluido 5. El mecanismo inyector 8 puede ser un restrictor de flujo conocido en la técnica tal como un filtro, una válvula de bola o diafragma. La célula de medición 1 incorpora el detector 2 que se abre al circuito analizador 26. El contenido de la célula de medición 1 puede ser desechado a través de la tubería de fluido de desecho 6 y al depósito 27. La tubería de fluido 28 descarga fluido 13, de modo que el fluido 13 está bajo presión atmosférica al comienzo de un ciclo. Esto supera los incrementos de presión en el fluido 13 cuando el analizador no está operativo, lo cual puede ser provocado por la expansión térmica del fluido 13. El movimiento del pistón 19 en unión con las juntas 20, 21 y 22 actúa como un sistema de válvulas de deslizamiento, que cierran o abren las tuberías de fluido 4, 5, 7 acuerdo con las etapas particulares en el ciclo de medición. El pistón 19 puede ser detenida en cualquier posición requerida por el sensor de posición 29. Alternativamente, se puede utilizar un motor paso a paso para determinar la posición y el detector 2 también puede proporcionar información adicional del posicionamiento.

Una primera forma de realización de la invención utiliza un mecanismo único para las funciones de: muestreo de una tubería de flujo, presurización del fluido alrededor de la bolsa de reactivo compresible para efectuar la inyección, mezclado del reactivo/muestra, limpieza de la célula de medición y lavado de la muestra analizada.

En una aplicación preferida, el analizador de la presente invención se utiliza para medir el contenido de cloro del agua, particularmente en torres de refrigeración de aire acondicionado y piscinas.

El analizador está fijado directamente a la tubería de la bomba de la piscina, que se ha de muestrear. Las funciones requeridas se realizan a través de un único mecanismo de accionamiento lineal que desliza un pistón con juntas tóricas hacia atrás y hacia adelante a través de la cámara. La disolución de reactivo está contenida dentro de un depósito comprimible que, a su vez, está contenido dentro de un recipiente lleno de agua. El depósito de reactivo y su recipiente exterior están estructurados como una sola unidad fácilmente reemplazable, y cada uno de los contenedores de reactivo pueden proporcionar más de 6 meses de valor de los análisis. El material de la pared del depósito impide la difusión y también sirve, además, para excluir oxígeno a partir del reactivo. En la figura 4A el pistón está en la posición de descarga, en donde el tubo está expuesto a la tubería a presión de la piscina y nueva muestra se descarga a través del tubo. El pistón es entonces impulsado hacia adelante a la posición de inyección (fig. 4B) en donde el agua que rodea el depósito de reactivo está expuesta a la presión de la tubería de la piscina. Esta presuriza el depósito de reactivo que comprime y provoca una inyección de reactivo en el tubo de medición.

Después de la inyección el pistón es accionado a continuación hasta el extremo del tubo (figura 4C), forzando con ello el contenido de la muestra de agua más reactivo inyectado en la región de mezclado en el extremo de la cámara. Se extra entonces de nuevo a la posición de medición y, al hacerlo, succiona la mezcla de muestra de reactivo de nuevo en la cámara. La compresión de la disolución en y de nuevo fuera de la cámara de mezclado provoca una acción de mezclado.

En la posición de medición (figura 4D) la medición óptica se lleva a cabo a través de las paredes del tubo de medición. Así, este único mecanismo realiza las funciones de lavado de mezcla de muestra/reactivo previa; introducción de muestra reciente, inyección/bombeo de reactivo y mezclado. También realiza la función adicional de limpieza frotando las paredes de la célula de medición.

La FIG. 4 también muestra las posiciones de pistón 19, que corresponden a pasos particulares en el ciclo de medición. La FIG. 4a, correspondiente a la etapa de lavado de la muestra, muestra el pistón 19 retirado para permitir que la muestra 12 lave la célula de medición 1 con nueva muestra. El detector 2 registra un valor de referencia. La muestra 12 en exceso es expulsada a través de la tubería de desecho de fluido 6 y al depósito 27. La tubería de fluido 7 está cerrada por las juntas 21 y 22, evitando así la inyección de reactivo 15 en la célula de medición 1. La tubería de descarga de fluido 28 está cerrada al fluido 13 por la junta 22.

La FIG. 4b, correspondiente a la etapa de inyección de reactivo, muestra la posición del pistón 19 para la inyección de reactivo 15 en la célula de medición 1. La tubería de fluido de muestra 4 está en comunicación de fluido con la tubería de fluido 7, de modo que la presión de la muestra 12 es transmitida al fluido 13 en el recipiente 16. Esto provoca que el depósito colapsable 14 se colapse parcialmente, inyectando de este modo reactivo 15 en la célula de medición 1 a través de la tubería 5. El volumen inyectado está regulado por el tiempo pasado en la posición de inyección y el mecanismo de inyección 8, el cual puede permitir una inyección continua como con un restrictor de

flujo, o un volumen sustancialmente fijo de un inyector incremental tal como un diafragma. La tubería de fluido de muestra 4 es cerrada a la célula de medición 1 por la junta 20. La tubería de fluido de descarga 28 permanece cerrada al fluido 13 por la junta 22.

5 La FIG. 4c, que corresponde a una etapa de parada o de mezcla, muestra pistón 19 impulsado completamente hacia adelante hasta el extremo de la celda de medición 1. En esta etapa no existe flujo de muestra de 12, ni reactivo 15 porque las juntas 20, 21 y 22 bloquean la comunicación de fluido entre la tubería de muestra 4 y las tuberías de fluido 6 y 7. Sin embargo, las tuberías de fluido 7 y 28 están en comunicación de fluido, de modo que la presión del fluido 13 puede reducirse a la atmosférica al descargar fluido o gas en exceso a través de la tubería de fluido 28.

10 El contenido de la célula de medición 1, que comprende una mezcla de muestra 12 y reactivo 15, es expulsado a la tubería de fluido 6 y el depósito 27. Este paso se utiliza cuando el aparato no está en funcionamiento entre ciclos. Alternativamente, se utiliza como un paso transitorio para la mezclado de fluido de muestra 12 con el reactivo 15.

15 La FIG. 4d, correspondiente a la etapa de medición, muestra el pistón 19 retirado a una posición que define el volumen de la célula de medición. La retirada del pistón 19 expulsa la mezcla de la muestra 12 y el fluido reactivo 15 desde el depósito 27 a la célula de medición 1. Esto provoca una mezclado turbulenta de la muestra 12 y el reactivo 15. Si es necesario, el pistón 19 puede moverse hacia atrás y hacia adelante entre las posiciones de parada y de medición varias veces para efectuar una mezclado completa. Se puede utilizar un sistema de retroalimentación de la lectura de la absorbancia de referencia para controlar el volumen. La junta 20 impide la inyección de reactivo 15 a la célula de medición 1. Tras la retirada del pistón 19 desde la posición de parada, la junta 20 limpia las paredes de la célula de medición 1. El detector 2 registra un valor proporcional al analito (producto químico diana) de interés.

25 A la finalización del ciclo, el pistón 19 puede volver a la posición de parada o puede continuar el ciclo volviendo a la etapa de lavado.

Un aspecto adicional de la invención en relación con la aplicación al análisis de cloro en piscinas es la utilización del resultado de la medición como retroalimentación a un sistema de control que controla la potencia a las bombas de recirculación y/o las unidades de clorador de sal. Un sistema de control de este tipo puede resultar en un ahorro de energía significativo. Un diagrama de flujo para la lógica de un sistema de control de este tipo se muestra en la figura 5.

35 La forma de realización de las figuras 6 a 8 está adaptada para ser montada en el conducto de agua de retorno de una piscina. Se perfora un agujero de la muestra en el conducto de agua y esto se alinea con la entrada 4 de la muestra que se incorpora en la abrazadera 40 que sujeta el analizador a la tubería de retorno de la piscina. El motor 23 y su engranaje 43 asociado accionan el pistón 19 dentro del barril o cuerpo de analizador 17 tal como se muestra esquemáticamente en las figuras 2 a 4. El recipiente de reactivo 16 está roscado a la cubierta 44 que encierra el barril 17. La cubierta 44 incorpora la carcasa 45 con rosca de tornillo a la que está acoplado el recipiente 16. El recipiente puede ser asegurado por un sistema de resorte o clip en lugar de una rosca. Tal como se muestra en la figura 9, el recipiente de reactivo 14 está conectado a la tubería de reactivo 5. La descarga del contenido del recipiente 16 se produce a través de tubería de ventilación 28. La entrada de la carcasa 45 y el cuello del recipiente 16 están conformados para permitir que el dispensador de reactivos sea auto-cebado. El sistema óptico preferido utiliza un diodo emisor de luz (LED) como fuente de luz con dos o más longitudes de onda. El uso de múltiples longitudes de onda permite la resolución de ecuaciones simultáneas para varios compuestos en la disolución. El compuesto de referencia se elige generalmente de manera que su absorbancia principal se produce a una longitud de onda diferente del producto de reacción producido. Por ejemplo, un compuesto de referencia azul se utilizaría con reacciones que producen un producto de color rojo. El fin del compuesto de referencia es puramente como un indicador de la cantidad de reactivo que se haya agregado. El reactivo se añade a la muestra en la célula de medición y la concentración final del compuesto de referencia se mide a través de su absorbancia. Las concentraciones de otros productos químicos reactivos en la célula después de la adición de reactivo se pueden determinar a continuación con relación a la concentración de compuesto de referencia. Conociendo el volumen celular y la concentración entonces se permite el cálculo del volumen real dispensado, que es muy útil para diversos fines de diagnóstico.

55 Tres casos de dispensación que pueden encontrarse en la realización de un análisis son:

1) Se necesita el componente químico reactivo del reactivo en exceso. En esta situación no se requiere una administración precisa, ya que sólo es necesario para garantizar que se dispense al menos un volumen mínimo para asegurar una concentración suficientemente alta de producto químico reactivo. En este caso, el compuesto de referencia se utiliza para fines de diagnóstico, tales como la confirmación de que el producto químico reactivo se ha agregado realmente y en cantidad suficiente. Esto proporciona una indicación de que la medición es realmente fiable.

2) Titulaciones. En la realización de una titulación, el reactivo se añade para determinar un punto final que se utiliza para calcular la concentración del producto químico diana. El reactivo se añade ya sea en incrementos sucesivos o de forma continua. En el método secuencial se dispensa una parte alícuota, la disolución se mezcla y se hace una medición. El proceso se repite un cierto número de veces para producir puntos medidos mediante los cuales se puede trazar una curva y se puede determinar el punto final. Es necesario conocer con precisión lo que en cada punto de medición son las concentraciones de reactivo químico añadido, y el compuesto de referencia realiza esta función sin tener que depender de volúmenes precisos dispensados. En algunas realizaciones también se puede realizar una titulación a través de la adición continua de reactivo. El transitorio de absorbancia se mide a todas las longitudes de onda. En el punto final indicado por las longitudes de onda de absorción del producto químico diana, la absorción del compuesto de referencia en este mismo punto en el transitorio proporciona una medida de la cantidad de producto químico reactivo que se ha agregado.

3) Reacciones que dependen de la adición de volúmenes específicos de reactivos. En este caso, el compuesto de referencia proporciona diagnósticos y proporciona información sobre el volumen real que se ha añadido. Reacciones en donde el volumen inyectado es crítico, son abordadas por un mecanismo de dosis medida adicional incorporada en el sistema.

Otro aspecto importante de la invención es la reducción de la cantidad de producto químico reactivo necesario y, por lo tanto, reducir los costes de funcionamiento de los consumibles. El consumo de reactivos en uso se reduce a través de:

- La reducción de las dimensiones físicas
- El aumento de las concentraciones de compuestos en el reactivo
- Siempre que sea posible, la combinación de múltiples compuestos en la disolución de reactivo

Las dimensiones del sistema se han reducido en relación con los sistemas más típicos. El volumen de la célula en una realización preferida es del orden de 100 microlitros, mientras que la mayoría de los sistemas convencionales utilizan volúmenes de mililitro. Finalmente, la invención podría reducirse adicionalmente para emplear tecnologías de microfluidos, pero en el sistema actual estas dimensiones han sido elegidas para adaptarse a los procesos de moldeo de plástico robusto fácilmente disponibles y otros componentes fácilmente disponibles. El volumen de reactivo dispensado en una realización preferida es típicamente del orden de un microlitro.

Los expertos en la técnica reconocerán que esta invención proporciona una mejora significativa en la fiabilidad y el coste de análisis en línea. El analizador es fiable y de bajo costo y mejorará el control del uso de productos químicos en sistemas de agua clorada tales como piscinas.

La capacidad de calcular el volumen dispensado es útil en el análisis de diagnóstico del comportamiento del propio analizador. La ausencia de una lectura de la absorbancia de la referencia puede indicar un fallo mecánico, del detector o de la electrónica; un bloqueo de una tubería de fluido o un agotamiento de los reactivos. Una lectura de la absorbancia de referencia puede compararse con lecturas previas para proporcionar una alerta de comportamiento anormal del sistema para permitir que el control de proceso se pare en tiempo real.

La construcción simplificada con una parte móvil reduce el coste del analizador y mejora la fiabilidad. El uso de volúmenes pequeños también reduce los costos de funcionamiento. A una velocidad de muestreo de 1 microlitro cada 15 minutos, 35 ml de reactivo durarán aproximadamente 12 meses.

Los expertos en la técnica también reconocerán que esta invención se puede implementar en realizaciones distintas de las descritas sin apartarse del alcance de esta invención que se define por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un instrumento de análisis químico en línea, que comprende:

- 5 un analizador químico, en el que un mecanismo único introduce una muestra (12), añade reactivo (15) y limpia y lava una célula de medición (1), incorporando el analizador:
una cámara longitudinal (18) que comprende la célula de medición (1) que incorpora una primera lumbrera de entrada para introducir fluido de muestra (12), una segunda lumbrera de entrada para permitir la inyección de reactivo fluido (15) y una lumbrera de salida para permitir la expulsión de mezclas de muestra/reactivo;
- 10 un detector (2) situado en o junto a dicha cámara (18) entre las entradas y dicha salida, y
un pistón (19) movable en dicha cámara (18) que porta una serie de juntas (20, 21, 22), de modo que el movimiento del pistón (19) introduce secuencialmente fluido de muestra (12), inyecta reactivo fluido (15) y expelle mezclas de muestra/reactivo; y
medios para el suministro de reactivo para suministrar un volumen de reactivo (15) a la célula de medición (1), caracterizado por que los medios de suministro de reactivo incluyen:
15 un depósito (14) comprimible de reactivo (15) que está situado dentro de un recipiente rígido (16) y está rodeado por un fluido (13) que sustancialmente llena el espacio entre dicho depósito (14) y la pared interna de dicho recipiente (16);
en donde el pistón está dispuesto de manera que el movimiento del pistón (19) en unión con las juntas (20, 21, 22)
20 genera un diferencial de presión entre dicho fluido circundante (13) y dicho depósito (14) para efectuar un colapso parcial de dicho depósito (14) con el fin de inyectar reactivo (15) en dicha célula de medición (1).
2. Un instrumento según la reivindicación 1, en donde la segunda lumbrera de entrada está asociada con un mecanismo inyector (8) que incluye un restrictor de flujo, una válvula de bola o diafragma.
- 25 3. Un instrumento según la reivindicación 1 ó 2, que comprende un sistema sensor óptico que incluye: un emisor capaz de emitir luz de más de una longitud de onda; y el detector (2), en donde el detector (2) es capaz de responder a la luz de diferentes longitudes de onda.
- 30 4. Un instrumento según la reivindicación 1, 2 ó 3, que comprende un segundo depósito (27) para las mezclas de muestra/reactivo expelidas.
5. Un instrumento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material de la pared del depósito comprimible (14) es sustancialmente impermeable al oxígeno para preservar los reactivos sensibles al oxígeno.
- 35 6. Un instrumento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el pistón (19) se puede situar en una posición de inyección en la que el fluido circundante (13) está expuesto a una tubería (4) presurizada de la cual se toma la muestra (12), con el fin de inyectar reactivo (15) en dicha célula de medición (1).
- 40 7. Un instrumento según la reivindicación 6, en donde el analizador comprende una tubería de fluido (7) entre la cámara (18) y el recipiente rígido (16).
8. Un instrumento según la reivindicación 6 ó 7, en donde el volumen de reactivo (15) inyectado está regulado por el tiempo que ha pasado en la posición de inyección.
- 45 9. Un instrumento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el analizador comprende una tubería de descarga de fluido (28), en donde el pistón (19) se puede situar de manera que el fluido circundante (13) se puede descargar a la tubería de descarga de fluido (28).
- 50 10. Un método de analizar una muestra (12) utilizando un instrumento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo el método el mecanismo único que realiza las funciones de introducir fluido de muestra (12), inyectar reactivo fluido (15) y mezclar muestra/reactivo.
- 55 11. Un método según la reivindicación 10, en el que el reactivo (15) comprende una concentración conocida de un compuesto de referencia, comprendiendo el método, además, medir la concentración del compuesto de referencia en la célula de medición (1) para determinar la cantidad de reactivo (15) añadido a la célula de medición (1).
- 60 12. Un método según la reivindicación 10 u 11, en el que la concentración del compuesto de referencia se mide a través de su absorbancia.

13. Un método según la reivindicación 10, 11 ó 12, en el que la mezcladura de la muestra/reactivo comprende mover el pistón (19) hacia atrás y hacia delante con el fin de mover la muestra/reactivo entre la célula de medición (1) y un segundo depósito (27) para la muestra/reactivo expelida.

5 14. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 10-13, en el que el volumen de reactivo (15) inyectado se regula por el tiempo que el pistón (19) pasa en una posición de inyección.

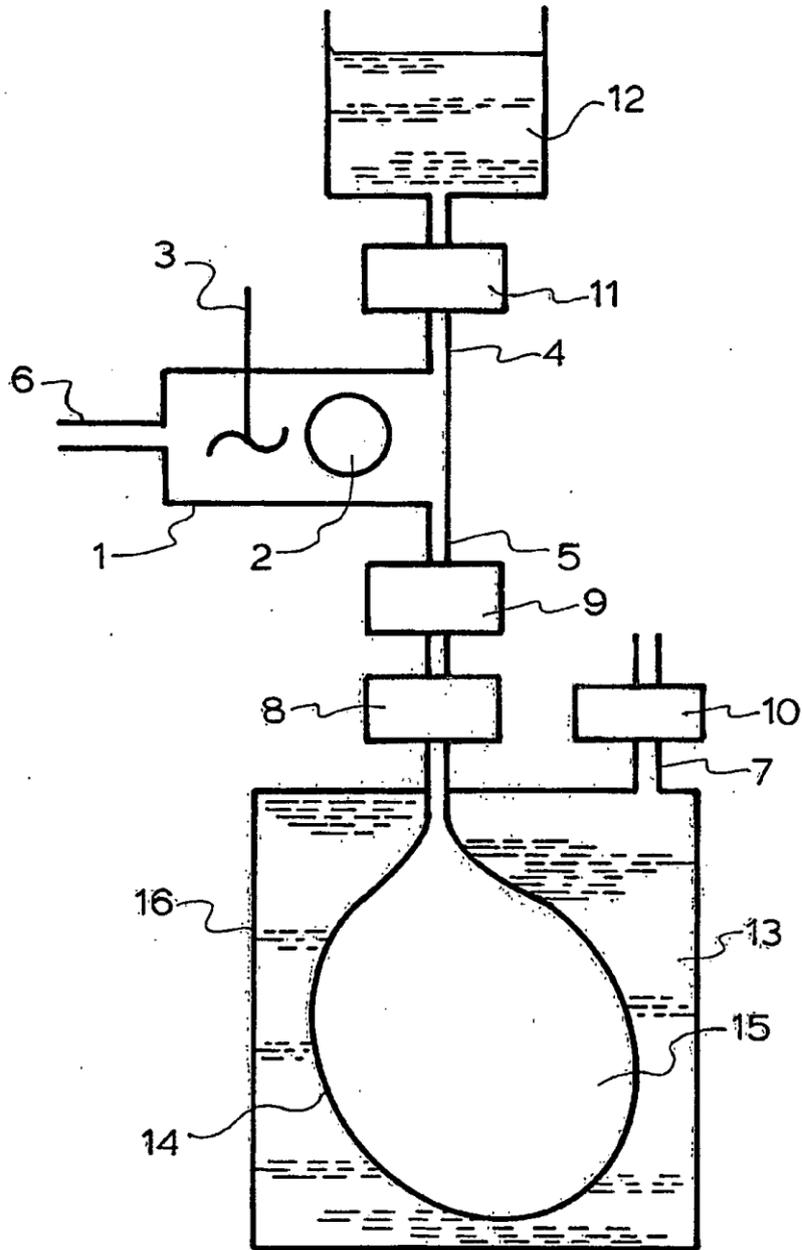


Fig. 1.

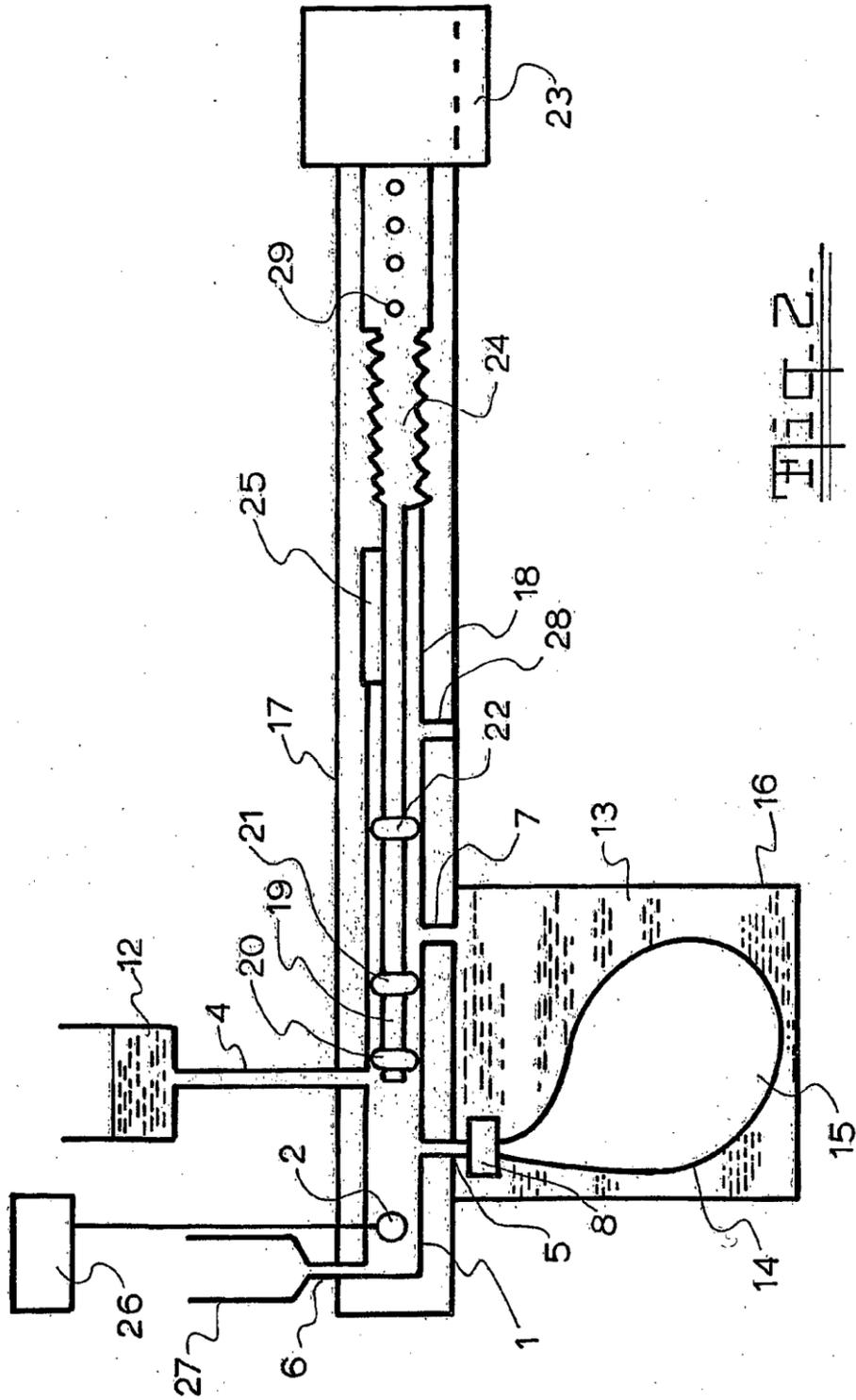


Fig. 2

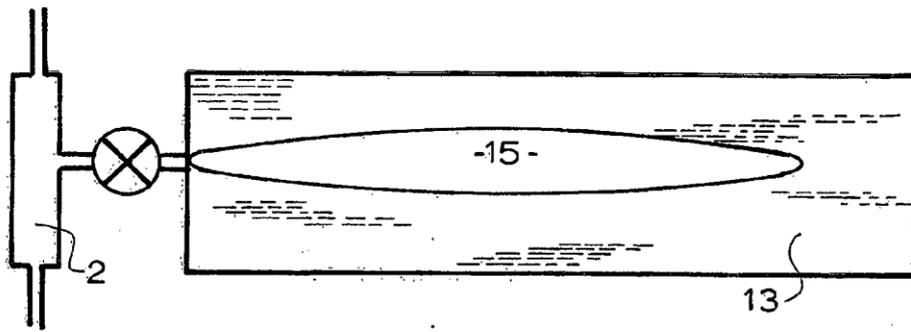


Fig. 3A.

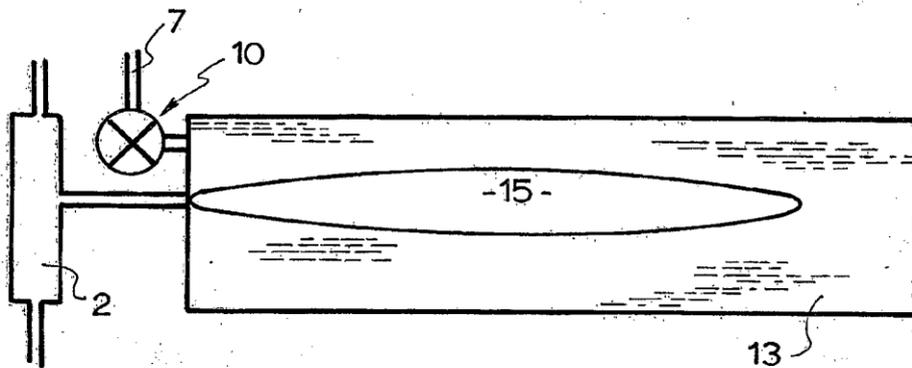


Fig. 3B.

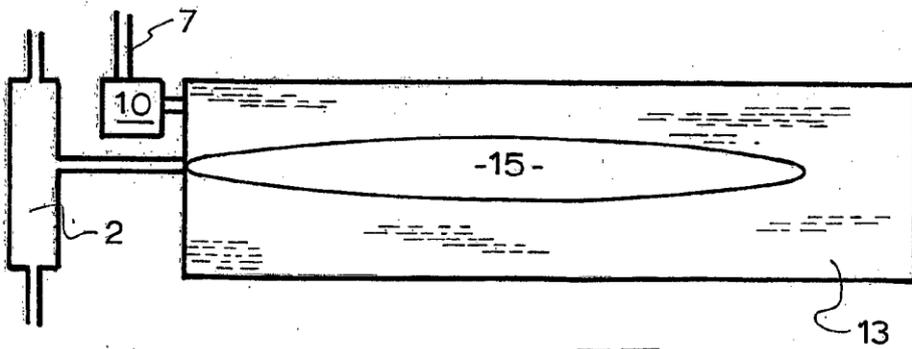


Fig. 3C.

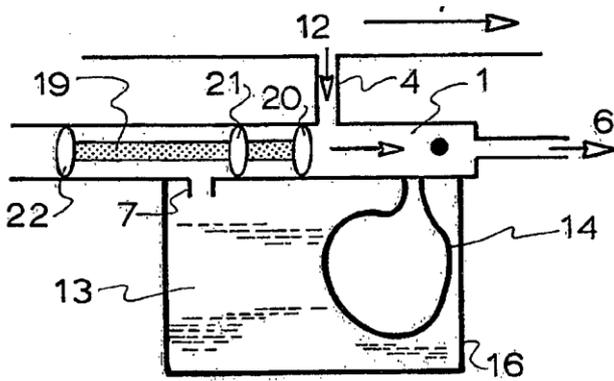


Fig. 4A.

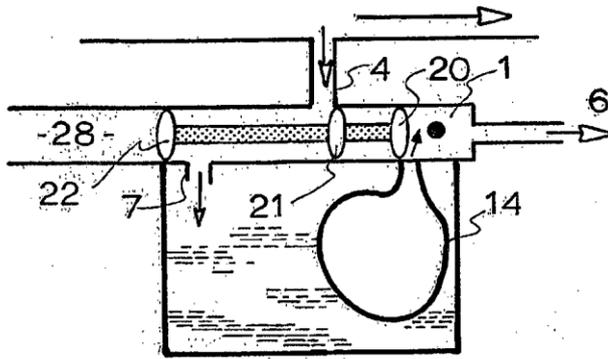


Fig. 4B.

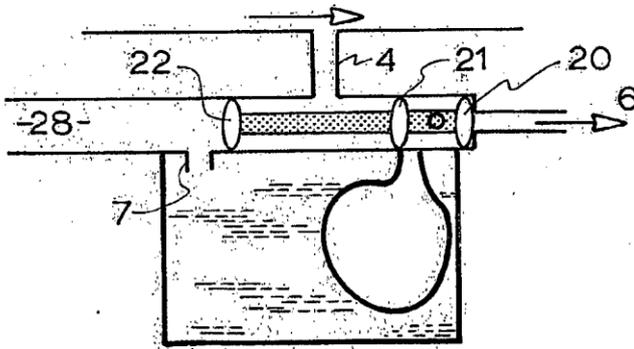


Fig. 4C.

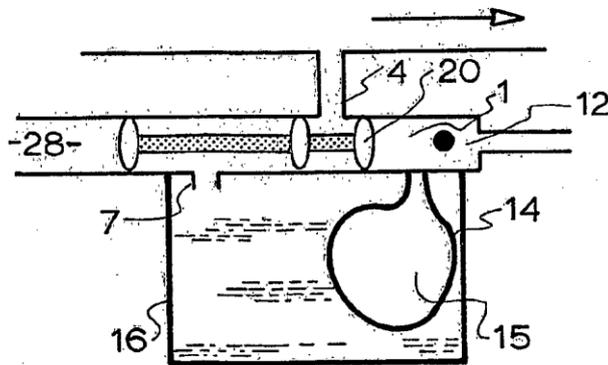


Fig. 4D.

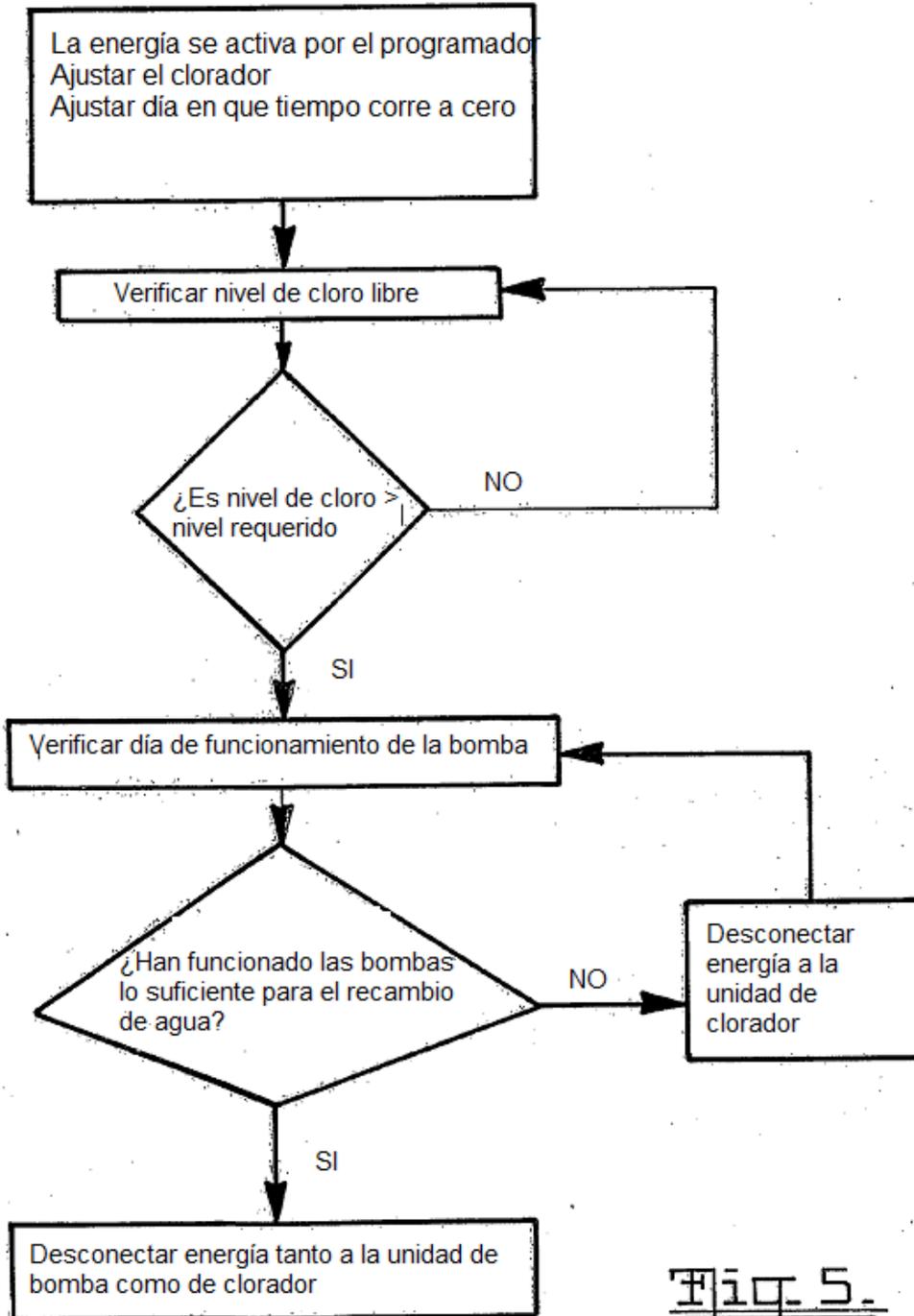


Fig. 5.

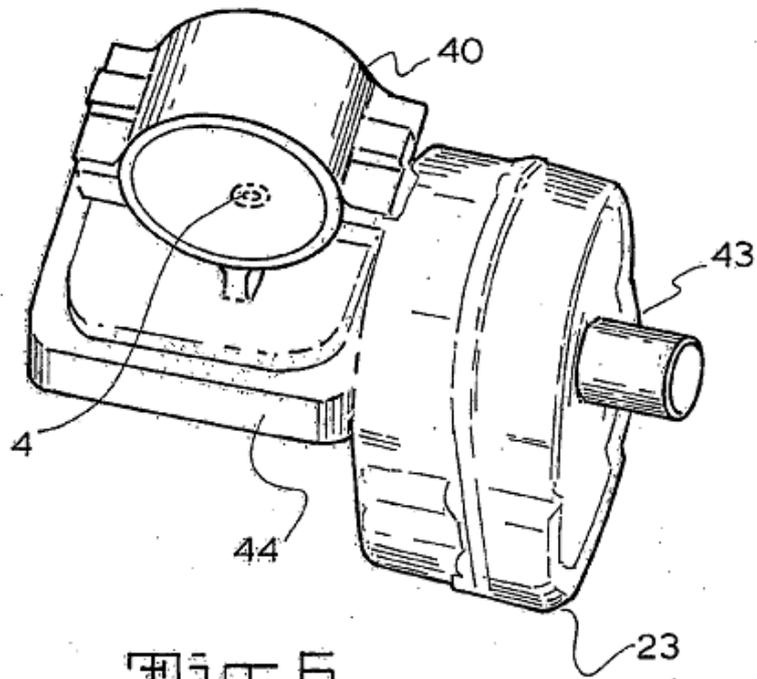


Fig. 6.

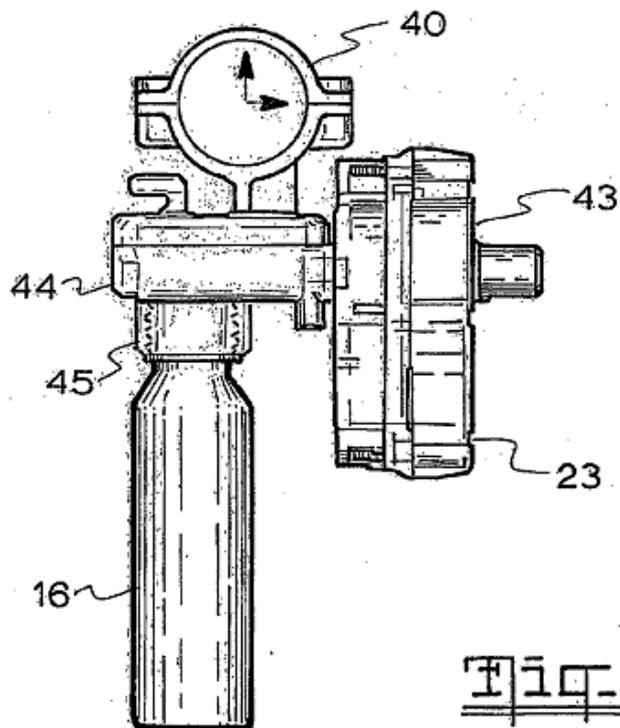


Fig. 7.

