

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 398**

51 Int. Cl.:

G01N 21/64 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)

C02F 1/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2009** **E 09743561 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2015** **EP 2429954**

54 Título: **Instrumento y método para el análisis en línea, a tiempo real para la cuantificación del total de especies de ácidos haloacéticos y de trihalometanos en suministros de agua potable**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.03.2016

73 Titular/es:

EMMERT, GARY LYNN (100.0%)
3530 Beaver Run Drive
Collierville, Tennessee 38017, US

72 Inventor/es:

BROWN, MICHAEL ANDREW;
GEME, GIJA y
SIMONE, PAUL STEVEN

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 564 398 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

Instrumento y método para el análisis en línea, a tiempo real para la cuantificación del total de especies de ácidos haloacéticos y de trihalometanos en suministros de agua potable

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a estudios de muestras de agua potable en analizador por inyección de flujo y muestreo en membranas capilares (CMS-FIA) para medir cuantitativamente e identificar las especies de trihalometanos y contaminantes de ácidos haloacéticos en estas. Con la necesidad de clorar el agua potable para eliminar las bacterias nocivas y otras toxinas potenciales, se generan subproductos de ácido haloacético y trihalometano que pueden dañar a los seres humanos después de su consumo debido a la sospecha de carcinogenicidad. Una manera fiable de medir tales suministros de agua potable para tales trihalometano y/o ácidos haloacéticos en lugares alejados de la fuente y cercanos a los dispensadores es altamente deseable. El método CMS-FIA de la invención se encontró que es casi tan fiable como los métodos de medición de las fuentes para el mismo propósito, pero con la versatilidad de medir tales contaminantes ácidos haloacéticos y trihalometanos en cualquier lugar a lo largo de la línea de suministro de agua potable.

Antecedentes de la Invención

El agua potable se trató, y se trata en gran medida, contra bacterias y otros organismos microscópicos que pueden causar infección en los seres humanos y otros animales después del consumo. Con el fin de desinfectar los suministros de agua, se introdujeron materiales halogenados en estos que demostraron ser más que adecuados para tal propósito. Desafortunadamente, aunque tales compuestos halogenados (de tipos clorados y cloroaminados, principalmente) exhiben una excelente capacidad de desinfección, cuando están presentes en los entornos acuosos a ciertos niveles de pH estos compuestos halogenados pueden generar subproductos que pueden a su vez dar lugar a problemas de salud. La Agencia de los Estados Unidos de Protección Ambiental (EPA) de hecho, actualmente regula cuatro tipos de trihalometanos (THM4) y cinco tipos específicos de ácidos haloacéticos (HAA5) en el agua potable. Estos THM4 son cloroformo, bromoformo, dibromodichlorometano, y bromodichlorometano, y estos HAA5 son el ácido monocloraacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético, y ácido dibromoacético. Eliminar tales compuestos del agua potable al usar compuestos desinfectantes clorados típicos no es posible, al menos no al mismo nivel de fiabilidad como para los agentes desinfectantes (las especies bromadas enumeradas anteriormente pueden presentarse como resultado de ciertos iones y/o ácidos clorados que reaccionan con compuestos bromados presentes en el agua potable antes de la desinfección o ácido hipobromoso). Así, pueden permanecer cantidades residuales en los suministros de agua tratada que pueden requerir que se lleven a cabo otros procesos de eliminación. Por supuesto, si el nivel de contaminación es suficientemente bajo, sería imprudente desde una perspectiva económica iniciar tales pasos de eliminación potencialmente costosos.

La USEPA actualmente estableció un nivel máximo de contaminantes para estos THM4 en el agua potable a 0.080 mg/L y para éstos HAA5 en el agua potable a 0.060 mg/L (otros cuatro ácidos haloacéticos actualmente no se regulan por la USEPA, ácido bromocloroacético, ácido bromodichloroacético, ácido dibromocloroacético, y ácido tribromoacético; incluyendo estos, el grupo total de ácidos haloacéticos se conoce como HAA9). Por tanto es importante analizar de forma fiable y medir la cantidad total de tales contaminantes para determinar si la eliminación es necesaria. La USEPA estableció sus propios métodos de prueba para tal propósito. Cuatro de estos métodos se encuentran actualmente en práctica para medir los niveles de HAA5: USEPA 552 y 552.2, que implican la extracción líquido-líquido de los ácidos haloacéticos de fuentes de agua en metil-*t*-butil éter, seguida por la derivatización con metanol ácido para formar los correspondientes ésteres metílicos de ácidos haloacéticos. El análisis por detección de captura de electrones y cromatografía de gases proporciona mediciones fiables de las cantidades de ácido haloacético presentes en el suministro de agua sujeto. El protocolo de ensayo USEPA 552.1 emplea la extracción sólido líquido por intercambio iónico, la derivatización subsecuente en metil ésteres, y una similar detección por captura de electrones en cromatografía de gases. La otra, la USEPA 552.3, es un derivado de la primera con optimizaciones de los procedimientos de neutralización con metanol ácido para la mejora en la recuperación de las especies de ácidos haloacéticos trihalogenados bromados. Sin embargo, se encontró que estos procesos generales tienen numerosos inconvenientes. Por ejemplo, la temperatura del puerto de inyección puede afectar a la desbromación de ciertas especies de ácidos haloacéticos (particularmente de los tipos tribromados) que pueden conducir a una representación insuficiente de la cantidad de tales contaminantes presentes en la fuente de agua que se analiza. Similarmente, el contenido de agua del extracto de metil-*t*-butil éter podría descarboxilar los ácidos haloacéticos, lo que conduciría nuevamente a un subregistro de las cantidades reales presentes en la muestra de ensayo. Además, el procesamiento involucrado necesario para realizar efectivamente tal análisis hace a un protocolo en línea más bien difícil de implementar, particularmente cuando es necesario el muestreo por hora. Otros métodos de derivatización se siguieron o sugirieron para los análisis por cromatografía de gases de las fuentes de agua potable, que incluyen la utilización de diazometano, metanol ácido, y anilina. Tales mediciones basadas en los reactantes, sin embargo, sufren de problemas de tiempo y laboriosidad como con los dos procedimientos de ensayo USEPA señalados anteriormente. Como tal, implementar y ejecutar el análisis en línea a través de estos protocolos es difícil, costoso y laborioso.

Medir en la fuente (es decir, en la ubicación de la planta de purificación de agua) podría ser eficaz para las lecturas

- promedio de todo el sistema; sin embargo, en los grandes suministros de agua en tales lugares, las posibilidades de un muestreo adecuado a tal efecto podrían ser cuestionables debido a que los contaminantes podrían estar presentes en diversos lugares, en lugar de mezclarse de forma homogénea en el propio suministro de agua que se analiza. Además, la prueba podría no revelar el nivel real de subproductos de desinfección de THM4 y/o HAA5 residuales antes de que el suministro de agua se desembolse a sitios distantes de dispensación (tubos de transferencia, viviendas, escuelas, empresas, etc.). En cualquier caso, hay una regla relativamente nueva en su lugar que requiere que los servicios públicos proporcionen evidencias del cumplimiento de los niveles de trihalometanos y ácidos haloacéticos en múltiples lugares, en lugar de un promedio sencillo de todo el sistema. Así, los procedimientos de derivatización descritos anteriormente con los métodos analíticos de detección de captura de electrones y cromatografía de gases no son adecuados para un esquema de medición uniforme de ácido haloacético/trihalometano. Existe pues un impulso para implementar las pruebas a distancia a través de métodos en línea, en tiempo real, para las mediciones de los niveles de contaminantes de HAA5, y, más importante, de HAA9 en los suministros de agua, además de los niveles de contaminantes de THM4 también.
- Sin embargo tal procedimiento en línea deseable ha sido difícil de lograr, particularmente en lo que respecta a la determinación de no sólo la cantidad total de THM4 y HAA9 en los suministros de agua, sino además de la cantidad de cada especie de los grupos THM4 y HAA9 presentes en la fuente de agua que se analiza. Se intentó con la cromatografía líquida de alta eficacia, utilizando para la detección la espectrometría de masas con ionización por electrospray o la absorbancia a ultravioleta, así como la cromatografía iónica, con detección de conductividad membrana suprimida o detección de absorbancia a ultravioleta. Otros intentos con la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente y la espectrometría de masas con ionización por electrospray acopladas con la cromatografía iónica se probaron para este mismo propósito. El nivel de detección puede ser tan bajo como de 0.5 a menos de 10 µg/L para las especies de HAA9, pero sólo después de las preparaciones de las muestras. La sensibilidad y la selectividad de los métodos de cromatografía iónica y cromatografía líquida de alta eficacia se afectan negativamente sin las preparaciones de muestras engorrosas en el lugar, por lo que se requiere de la intervención del operador durante el análisis. Nuevamente, este problema conduce a serios inconvenientes cuando se intenta la implementación en línea también.
- Otra metodología que demostró ser eficaz es la cromatografía de iones y reacción poscolumna. Esta se muestra prometedora, pero sólo en términos de la cuantificación de las concentraciones de iones bromato en muestras de agua potable a solamente el nivel de µg/L. Esta forma de selectividad dual (separación por columna de cromatografía iónica así como la reacción selectiva con el reactivo post-columna con el analito) ofrece un método de ensayo ventajoso sobre los demás que se indicaron anteriormente, excepto por la presencia de aniones más comunes, específicamente cloruro, en concentraciones mucho más elevadas en el suministro de agua potable muestreado (mg/L en lugar de µg/L). Esta se llevó a cabo después para combinar las capacidades de separación de la cromatografía iónica con la reacción de las especies de ácidos haloacéticos con nicotinamida, seguido por la detección de fluorescencia para medir la concentración individual y total de HAA5 en el agua potable a solamente el nivel de µg/L. El problema con tal protocolo, desafortunadamente, fue que el ácido bromocloroacético interfiere con las cuantificaciones de ácido dicloro y dibromo acético. A pesar de esta limitación problemática, se determinó que la detección de fluorescencia proporciona un protocolo de detección muy mejorado en comparación con las posibilidades de la espectrometría de masas y la ultravioleta. Así, aunque tal método de fluorescencia de detección, acoplado con la reacción poscolumna (nuevamente con el reactivo de nicotinamida) y la cromatografía iónica, exhibió los mejores resultados en términos de un método de ensayo en línea para los niveles de medición de contaminantes del agua potable de HAA5, queda una clara necesidad de mejoras en las identificaciones y mediciones de ácidos haloacéticos y trihalometanos totales en tales muestras de ensayo. Hasta la fecha, sin embargo, no existe un protocolo de ensayo analítico que permita la implementación de un sistema tal en un procedimiento de monitorización en tiempo real en línea, con un grado aceptable de fiabilidad. Un sistema automatizado que ofrezca tal versatilidad y fiabilidad simplemente no parece estar próximo en la técnica pertinente.
- El artículo "Measuring the concentrations of drinking water disinfection by-products using capillary membrane sampling-flow injection analysis", WATER RESEARCH, vol. 39, 22 Agosto 2005 (2005-08-22), páginas 3827-3836 (Figuras. 1-3; sección 2.2.2) describe un instrumento para medir las concentraciones de los subproductos de la desinfección del agua potable a través del análisis por inyección de flujo y muestreo en membranas capilares (FIA). La Figura 1 muestra el analizador por inyección de flujo que se usa en el instrumento para medir los THM4 y HAA5 totales en el agua potable, la Figura 2 muestra el dispositivo de toma de muestras en membrana capilar (CMS) y la Figura 3 detalla una válvula de diez puertos para cambiar entre la corriente de carga de la muestra en el lazo de la muestra y la posterior inyección de los contenidos del lazo de la muestra mediante el lavado con NaOH en un analizador FIA. Cualquiera de las especies de THM4 o HAA5 se selecciona para la carga y la inyección se hace reaccionar con nicotinamida (NCA) que forma un producto fluorescente que se detecta por el detector "D" que se muestra en la Figura 1. En el método para los THM4 totales, el CMS se suministra a la válvula como se muestra en la Figura 3, arriba a la izquierda. En la posición de CARGA (Figura 3, parte inferior izquierda), una corriente portadora que consiste en sólo agua reactivo pasa a través del interior del tubo de la membrana capilar y se envía al Puerto 1 de la válvula electrostáticamente accionada de 10 puertos de manera que los puertos están numerados del 1 al 10 en sentido horario comenzando con el puerto 1 en la parte superior. En la posición INYECTAR (Figura 3, abajo a la derecha), el volumen en el lazo de la muestra fluye del Puerto 8 a RC1 donde se mezcla con la solución de NCA al 30 % a 97 °C y después entra en la celda de flujo del detector fluorescente. Concurrentemente, el agua reactivo (a través de los Puertos 1 y 2) y la muestra se bombean

continuamente a los residuos. Una configuración alternativa se puede usar que mejore la selectividad para los HAA5 totales mediante el suministro de la corriente en el EXTERIOR de la membrana capilar (Figura 3, arriba a la derecha) a la válvula.

5 Ventajas y Resumen de la Invención

En consecuencia, es una ventaja de la presente invención proporcionar un protocolo analítico de agua potable en línea fiable para la determinación de las mediciones totales tanto para los cuatro trihalometanos diferentes como para los nueve ácidos haloacéticos diferentes que están comúnmente presentes como subproductos de la desinfección en tales fuentes de agua. Es una ventaja adicional de la invención proporcionar una fiabilidad similar a la exhibida por las series de métodos de ensayo USEPA 552 descritas anteriormente, pero en cualquier lugar a lo largo de una línea de suministro de agua potable y sin necesidad de intervención del operador.

En consecuencia, la presente invención abarca un método para el análisis de muestras de agua potable tal como se define en la reivindicación 3 anexa.

Esta invención abarca además un instrumento analítico de agua potable tal como se define en la reivindicación 1 anexa.

La válvula de diez puertos permite alternar las inyecciones de diferentes corrientes de agua potable después de la separación de los compuestos volátiles de la corriente de agua potable dentro del dispositivo de muestreo en membrana capilar. Como se señaló anteriormente, dicho método permite la cuantificación de las especies totales de trihalometanos y ácido haloacético en la muestra de agua potable sujeto para determinar los niveles perjudiciales potenciales de tales compuestos cancerígenos sospechosos en esta. El método y todo el instrumental pueden operarse en forma remota sin necesidad de un operario humano, en cualquier lugar a lo largo de una línea de suministro de agua potable.

Tales métodos permiten la implementación de los procedimientos de ensayo automatizados remotos y su instrumentación a lo largo de cualquier lugar de una línea de suministro de agua potable. Como se señaló anteriormente, los enfoques analíticos anteriores sufren de la participación necesaria del operador, de efectos perjudiciales de los reactivos o de la formación simultánea de subproductos que frustran la toma de mediciones fiables para garantizar el cumplimiento de las regulaciones federales. El presente método y todo el instrumental analítico superan estas limitaciones mediante la inclusión de una válvula de diez puertos después de la separación de los trihalometanos volátiles de los ácidos haloacéticos a través del CMS y con un mayor refinamiento de un paso fluorescente, todo acoplado con un proceso de detección remota. La instrumentación no requiere de la participación del operador humano a no ser que se produzca una avería o un fallo en la fuente de energía; para el propósito de prueba, sin embargo, el análisis se puede realizar a intervalos regulares a través del control del procesador del ordenador.

Breve Descripción de las Figuras

La Figura 1 representa una amplia esquemática del analizador CMS-FIA que se utiliza para el procedimiento inventivo en línea de identificación y medición de los THM4 y HAA9 totales.

La Figura 2 representa una vista más cercana del dispositivo de CMS de la Figura 1.

La Figura 3 representa la válvula de diez puertos de la Figura 1 en una vista más cercana.

La Figura 4 representa una posición alternativa diferente de la válvula de diez puertos de la Figura 3.

Descripción Detallada de las Figuras y Modalidades Preferidas de la Invención

Como se muestra en la Figura 1, el sistema global incluye básicamente un analizador por inyección de flujo FIA 10 (aquí un FIA Lab 2000 modificado) con un dispositivo de muestreo en membrana capilar 12 que inicialmente separa los trihalometanos volátiles en una corriente separada de agua (agua reactivo purificada) 15 de la corriente de muestra de agua potable (que retiene los ácidos haloacéticos no volátiles en esta). La muestra inicial de agua potable se suministra a través de una línea 11 que se transporta mediante una bomba 13 (cualquier tipo de bomba se puede utilizar, aunque se prefiere una bomba peristáltica que comúnmente se asocia con el sistema FIA Lab 2000 para este propósito) a cualquier velocidad deseada, aunque preferentemente, para los propósitos de ensayo adecuados, la muestra de agua fluye a una velocidad de 1.0 ml/minuto a través de la bomba 13. El componente de muestreo 12 transporta después las dos corrientes diferentes de subproductos halogenados a una válvula de inyección de muestra de diez puertos electrostáticamente accionada 14 (se describe con más detalle en las Figuras 3 y 4, más abajo) equipada con dos lazos de muestra de inyección de agua (ilustradas como 212 y 214 en las Figuras 3 y 4). Esta válvula 12 se automatiza completamente mediante el uso de un paquete de software (tal como Peak Simple de SRI Instruments Inc.) y un sistema de adquisición de datos del puerto serie de un solo canal 14 (tal como el Modelo 203, también de SRI)(este sistema de adquisición recoge además los datos de los detectores de fluorescencia, tal como el Modelo 420 de Waters Inc.)(cualquier sistema de software de automatización y de adquisición de datos adecuados se puede utilizar para estos propósitos). La válvula 14 permite la inyección alternante de cualquier corriente en una corriente de un portador de NaOH (o solución base comparable) 26 para su entrega en un distribuidor de mezcla 24. Esta corriente de NaOH 26

(preferentemente, aunque no necesariamente de 3 M de concentración) ayuda en la entrega de la corriente de agua de la muestra (de cualquiera de los trihalometanos y ácidos haloacéticos) en el distribuidor de mezcla y en última instancia ayuda a reducir la presencia de otros posibles contaminantes en la corriente de agua de ensayo a través de reacción con estos, así como aumenta la eventual intensidad de los compuestos fluorescentes a detectar. Dentro del distribuidor de mezcla 24 se introduce después una corriente de tiosulfato de sodio 25 (podrían utilizarse preferentemente, aunque no necesariamente una solución acuosa del 0.5 % de este, y agentes de enmascaramiento de cloro alternativos) para ayudar además a reducir las interferencias no deseadas (tales como ácido hipocloroso, ion hipoclorito, etc.) dentro de las dos corrientes de ensayo. Después de mezclar los tres componentes (hidróxido de sodio, tiosulfato de sodio, y la corriente de agua de ensayo) dentro de una bobina de reactor 30 (de cualquier tipo, aunque preferentemente la bobina se fabrica de un material polimérico y tiene un diámetro exterior de aproximadamente 1.6 mm, un diámetro interior de 0.5 mm, y una longitud de aproximadamente 2 metros), la solución resultante se hace reaccionar después con una solución de nicotinamida 28 (preferentemente, aunque no necesariamente, una solución acuosa al 30 % de la esta). Los tres reactantes pueden entregarse para la mezcla con las corrientes de ensayo a través de bombas separadas, una bomba para los tres, o incluso con la misma bomba de las propias muestras de agua. En este esquema, una bomba 22 se utiliza para los tres reactantes. Cualquier velocidad de flujo se puede ajustar para la introducción de tales reactantes, aunque se prefiere que el NaOH se ajuste a una velocidad de flujo de aproximadamente 0.9 mL/minuto, y tanto el tiosulfato de sodio como la nicotinamida a una velocidad de flujo de aproximadamente 0.6 mL/minuto. Esta mezcla de tres reactantes más la corriente de agua se combina dentro de una segunda bobina de reactor 32 (que se equipa preferentemente con bobina tubular abierta de punto de calentamiento de diámetro exterior 1.6 mm, diámetro interno 0.75 mm, y una longitud de 10000 mm aunque la longitud y el tipo de de la bobina de reactor puede variar) que se calienta a una temperatura preferible de alrededor de 97 °C (en realidad, cualquier temperatura será adecuada para este dispositivo, aunque a mayor temperatura más rápido será el resultado). La velocidad de transporte se mantuvo estática y la solución fluorescente resultante se enfrió después para reducir cualquier burbuja que se pudiera formar dentro de la corriente resultante (preferentemente, se utiliza un baño de hielo) dentro de la tercera bobina de reactor 34 y para maximizar la intensidad de fluorescencia en esta. A partir de ahí, la solución resultante se introdujo en el detector de fluorescencia 38. Tal detector 38 analiza después los diferentes compuestos fluorescentes de los THM4 o HAA9 en dependencia de qué flujo actualmente se permite que entre a través de la válvula de diez puertos 14. Con curvas de calibración en su lugar, se realizan después las determinaciones de las cantidades de compuestos de THM4 y HAA9 en la muestra inicial de agua potable. Las muestras se expulsan después fuera del detector 38 en un receptáculo de residuos 40.

En la Figura 2, se muestra el componente de muestreo en membrana capilar 110 en donde los trihalometanos individuales se separan completamente de los ácidos haloacéticos dentro de la corriente de la muestra de agua potable 112. El CMS 110 incluye dos líneas de alimentación, una de ellos un tubo de membrana de silicona más pequeño 111 (de Dow Corning, por ejemplo) que se ajusta dentro de la línea de alimentación más grande 113 que se fabrica de un material inerte (tal como TEFZEL®, de Valco Instruments). El tubo de membrana de silicona 111 es permeable a los trihalometanos volátiles pero no a los ácidos haloacéticos. Como tal, después de la introducción de las muestras de agua potable 112 en él, la separación de estos dos tipos diferentes de contaminantes halogenados se produce fácilmente y casi completamente (si no completamente). El tubo de membrana de silicona 111 incluye una corriente de agua reactivo purificada (o posiblemente soluciones portadoras) en la que se disuelven los trihalometanos después de la permeación a través de la membrana 111. Así, se forman dos corrientes; una con ácidos haloacéticos y la muestra de agua potable restante, y la otra los trihalometanos y el agua reactivo. Después de la separación, las muestras se pasan entonces en las corrientes separadas 114, 116 a la válvula de diez puertos 118 y eventualmente, y todavía separadamente, al analizador por inyección de flujo 120 para su posterior análisis.

En la Figura 3, la válvula de diez puertos (12 de la Figura 1) se muestra en mayor detalle y en relación con la introducción de las corrientes de THM4 y HAA9 separadas en un portador de hidróxido de sodio para su posterior entrega al distribuidor de mezcla (24 de la Figura 1). Esta válvula 210 incluye, como su nombre indica, 10 puertos individuales 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, y 230. Estos puertos del 221 al 230 se configuran para alternar los puertos de entrega objetivos mediante la utilización de un disco no ilustrado. Tal disco puede permitir el transporte de un puerto a otro o cortar el suministro y permitir el movimiento desde y/o hacia otro puerto en su lugar. Así, en las Figuras 3 y 4, el primer puerto 221 siempre entrega un flujo portador de NaOH a través de una primera línea 231 a la válvula 210 y el sexto puerto 226 siempre entrega el portador de NaOH en un distribuidor de mezcla (24 en la Figura 1) a través de una última línea 243. La corriente portadora de NaOH entregará con ella al sexto puerto 226 y la última línea 243 ya sea una muestra de agua que contiene trihalometanos o de agua que contiene ácido haloacético, dependiendo de la posición en la que la válvula 210 se configura mediante un accionador (no se ilustra). En la Figura 3, el segundo puerto 222 recibe la corriente de NaOH desde el primer puerto 221 a través de una segunda línea 232 y suministra la corriente portadora de NaOH a través de una línea lazo de HAA9 233 a un quinto puerto 225 y a dicho sexto puerto 226 a través de una cuarta línea interna 234 y, después a dicha última línea 243 (y más a continuación al distribuidor de mezcla 24 de la Figura 1). En esta configuración, la corriente de agua que contiene trihalometanos se introduce dentro de la válvula 210 a través del octavo puerto 228 a través de la línea de inyección de THM4 235, y se entrega a través de la válvula 210 a través del séptimo puerto 227 a través de una sexta línea 236, que entrega la misma corriente a través del décimo puerto 230 a través de una línea lazo de la muestra de THM4 237 que, a su vez, suministra la corriente a un noveno puerto 229 a través de una octava línea 238, y, finalmente, a un recipiente de residuos (no se ilustra) a través de una novena línea 239. Simultáneamente, la corriente de agua que contiene ácido haloacético se introduce en la válvula 210 a través de una línea de inyección de HAA9 240 en un cuarto puerto 224, que entrega la corriente al tercer puerto

223 a través de una undécima línea 241, y después a un recipiente de residuos (no se ilustra) a través de una duodécima línea 242. Durante esta configuración específica de la válvula 210, la corriente de agua que contiene trihalometano fluye continuamente a través de la línea lazo de THM4 237 hasta que la válvula 210 se alterna a la posición de la Figura 4, mientras que la corriente de agua que contiene ácido haloacético sólo se entrega básicamente a los residuos. Después de la reconfiguración de la disposición a través del accionador no ilustrado antes mencionado, la entrega de corrientes de agua básicamente se invierte. En ese momento, la disposición de la Figura 4 está en su lugar. Toda el agua que contiene trihalometano que se queda en la línea lazo de THM4 237 en el momento en que el accionador reconfigura la válvula 210 se lleva después por la corriente de NaOH al distribuidor de mezcla (24 de la Figura 1) y para el análisis objetivo. En ese instante, la corriente de THM4 se entrega a un recipiente de residuos (no se ilustra) y la corriente de HAA9 fluye continuamente a través de la válvula 210 a través de la línea lazo de HAA9 233. Después de reconfigurar nuevamente, la corriente de HAA9 dentro de la línea lazo 233 se entregará con la corriente portadora de NaOH al distribuidor de mezcla (24 de la Figura 1). Esto continuará en la alternancia de disposición, siempre y cuando se desee con cinco líneas diferentes 244, 245, 246, 247, 248 redirigiendo el flujo de la corriente, ya sea la corriente de HAA9 o la corriente de THM4 en una manera opuesta a la configuración anterior. La válvula 210 puede fabricarse de cualquier tipo de material, al igual que los puertos 221-230, y las líneas 231-243, aunque los materiales poliméricos (tales como poliestireno y policarbonato, preferentemente) se pueden utilizar con tal propósito. Las líneas 231-243 en realidad pueden ser de cualquier longitud, con aproximadamente 30 cm de preferencia, particularmente con las líneas lazo 233, 237.

De esta manera, los compuestos THM4 y compuestos HAA5 (o HAA9) se separan unos de otros a través del CMS, después se hacen reaccionar, florecer, y se miden a través de FIA, alternativamente (la válvula de diez puertos permite la separación y el análisis de las clases de THM4 y HAA9 de esta manera). Tal sistema se puede implementar en cualquier lugar y, a través de la automatización, no requiere la entrada o control continuos del operador. Las bombas peristálticas se controlan a través de softwares computarizados o de otro tipo de automatización, lo que permite de esta manera, nuevamente, su utilización remota. Además, todo el sistema puede configurarse para la comunicación inalámbrica desde una ubicación remota a una ubicación central para la revisión de los resultados analíticos. El principal problema en términos de selectividad apropiada de un sistema de este tipo para tal propósito es la fiabilidad de este en tales lugares remotos. Con el fin de determinar la viabilidad de tal método analítico, fue necesario primero comparar los resultados de este con los métodos estándar de la USEPA.

Dos métodos específicos se siguen por los servicios de agua para las mediciones de cumplimiento, aunque a partir de la propia fuente de agua. En términos de tales mediciones de fuente, sin embargo, estas normas (protocolos de ensayo USEPA 502.2 y 552.3) han sido las más fiables. Se llevaron a cabo comparaciones de las muestras de agua potable para mediciones similares a través de estas pruebas estándares de cumplimiento y de las del método de la invención inmediato. Si las mediciones eran en realidad similares en cantidades, identificaciones, y desviaciones estándares, se asumiría correctamente que el nuevo método sería significativamente fiable al grado requerido según las regulaciones federales.

Los métodos USEPA 502.2 miden los THM4 individuales y totales, así como otros subproductos volátiles. Este método utiliza una cromatografía de gases TRACOR® 540 con detectores Hall/PID, un concentrador de muestras Tractor LSC-2, y un automuestreador TEKMAR® 2050. Las preparaciones, colecciones y análisis de muestras se realizaron conforme con lo descrito dentro de esta metodología específica, excepto que se aumentó la temperatura del horno de la GC para acortar el tiempo de análisis necesario para las identificaciones y mediciones adecuadas de los THM4. Las MDLs para los compuestos de THM4 fueron de 0.4 g/L para el bromoformo y el cloroformo, 0.6 mg/L de bromodichlorometano y dibromochlorometano; las recuperaciones media por ciento para estas especies fueron 96.7 %, 101 %, 98.6 % y 98.6 %, respectivamente. Las desviaciones estándares relativas para este método de igual manera fueron de 4.9 %, 4.6 %, 6.5 % y 6.4 %, respectivamente.

El método USEPA 552.3 mide las concentraciones de HAA9 en el agua potable solamente. Como se señaló anteriormente, la extracción líquido-líquido se llevó a cabo en metil-*t*-butil éter, seguida por la derivatización de los compuestos resultantes con metanol ácido en metil ésteres de los compuestos de HAA9. Estos compuestos se analizaron después por medio de GC-ECD en donde la GC era una VARIAN® 3380 equipada con un detector ECD Ni-63. Los valores de MDL para los compuestos de HAA9 fueron, respectivamente para el ácido monochloroacético (MCAA), ácido dichloroacético (DCAA), ácido trichloroacético (TCAA), ácido monobromoacético (MBAA), ácido dibromoacético (DBAA), ácido bromochloroacético (BCAA), ácido bromodichloroacético (BDCAA), ácido dibromochloroacético (DBCAA), y ácido tribromoacético (TBAA), fueron (en µg/L) 0.3, 0.2, 0.2, 0.1, 0.4, 0.2, 0.3, 0.4, y 0.5. Los recobrados medios fueron, respectivamente, (en porcentajes) 119, 117, 64.5, 161, 89.5, 76.9, 101, 93.1 y 94.1. Además, los valores de desviación estándar relativos fueron, de nuevo, respectivamente, (en porcentajes) 2.1, 1.0, 2.3, 0.6, 3.5, 3.5, 2.9, 3.5 y 4.6.

Así, como se señaló anteriormente, fue importante que el sistema ideado mostrara resultados similares para estas mediciones. Sin embargo, se requería inicialmente la optimización de las capacidades de separación y recolección de sólo los compuestos para los que la medición e identificación eran necesarias. La intensidad de fluorescencia necesitaba mejorarse hasta el nivel en que la detección permitiría mediciones efectivas. La corriente portadora de hidróxido de sodio fue de gran criticidad en el aumento de esta intensidad. El NaOH 3 M que se prefirió se determinó así para satisfacer este requisito. Además, la presencia potencial de ciertos otros compuestos desinfectantes

- halogenados (más notablemente el ácido hipocloroso, iones hipoclorito, y cloraminas) podría ser problemática debido a que tales especies pueden interferir con la detección de los otros tipos de compuestos dentro de la FIA. Como tal, era importante proporcionar un dispositivo de muestreo en membrana capilar que excluya selectivamente cualquiera de tales especies. Se previno la permeación de dichas especies, o al menos se redujo al nivel que cualquiera de tales especies que atraviesan la membrana sujeto no interferirían con las mediciones de THM4. En cuanto a los compuestos de HAA9, estas otras especies interferirían con esas mediciones, generalmente, a cualquier concentración, aparentemente. Como tal, fue importante seleccionar un reactivo de enmascaramiento que concerniera a tales especies interferentes. Así, se requería tiosulfato de sodio (o un agente de decoloración equivalente) para introducirse en el sistema general para rebajar cualquier interferencia que estas especies podrían crear potencialmente en términos de las mediciones de compuestos de HAA9 dentro del instrumental analítico general. A una concentración acuosa de tiosulfato sódico del 0.5 %, y a un pH de 4.5, no habría ninguna detección de ácido hipocloroso, hipoclorito, o mono o dicloroaminas a concentraciones normalmente detectadas en muestras de agua potable (de aproximadamente 1 a 5 mg/L).
- Así, después de que dicha optimización se puso en marcha, las muestras de agua potable se analizaron de acuerdo con el dispositivo descrito *supra*. Las muestras estándares iniciales de THM4 y HAA5 se inyectaron en él (concentraciones de 100 µg/L) seguido de varias muestras de agua (reactivo) desionizada para limpiar el sistema (esta muestra blanco de agua reactivo se puso a prueba durante 3 horas, cada 45 minutos en este, para determinar si había algún problema de efecto residual después de que tales intervalos de tiempo habían pasado entre las pruebas. Se encontró que después de una hora la cantidad de THM4 y/o HAA5 residual que queda dentro del sistema general fue de *minimis* y que no afectaría cualquier resultado de ensayo adicional. Así, al menos desde este punto de vista, los análisis de intervalos uniformes por hora, serían posible.
- Estándares iniciales de diferentes concentraciones se prepararon después de los compuestos de THM4 y HAA5 para generar curvas de calibración de estos. Como es habitual, la altura del pico del gradiente FIA de los THM4 totales y los HAA5 totales se representará gráficamente como una función de la concentración. En términos de estos estudios de calibración iniciales, las MDLs de cada compuesto fueron muy prometedoras en comparación con las de los Métodos de Ensayo USEPA 502.2 y 552.3, llevadas a cabo y descritas anteriormente la MDL para los THM4 fue de 2.5 µg/L, el recobrado medio fue del 108 %, y el valor de la desviación estándar fue de 4.0 %; para los HAA5, la MDL fue de 3.3 µg/L, el recobrado medio fue del 102 %, y el valor de la desviación estándar relativa fue del 3.5 %. Las curvas de calibración proporcionan así una vara de medir aceptable con la cual trazar las concentraciones de los valores de muestras de agua potable presentes para los compuestos de THM4 y HAA5.
- Dentro de ambos sistemas de agua tratada cloraminadas y cloradas, las muestras se extrajeron y se probaron en el instrumento de la invención del método de ensayo 502.2, y el método de ensayo 552.3. Para las muestras de agua clorada, la prueba se realizó durante un período de 131 horas; para las cloraminadas, durante un período de tiempo de 71 horas. Las concentraciones de THM4 y HAA9 se controlaron a una velocidad de 1 muestra por hora (con cada 12^{ava} hora excluida para ejecutar un control estándar) a través del instrumento de la invención para cada método USEPA, para los dos primeros días del muestreo, las mediciones se tomaron cada hora, seguido de una muestra cada dos horas a partir de entonces. De 79 comparaciones que se realizaron, las concentraciones medias resultantes y las mediciones de desviación estándar fueron, respectivamente, en las muestras de agua cloradas, para el 502.2, 1.9 y 0.7 µg/L (con un intervalo de concentración de 0.7 a 4.1 µg/L), y, para el sistema de la invención, 2.1 y 0.9 µg/L (con un intervalo de concentración de 0.2 a 5.3 µg/L). Asumiendo que el método de ensayo 502.2 proporcionó el "valor verdadero" del nivel de contaminantes (aquí THM4), un sesgo se calculó como una comparación con los propios resultados del 502.2, siendo el resultado inventivo menos cada resultado del método de ensayo 502.2 individual. El sesgo promedio fue de 0.2 µg/L, con un valor de desviación estándar de 1.1 µg/L, y un intervalo de sesgo de -2.3 a 3.1 µg/L. Para las muestras de agua cloraminada, el número de análisis para el 502.2 y la invención fue para ambos 52, las concentraciones promedio fueron de 53.5 y 48.2 µg/L, respectivamente, los intervalos de desviación estándar fueron de 4.1 y 3.4 µg/L, respectivamente, con el intervalo de concentración para el 502.2 de 45.6 a 62.0 µg/L, y el intervalo de concentración para la invención de 41.8 a 56.1 µg/L. Como anteriormente, el sesgo medio se calculó y se determinó que era de -5.3 µg/L, con una desviación estándar de 3.7 µg/L, y un rango de sesgo de -11.4 a 4.2 µg/L. Aunque se determinó un mayor intervalo de sesgo, los resultados fueron aún bastante similares como para las muestras de agua cloradas, que eran muy similares en las mediciones.
- Los niveles de HAA9 se midieron después y se analizaron en comparación con el método de ensayo 552.3. Las mismas longitudes de tiempo se siguieron como anteriormente, como fue el chequeo de control cada 12^{ava}. Para las muestras de agua clorada, se realizaron 83 comparaciones entre la invención y el método de ensayo 552.3, con, para el 552.3, una concentración media de 3.0 µg/L (en comparación con 2.3 µg/L para la invención), y una concentración de desviación estándar de 0.8 (en comparación con el valor de la invención de 1.2 µg/L), en un intervalo de concentración de 1.9 a 7.6 µg/L (en comparación con el intervalo de la invención de 0.6 a 6.3 µg/L.). Como anteriormente, el sesgo promedio se calculó; este se encontró que era -0.7 µg/L, con una desviación estándar de 1.4, y un intervalo de sesgo de -6.0 a 3.3 µg/L. Estos fueron excelentes resultados. Para las muestras de agua cloraminadas, se realizaron 44 comparaciones con, para el 552.3, una concentración media de 77.1 µg/L, y una desviación estándar de concentración de 3.7 µg/L (en un intervalo de concentración de 68.6 a 83.2 µg/L). El instrumento CMS-FIA de la invención genera una concentración media de 50.9 µg/L a una desviación estándar de 2.9 µg/L y un intervalo de concentración de 44.2 a 54.6 µg/L. El sesgo

promedio fue de -26.2 µg/L, con una desviación estándar de 3.9 µg/L y un intervalo de sesgo de -33,5 a -15,1 µg/L. Tales resultados fueron bastante dispares.

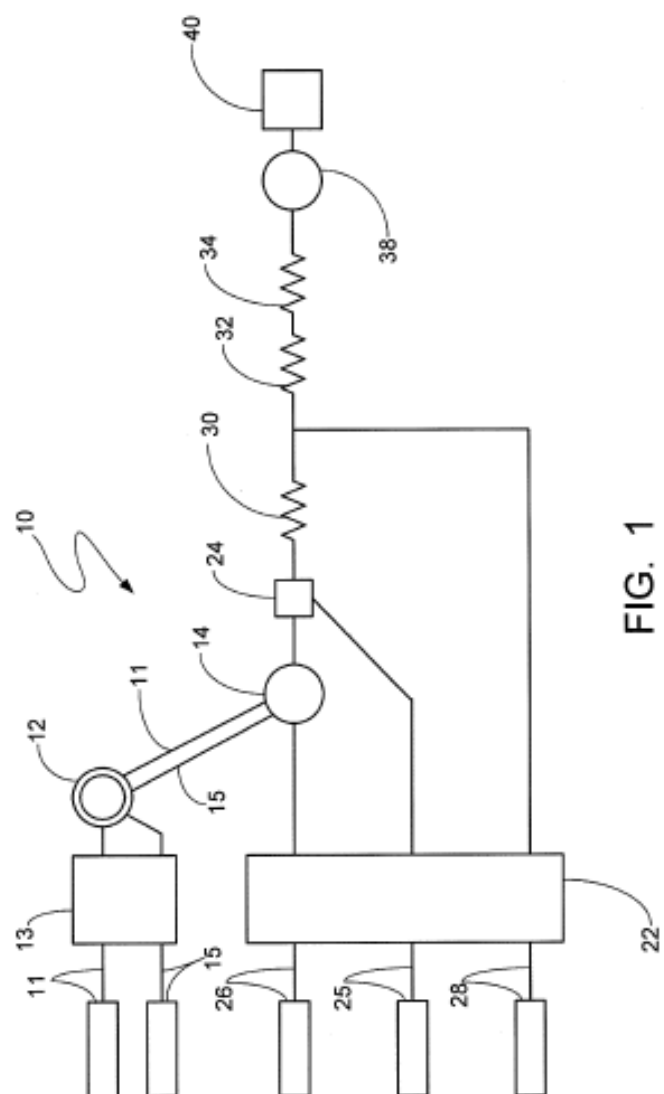
5 Las mediciones de THM4, anteriormente, mostraron así, con un sesgo ligeramente positivo en promedio, que el método de la invención informó concentraciones más altas que el método USEPA 502.2. Considerando la posibilidad de que otros compuestos halogenados permeen la membrana del dispositivo de muestreo en membrana capilar, estos resultados no estarían fuera de la cuestión. Además, los resultados de sesgo negativos más grandes para las comparaciones del método de ensayo 552.3 se esperaban debido a que este protocolo de ensayo USEPA requiere el almacenamiento de muestras de agua después de la adición de cristales de cloruro de amonio a ellas. Después de un
10 tiempo, estos cristales indudablemente reaccionarían con otros tipos de compuestos halogenados en la muestra de agua para generar grandes concentraciones de compuestos HAA9 en esta. Como tal, los niveles de sesgo negativos resultantes es más probable que muestren que el sistema en línea (de tiempo real en efecto) del método analítico de la invención CMS-FIA proporciona un procedimiento de medición más fiable que, o, al menos, un método comparable a, los estándares federales de cumplimiento de normas.

15 Los ejemplos precedentes se exponen para ilustrar los principios de la invención, y modalidades específicas de operación de la invención. Los ejemplos no se pretenden que limiten el alcance del método. Modalidades y ventajas adicionales dentro del alcance de la invención reivindicada resultarán evidentes para un experto en la técnica.

20

Reivindicaciones

1. Un instrumento analítico de agua potable que comprende un dispositivo de muestreo en membrana capilar (12,110), una válvula de diez puertos (14,118), un distribuidor de mezcla (24) y un detector de fluorescencia (38), en donde el dispositivo de muestreo en membrana capilar (12,110) incluye dos corrientes separadas (114,116) que conduce de la misma y se une directamente a los respectivos puertos separados de la válvula de diez puertos (14,118), dicha válvula de diez puertos (14,118) se une al distribuidor de mezcla (24), que se une al detector de fluorescencia (38), en donde dicha válvula de diez puertos (14,118) permite la entrega de ambos dichos dos flujos separados (114,116) a dicho detector de fluorescencia (38), pero sólo una corriente a la vez.
2. Un instrumento según la reivindicación 1, en donde dicho dispositivo de muestreo en membrana capilar (12,110) comprende un tubo de membrana interior (111) rodeado por un tubo exterior concéntrico inerte (112), una corriente (114) que se recolecta del tubo de membrana interior (111) y la otra corriente (116) que se recolecta de una corona circular entre el tubo de membrana interior (111) y el tubo exterior (112).
3. Un método para el análisis de muestras de agua potable, que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar al menos un flujo (112) de agua potable que ha sido desinfectada con materiales clorados o cloraminados;
 - b) transportar dicho al menos un flujo (112) de agua potable a través de un dispositivo de muestreo en membrana capilar (12,110) de tal manera que todos los compuestos de trihalometanos volátiles presentes dentro de dicha corriente de agua potable (112) se separa de dicha corriente (112) en dicho dispositivo de muestreo en membrana capilar en una corriente (111) de agua reactivo, y en donde cualquiera de los compuestos de ácidos haloacéticos permanecen dentro de dicho al menos un flujo (112) de agua potable;
 - c) transportar tanto dicha corriente de agua de grado reactivo (111,114) que contiene trihalometanos y dicha corriente de agua potable que contiene ácido haloacético (112,116) directamente a los respectivos puertos separados de una válvula de diez puertos (14,118), en donde dicha válvula (14,118) se configura para inyectar solamente una cualquiera de tanto dicha corriente que contiene trihalometanos (111) o dicha corriente que contiene ácido haloacético (112) a un distribuidor de mezcla (24) a la vez, en donde cuando una de dichas corrientes se inyecta en dicho distribuidor de mezcla (24), la otra corriente se carga en un lazo de la muestra (233,237), y en donde dicha válvula (14,118) alterna de las posiciones de inyección a la de carga para ambas corrientes por acción de un accionador;
 - d) mezclar cualquiera de dichas corrientes (111,112) con un compuesto fluorescente dentro de dicho distribuidor de mezcla (24) para formar una corriente fluorescente en este; y
 - e) transportar la corriente de fluorescencia a un detector de fluorescencia (38) para determinar la cantidad de cada compuesto en cada corriente (111,112) a través de la detección de fluorescencia.



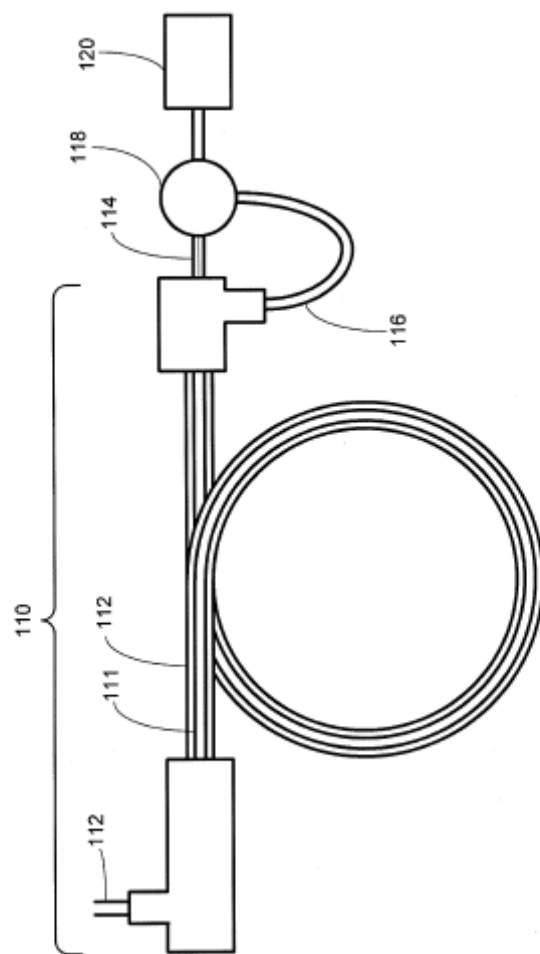


FIG. 2

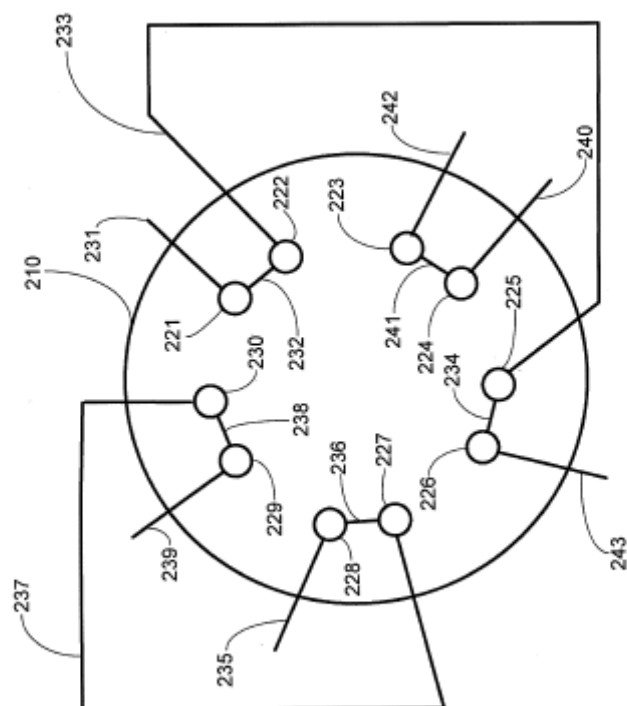


FIG. 3

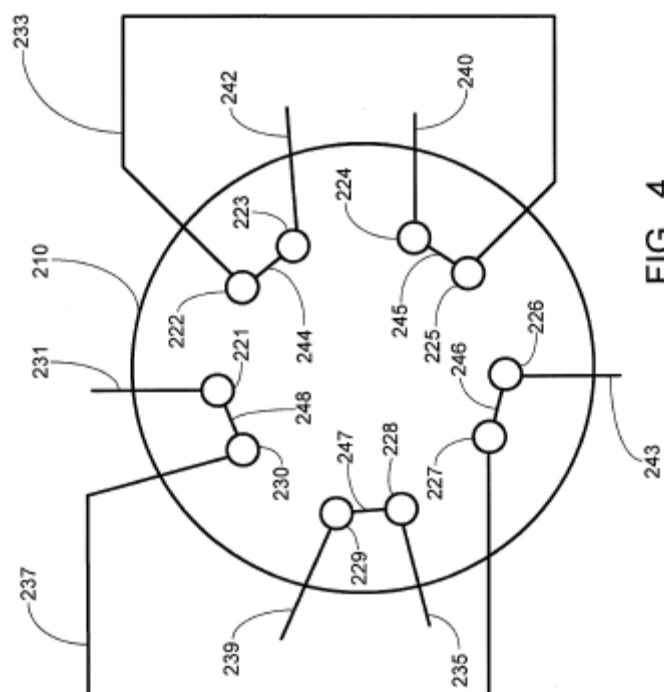


FIG. 4