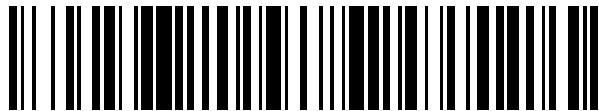


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 113**

21 Número de solicitud: 201530914

51 Int. Cl.:

G01N 27/26 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

26.06.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.12.2016

Fecha de concesión:

02.10.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

09.10.2017

73 Titular/es:

**ADASA SISTEMAS, S.A.U. (100.0%)
C/ José Agustín Goytisolo, 30-32
08908 L'Hospitalet de Llobregat (Barcelona) ES**

72 Inventor/es:

**BATLLE RIBAS, Montserrat;
CROS HERRERO, Jordi;
GÓMEZ GUTIÉRREZ, Raquel y
NOVELLA FLORE, Oliver**

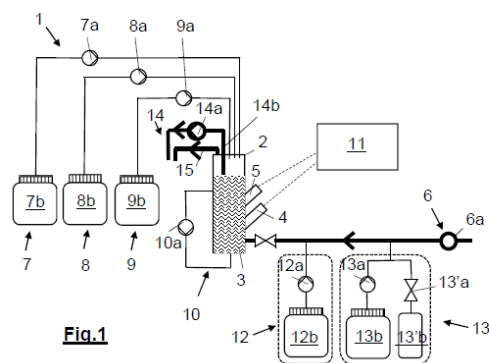
74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

54 Título: **Método y equipo para la medida de amonio basado en detección electroquímica para aplicaciones de control de calidad de aguas**

57 Resumen:

Método y equipo para la medida de amonio basado en detección electroquímica para aplicaciones de control de calidad de aguas, comprendiendo el método incorporar y enrasar una muestra de agua en una cubeta de medición provista de unos medios para medir la concentración de amonio; y, mientras se agita la muestra y verificar que su pH es inferior a 2,5, registrar un potencial inicial (P0) de concentración de amoníaco e incorporar un volumen de una solución básica a la muestra de agua. Tras verificar que el pH es superior a 10, registrar un primer potencial (P1); incorporar un primer volumen de una solución patrón; registrar un segundo potencial (P2); incorporar un segundo volumen de solución patrón; registrar un tercer potencial (P3) y calcular el valor teórico de la medida de amonio en la muestra de agua a partir de los potenciales inicial, primer, segundo y tercero mediante adición estándar.



ES 2 595 113 B1

DESCRIPCION

**Método y equipo para la medida de amonio basado
en detección electroquímica para aplicaciones de control de calidad de aguas**

5

Sector técnico de la invención

La presente invención se refiere a un método para efectuar la medición de la concentración de amonio total en medio líquido, de forma automática y autónoma, y a un dispositivo para la realización de dicho método, que puede utilizarse para medir la concentración de amonio total en aguas de diferente origen y en especial en aquellas que contengan un elevado número de partículas en suspensión (turbidez) como son las aguas residuales antes de su tratamiento.

10

Antecedentes de la invención

15

La determinación del amonio total en medio líquido presenta un marcado interés en diversos campos, de entre los que cabe destacar el del análisis de aguas. La presencia de amonio total en aguas naturales es debida a las excreciones de la fauna fluvial o como producto de descomposición. En su ciclo natural es incorporado por las plantas como fuente de nitrógeno.

20

La presencia de amonio en concentraciones elevadas sin embargo es debida a contaminación externa que puede tener diferentes orígenes. El principal origen de dicha contaminación es el debido a residuos fecales procedentes de aguas residuales urbanas o ganaderas. Asimismo puede proceder del lavado de suelos fertilizados, o bien de determinados procesos industriales.

25

Su control en aguas superficiales es de suma importancia puesto que pequeños cambios en el medio pueden potenciar su efecto tóxico sobre la fauna acuática generando severos problemas ambientales. Es fundamental poder detectar su presencia en el medio.

30

Otro factor adverso aunque indirecto del amonio en el medio es relativo a su efecto como potencial elemento de eutrofización. Su presencia induce a un crecimiento excesivo de la biomasa generando serios problemas de calidad del agua y que en caso de posterior potabilización incrementa los costes de tratamiento.

35

En el proceso de potabilización del agua la medida de la presencia de amonio es fundamental puesto que determinará el consumo de reactivos a utilizar.

5 La medición de la concentración de amonio total se justifica, pues, tanto por el origen del mismo, que indica la presencia de contaminación, como por el uso del agua, que puede obligar a un tratamiento específico o a limitaciones, lo que ha motivado la aprobación de la normativa vigente a nivel de la Unión Europea y que fija los límites de este parámetro en las directivas correspondientes.

10 Por todo lo dicho, se han puesto en funcionamiento, tanto en laboratorio como a nivel industrial, diversos métodos de medición de amonio por métodos clásicos de análisis estequiométrico en equipos de análisis automáticos y en equipos de valoración.

15 Un grupo de los equipos de análisis automático desarrollados se fundamenta en técnicas colorimétricas, basadas en la detección del color generado por la muestra después de que el amonio reaccione con reactivos específicos. Este principio de análisis precisa de una filtración que elimine de la muestra analizada las partículas que en el análisis puedan producir refracciones de rayos luminosos, lo que no siempre es posible en las muestras problema. Este hecho hace que la utilización del método sufra alguna limitación en los análisis corrientes.

20 Otro grupo de los equipos de análisis automático se fundamenta en técnicas basadas en electrodos selectivos, elementos sensibles a determinados iones, que en este caso lo son al ion amonio o amoníaco gas y que, en contacto con una solución que los contenga, generan un potencial proporcional a la concentración, detectable y medible por métodos
25 potenciométricos.

Se conoce también el método para la medida de amonio descrito en el documento de patente EP0670491 en el que se hace pasar a través de una membrana semipermeable amoníaco gas que se genera a partir de una mezcla de disolución de hidróxido sódico y de una muestra
30 de líquido que contiene amonio. Una vez el amoníaco gas ha atravesado la membrana se recupera de nuevo en forma de ion amonio el cual es medido por un electrodo selectivo a éste, que genera un potencial proporcional a la concentración de iones amonio presentes, comparándose dicho potencial con el que se obtiene de un electrodo de referencia.

35 Es por tanto un objetivo de la presente invención dar a conocer una alternativa a los métodos

y equipos para la medida de amonio conocidos y que pueda funcionar en aguas residuales con una turbidez elevada, que requiera un bajo mantenimiento y precise un consumo de reactivos muy reducido, permitiendo poder detectar concentraciones de amonio en un amplio rango de medida.

5

Explicación de la invención

El método para la medida de amonio basado en detección electroquímica para aplicaciones de control de calidad de aguas de la presente invención es de los que comprende los pasos de incorporar y enrasar una muestra de agua a una cubeta de medición provista de unos
10 medios para medir la concentración de amonio, tales como un sensor electroquímico selectivo a amoníaco, siendo este sensor electroquímico el que a partir de una concentración de amonio permiten registrar un potencial que será proporcional a la concentración de amonio en la muestra de agua contenida en la cubeta.

15

El método se caracteriza por que, mientras se agita la muestra de agua en la cubeta de medición, comprende los pasos de verificar que el pH de la muestra de agua llega a un pH inferior a 2,5, y si el pH de la muestra es superior a 2,5, rebajar el pH de la muestra incorporando, uno a uno, volúmenes predeterminados de una solución ácida a la muestra de
20 agua hasta que el pH de la muestra de agua queda por debajo de 2,5, para así conseguir registrar un potencial inicial del sensor electroquímico muy próximo o igual a 0. Tras verificar que el pH de la muestra de agua es inferior a 2,5, registrar un potencial inicial del sensor electroquímico que será muy próximo o igual 0 y se tomará como referencia; seguidamente se adiciona un volumen predeterminado de una solución básica a la muestra de agua y se
25 verifica que el pH de la muestra de agua sea superior a 10, usualmente tras un tiempo de estabilización predeterminado, de modo que el amonio ionizado (NH_4^+) se convierta a $\text{NH}_3(\text{gas})$ para ser medido por el sensor electroquímico de concentración de amoniaco. En este punto se realiza el paso de registrar un primer potencial del sensor electroquímico de concentración de amoníaco; y tras incorporar un primer volumen predeterminado de una
30 solución patrón a la muestra de agua, registrar un segundo potencial del sensor electroquímico de concentración de amoníaco; y tras incorporar un segundo volumen predeterminado de una solución patrón a la muestra de agua, registrar un tercer potencial del sensor electroquímico de concentración de amoníaco, y calcular el valor teórico de la medida de amonio en la muestra de agua a partir del potencial inicial, primer potencial y segundo
35 potencial mediante adición estándar. Ventajosamente, se consigue que, mediante la

incorporación de volúmenes muy pequeños de reactivos en relación al volumen de la muestra de agua de la cubeta, se consiga obtener la media de amonio en la muestra de agua inicial con un error bajo, por ejemplo menor del 10%.

5 Según otra característica de la invención, la agitación de la muestra de agua en la cubeta se realiza mediante una bomba de recirculación de la muestra, de modo que la muestra de agua almacenada en la cubeta sea aspirada y devuelta a la cubeta a través de un circuito de recirculación, provisto de la bomba de recirculación, homogeneizando así la mezcla de los diferentes reactivos con la muestra de agua. Naturalmente, se prevé que la agitación de la muestra de agua se pueda realizar de otras maneras, tales como con un espumador contenido en la cubeta o con inyección de aire en el interior de la cubeta, por ejemplo mediante un compresor.

Según otra característica de la invención, en el paso de verificar que el pH de la muestra sea inferior a 2,5, si el pH de la muestra es superior a 2,5 y se rebaja el pH de la muestra incorporando, uno a uno, volúmenes predeterminados de una solución ácida a la muestra de agua hasta que el pH de la muestra de agua queda por debajo de 2,5 para así conseguir registrar un potencial inicial del sensor electroquímico muy próximo o igual a 0, el volumen de solución ácida no puede ser demasiado elevado, por lo que es preferible que el número máximo de volúmenes predeterminados de solución ácida a incorporar sea de 5, siendo por ejemplo cada volumen predeterminado de solución ácida de 0,01ml para una cubeta de 50ml. Naturalmente, el volumen predeterminado de solución ácida deberá ajustarse para cada muestra, teniendo en cuenta la concentración de dicha solución ácida, siendo preferentemente entre el 0,2% y 0,4% del volumen de la muestra de agua.

25 Según otra característica de la invención, cada uno del primer y segundo volumen predeterminado de solución patrón es entre el 2% y el 3% del volumen de la muestra de agua, siendo la concentración de amonio de la solución patrón mayor que la concentración de amonio esperada en la muestra de agua, de modo que se pueda calcular la adición estándar sin que dichos primer y segundo volumen predeterminado de solución patrón afecten demasiado el cálculo del valor teórico de la medida de amonio mediante adición estándar. Por ejemplo, se prevé que la concentración de amonio de la solución patrón sea de 3600ppm o superior.

35 Según otra característica de la invención, antes de verificar el pH de la muestra se espera un

tiempo de estabilización de pH de 60 segundos, suficiente para que la mezcla contenida en la cubeta quede homogénea. Igualmente, según otra característica de la invención, antes de registrar el potencial inicial, primer potencial, segundo potencial o tercer potencial se espera un tiempo de estabilización de entre 300 y 600 segundos.

5

Según otra característica de la invención, el procedimiento comprende además una secuencia de limpieza entre medidas que comprende agitar una mezcla de aire y agua en la cubeta y agitar una mezcla de aire y una solución de limpieza en la cubeta, de modo que no haya contaminación entre lecturas.

10

El equipo para la medida de amonio basado en detección electroquímica para aplicaciones de control de calidad de aguas de la presente invención es de los que comprende una cubeta de medición para contener una muestra de agua; estando la cubeta provista de unos medios para medir el pH y opcionalmente la temperatura de la muestra de agua; y unos medios para medir la concentración de amonio de la muestra de agua tales como un sensor electroquímico selectivo a amoníaco; unos medios para incorporar una muestra de agua a la cubeta; unos medios para enrasar el volumen de la cubeta, unos medios para incorporar una solución ácida a la cubeta; unos medios para incorporar una solución básica a la cubeta; unos medios para incorporar una solución patrón a la cubeta; unos medios para agitar la muestra de agua contenida en la cubeta; estando los medios para incorporar una muestra de agua, los medios para enrasar, los medios para incorporar una solución básica, los medios para incorporar una solución ácida, los medios para agitar, los medios para medir el pH y el sensor electroquímico selectivo a amoníaco conectados a unos medios de control para realizar el método para la medida de amonio.

25

Según otra característica de la invención, los medios para agitar la muestra de agua comprenden una bomba de recirculación de la muestra de agua en la cubeta para homogeneizar la mezcla de la muestra de agua.

30

Según otra característica de la invención, los medios para realizar el enrase de la cubeta están conectados a la parte intermedia de la cubeta para mantener un volumen constante de muestra.

35

Según otra característica de la invención, los medios para incorporar una solución básica y los medios para incorporar una solución ácida a la cubeta están conectados a la parte superior

de dicha cubeta, quedando la muestra de agua enrasada por debajo y así evitando que la muestra de agua pueda contaminarse con restos de solución ácida o solución básica.

5 Según otra característica de la invención, el equipo comprende además unos medios para incorporar aire y una solución de limpieza a la cubeta para evitar contaminación entre lecturas.

Breve descripción de los dibujos

10 Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de facilitar la comprensión de las características de la invención, se acompaña a la presente memoria descriptiva un juego de dibujos en los que, con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

15 La Fig. 1 representa la incorporación de una muestra de agua a la cubeta de medida y el rebose del volumen de un equipo para la medida de amonio de la presente invención;

la Fig. 2 representa la incorporación de la solución ácida a la muestra de agua del equipo para la medida de amonio de la Fig. 1;

la Fig. 3 representa la incorporación de la solución básica a la muestra de agua del equipo para la medida de amonio de la Fig. 1;

20 la Fig. 4 representa la incorporación de un volumen predeterminado de una solución patrón a la muestra de agua del equipo para la medida de amonio de la Fig. 1.

Descripción detallada de los dibujos

25 La Fig. 1 muestra un equipo 1 realizando el procedimiento para la medida de amonio basado en detección electroquímica para aplicaciones de control de calidad de aguas de la presente invención. Como se puede observar, el equipo 1 está provisto de una cubeta 2 de medición para contener una muestra de agua 3; estando la cubeta 2 provista de unos medios para medir la concentración de amonio 4 de la muestra de agua, tales como un sensor electroquímico de
30 concentración de amoníaco; y unos medios para medir el pH 5 de la muestra de agua.

El equipo 1 comprende además unos medios para incorporar una muestra de agua 6 a la cubeta, formados en la variante representada por una bomba de llenado 6a bidireccional, que en la Fig. 1 se observa que está funcionando para incorporar una muestra de agua 3 a la
35 cubeta 2 de medición en la que se realizará la medida de amonio. Naturalmente, se prevé que

los medios para incorporar una muestra de agua 6 puedan estar formados simplemente por válvulas si la muestra de agua ya llega con suficiente presión y tener conductos separados para la entrada de la muestra de agua y para la salida de la muestra de agua.

5 Para retirar el excedente de la muestra de agua 3 bombeada por la bomba de llenado 6a, la cubeta está ventajosamente provista de un rebosadero 15 en su parte superior, de modo que se pueda asegurar que la cubeta 2 queda completamente llena de muestra de agua 3. Para evitar que la muestra de agua quede en contacto con la parte superior de la cubeta 2 por la que se añadirán reactivos como se describirá más adelante, el equipo 1 está además
10 ventajosamente provisto de unos medios de enrase 14 conectados a la parte intermedia de la cubeta, estando los medios de enrase 14 formados por una bomba de enrase 14a conectada a un tubo de enrase 14b que se introduce hasta la parte intermedia de la cubeta 2. Estos medios de enrase 14 permiten extraer la muestra hasta el nivel que determina el tubo de enrase 14b al accionar la bomba de enrase 14a para así trabajar siempre con el mismo
15 volumen de muestra 3 en la cubeta 2, del modo ilustrado en la Fig. 1. Naturalmente, para cada cubeta 2 deberá ajustarse el nivel de los medios de enrase 14, de modo que la muestra de agua 3 quede suficientemente apartada de la parte superior de la cubeta 2 y a la vez la muestra de agua 3 quede en contacto con los medios para medir la concentración de amonio 4 y los medios para medir el pH 5 y, opcionalmente, la temperatura.

20 Tras incorporar y enrasar la muestra de agua 3 en la cubeta 2 del modo ilustrado en la Fig. 1, se agita la muestra de agua 3 de la cubeta 2 mediante unos medios para agitar 10 la muestra de agua 3 contenida en la cubeta 2 formados por una bomba de recirculación 10a que aspira la muestra de agua 3 por debajo de la línea de llenado de la cubeta 2 y la devuelve a través
25 de la base de la cubeta 2, favoreciendo así que la muestra de agua quede homogéneamente mezclada con los diferentes reactivos.

Mientras se agita la muestra de agua, se debe verificar, usualmente tras un tiempo de estabilización predeterminado que puede ser de 60 segundos, que el pH de la muestra de
30 agua 3 es inferior a 2,5

En caso de advertir que el pH de la muestra 3 no sea inferior a 2,5, se intentará rebajar el pH de la muestra incorporando, uno a uno, volúmenes predeterminados de una solución ácida mediante unos medios para incorporar una solución ácida 7 a la cubeta 2 hasta que el pH de
35 la muestra de agua queda por debajo de 2,5. Como se puede observar, los medios para

incorporar una solución ácida 7 están formados por una bomba de adición de solución ácida 7a conectada a un depósito de solución ácida 7b y a la parte superior de la cubeta 2. Se prevé que cuando la cubeta 2 contenga 48,6ml de muestra de agua 3, se incorpore un caudal de 0,6ml/min de solución ácida durante 10 segundos, es decir cada volumen predeterminado de solución ácida sea de 0,1ml, aproximadamente un 0,2% del volumen de la muestra de agua 3, y se espere el tiempo de estabilización predeterminado antes de realizar la siguiente verificación de pH. Si tras incorporar un número máximo de 5 volúmenes predeterminados de solución ácida no se consigue rebajar el pH por debajo de 2,5, se generará y registrará un error, esperando poder obtener una medida correcta en la siguiente iteración del procedimiento de medida de amonio, procediéndose entonces a vaciar y limpiar la cubeta 2 como se describirá más adelante. Se prevé que este volumen predeterminado de solución ácida sea normalmente de entre 0,2% y 0,4% del volumen de la muestra de agua.

Tras verificar que el pH de la muestra de agua es inferior a 2,5 se registrará un potencial inicial P0 de los medios para medir la concentración de amonio 4, tales como un sensor electroquímico de concentración de amonio, en los medios de control 11, que se utilizará más adelante para medir la concentración de amonio en la muestra de agua 3.

Tras verificar que el pH de la muestra de agua es inferior a 2,5, se procederá a incorporar un volumen predeterminado de una solución básica a la muestra de agua 3 mientras se sigue agitando la muestra de agua 3, del modo ilustrado en la Fig. 3. Se prevé que cuando la cubeta 2 contenga 48,6ml de muestra de agua 3, se incorpore un caudal de 1,22ml/min de solución básica durante 25 segundos, es decir el volumen predeterminado de solución básica sea de 0,5ml. Naturalmente, este valor de volumen predeterminado de solución básica deberá ajustarse para diferentes tamaños de cubeta y concentraciones de solución básica. Como se puede observar en la Fig. 3, los medios para incorporar una solución básica 8 están formados por una bomba de adición de solución básica 8a conectada a un depósito de solución básica 8b y a la parte superior de la cubeta 2. Tras un tiempo de estabilización de pH predeterminado de 60 segundos, se debe verificar que el pH de la muestra de agua es superior a 10. En caso que no sea superior a 10, se generará y registrará un error, esperando poder obtener una medida correcta en la siguiente iteración del procedimiento de medida de amonio, procediéndose entonces a vaciar y limpiar la cubeta 2 como se describirá más adelante.

Tras verificar que el pH de la muestra de agua es superior a 10 se registrará, tras un tiempo de estabilización de entre 300 y 600 segundos, un primer potencial P1 de los medios para

medir la concentración de amonio 4 en los medios de control 11, que se utilizará más adelante para medir la concentración de amonio en la muestra de agua 3. Para conseguir mayor precisión se puede realizar una corrección de la temperatura que se mide en la muestra de agua 3, aplicando el valor correspondiente de una pendiente previamente calculada en cada
5 cálculo de la concentración. En caso de querer trabajar con la temperatura a un valor constante, se podría incorporar unos medios de calentamiento en aguas arriba del equipo 1 o incluso en la cubeta 2 para acondicionar la muestra de agua 3 y obtener una temperatura constante.

10 Seguidamente, del modo ilustrado en la Fig. 4, se incorporará un primer volumen predeterminado de una solución patrón a la muestra de agua 3 mediante unos medios para incorporar una solución patrón 9 a la cubeta formados por una bomba de adición de solución patrón 9a conectada a un depósito de solución patrón 9b y a la parte superior de la cubeta 2. Tras incorporar este primer volumen predeterminado de una solución patrón, se registrará,
15 tras otro tiempo de estabilización de entre 300 y 600 segundos, el segundo potencial P2 de los medios para medir la concentración de amonio 4.

Tras registrar este segundo potencial P2, se incorporará un segundo volumen predeterminado de una solución patrón a la muestra de agua y registrará, tras otro tiempo de estabilización de
20 entre 300 y 600 segundos, un tercer potencial P3 de los medios para medir la concentración de amonio 4.

Naturalmente, los medios para incorporar una muestra de agua 3, los medios para incorporar una solución ácida 7, los medios para incorporar una solución básica 8, los medios para
25 incorporar una solución patrón 9, los medios para agitar 10, los medios para medir el pH 5 y de los medios para medir la concentración de amonio 4 están conectados a unos medios de control 11, que tendrá programada la secuencia de funcionamiento de los diferentes elementos, así como de las válvulas, y realizará el cálculo del valor teórico de la medida de amonio en la muestra de agua a partir del potencial inicial P0, el primer potencial P1 el
30 segundo potencial P2 y el tercer potencial P3 mediante adición estándar y el registro de los diferentes valores de volúmenes, tiempos y concentraciones.

Para que los volúmenes del primer y segundo volumen predeterminado de solución patrón afecten el mínimo al cálculo mediante adición estándar de la concentración de amonio en la
35 muestra de agua, es necesario que su volumen sea reducido y su concentración elevada. Por

ejemplo, el volumen predeterminado de cada solución patrón, para una muestra de agua de 48,7ml se recomienda que sea de 1,35ml, es decir, entre el 2% y el 3% del volumen de la muestra de agua 3, siendo la concentración de amonio de la solución patrón mayor que la concentración de amonio esperada en la muestra de agua 3, siendo preferentemente la concentración de amonio de la solución patrón de 3600ppm o superior.

El cálculo de la concentración inicial de amonio en la muestra de agua 3 se realizará a partir del potencial inicial P0, el primer potencial P1, el segundo potencial P2 y el tercer potencial P3 registrados durante la realización del método mediante adición estándar, de modo conocido por un experto en la materia.

Para una muestra de agua 3 con una concentración de amonio conocida de 10ppm y los siguientes parámetros:

Volumen muestra de agua (ml)	48
Volúmen predeterminado de cada solución ácida	0,18
Volumen predeterminado de solución básica (ml)	0,51

Concentración solución patrón (ppm)	3600
Primer volumen predeterminado de solución patrón (ml)	1,33
Segundo volumen predeterminado de una solución patrón	1,33

Temperatura (°C)	28
-------------------------	----

se obtienen, utilizando el método para la medida de amonio basado en detección electroquímica de la presente invención mediante algoritmo de adición estándar, los siguientes resultados:

Muestra (ppm)	P0 (mV)	P1 (mV)	P2 (mV)	P3 (mV)	Calculado	Error (%)
10	0	163,86	226,05	241,65	9,80	-2,0
10	0	163,87	224,82	240,23	10,36	3,6
10	0	159,88	222,90	238,13	9,55	-4,5
10	0	155,81	218,47	233,18	9,80	-2,0
10	0	157,69	220,83	235,88	9,54	-4,6
Promedio					9,809	
					0,336	
					-1,906	

Se observa por tanto que en medidas puntuales el error es siempre inferior al 10%, siendo incluso el error de la media de varias medidas inferior al 2%.

Tras la obtención del potencial inicial P0, primer potencial P1, segundo potencial P2 y tercer potencial P3, se puede entonces proceder a vaciar y limpiar la cubeta 2 de medida para preparar la siguiente medida de amonio y evitar que haya contaminación entre medidas.

El equipo 1 está ventajosamente provisto de unos medios para incorporar aire y una solución de limpieza 13 a la cubeta 2, de modo que en un primer lugar se agite una mezcla de aire y agua en la cubeta 2, que se obtiene por ejemplo abriendo una válvula de aire 13'a de una reserva de aire a presión 13'b y de la fuente de muestras de agua, y posteriormente se agite en la cubeta 2 una mezcla de aire con una solución de limpieza que se obtiene mediante una bomba de limpieza 13a de un depósito de solución de limpieza 13b en la cubeta 2.

Preferentemente, tras la limpieza de la cubeta 2, y si no se tiene que realizar una nueva medida de amonio durante un tiempo elevado, es preferible que el sensor electroquímico de concentración de amonio que forma los medios para medir la concentración de amonio 4 quede sumergido en una solución de mantenimiento, por ejemplo una solución de 10 ppm de amonio, por lo que se prevé que el equipo 1 esté provisto de unos medios de mantenimiento 12 que permitan mediante una bomba de mantenimiento 12a, llenar la cubeta 2 con una solución de mantenimiento de un depósito de solución de mantenimiento 12b, de modo que el sensor electroquímico de concentración de amonio quede sumergido en una solución de mantenimiento hasta tener que realizar la siguiente medida, para la que será necesario realizar una secuencia de limpieza.

25

REIVINDICACIONES

1.- Método para la medida de amonio basado en detección electroquímica para aplicaciones de control de calidad de aguas, caracterizado por que comprende los pasos de:

5

- incorporar y enrasar una muestra de agua (3) a una cubeta (2) de medición provista de unos medios para medir la concentración de amonio (4);

y, mientras se agita la muestra de agua en la cubeta de medición:

10

- verificar que el pH de la muestra de agua es inferior a 2,5; y rebajar el pH de la muestra si el pH de la muestra es superior a 2,5 incorporando, uno a uno, volúmenes predeterminados de una solución ácida a la muestra de agua hasta que el pH de la muestra de agua quede por debajo de 2,5;

15

- registrar un potencial inicial (P0) de los medios para medir la concentración de amonio;
- incorporar un volumen predeterminado de una solución básica a la muestra de agua;
- verificar que el pH de la muestra de agua es superior a 10;
- registrar un primer potencial (P1) de los medios para medir la concentración de amonio;

20

- incorporar un primer volumen predeterminado de una solución patrón a la muestra de agua;
- registrar un segundo potencial (P2) de los medios para medir la concentración de amonio;

25

- incorporar un segundo volumen predeterminado de una solución patrón a la muestra de agua;
- registrar un tercer potencial (P3) de los medios para medir la concentración de amonio

y calcular el valor teórico de la medida de amonio en la muestra de agua a partir del potencial inicial, primer potencial, segundo potencial y tercer potencial mediante adición estándar.

30

2.- Método según la reivindicación anterior, caracterizado por que cada volumen predeterminado de solución ácida a incorporar es de entre el 0,2% y 0,4% del volumen de la muestra de agua.

35

3.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el

número máximo de volúmenes predeterminados de solución ácida a incorporar es de 5.

4.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la
5 agitación de la muestra de agua (3) en la cubeta (2) se realiza mediante una bomba de
recirculación (10a) de la muestra.

5.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el
primer y segundo volumen predeterminado de solución patrón es entre el 2% y el 3% del
10 volumen de la muestra de agua (3), siendo la concentración de amonio de la solución patrón
mayor que la concentración de amonio esperada en la muestra de agua.

6.- Método según la reivindicación anterior, caracterizado por que la concentración de amonio
de la solución patrón es de 3600ppm.

15 7.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que
antes de verificar el pH de la muestra se espera un tiempo de estabilización de pH de 60
segundos.

8.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que
20 antes de registrar el potencial inicial (P0), primer potencial (P1), segundo potencial (P3) o
tercer potencial (P3) se espera un tiempo de estabilización de entre 300 y 600 segundos.

9.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que
comprende además una secuencia de limpieza entre medidas de amonio que comprende
25 agitar una mezcla de aire y agua en la cubeta (2) y agitar una mezcla de aire y una solución
de limpieza en la cubeta.

10.- Equipo (1) para la medida medida de amonio basado en detección electroquímica para
aplicaciones de control de calidad de aguas, caracterizado por que comprende

30

- una cubeta (2) de medición para contener una muestra de agua (3); estando la cubeta
provista de unos medios para medir la concentración de amonio (4) de la muestra de
agua y unos medios para medir el pH (5) de la muestra de agua;
- unos medios para incorporar una muestra de agua (6) a la cubeta;
- 35 - unos medios para incorporar una solución ácida (7) a la cubeta;

- unos medios para incorporar una solución básica (8) a la cubeta;
- unos medios para incorporar una solución patrón (9) a la cubeta;
- unos medios para agitar (10) la muestra de agua contenida en la cubeta; y
- unos medios de enrase (14) de la cubeta,

5

estando los medios para incorporar una muestra de agua, los medios para incorporar una solución básica, los medios para incorporar una solución ácida, los medios para agitar, los medios de enrase, los medios para medir el pH y el sensor electroquímico de concentración de amonio conectados a unos medios de control (11).

10

11.- Equipo (1) según la reivindicación anterior, caracterizado por que los medios para agitar (10) la muestra de agua comprenden una bomba de recirculación (12) de la muestra de agua (3) en la cubeta (2).

15

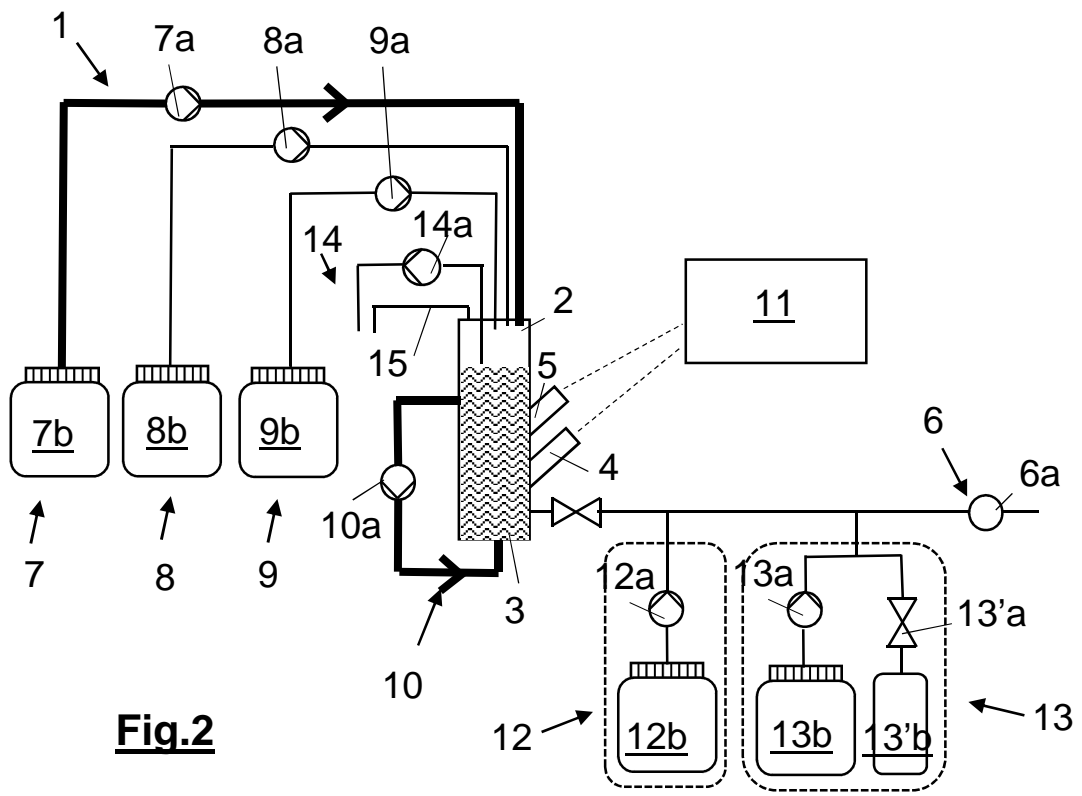
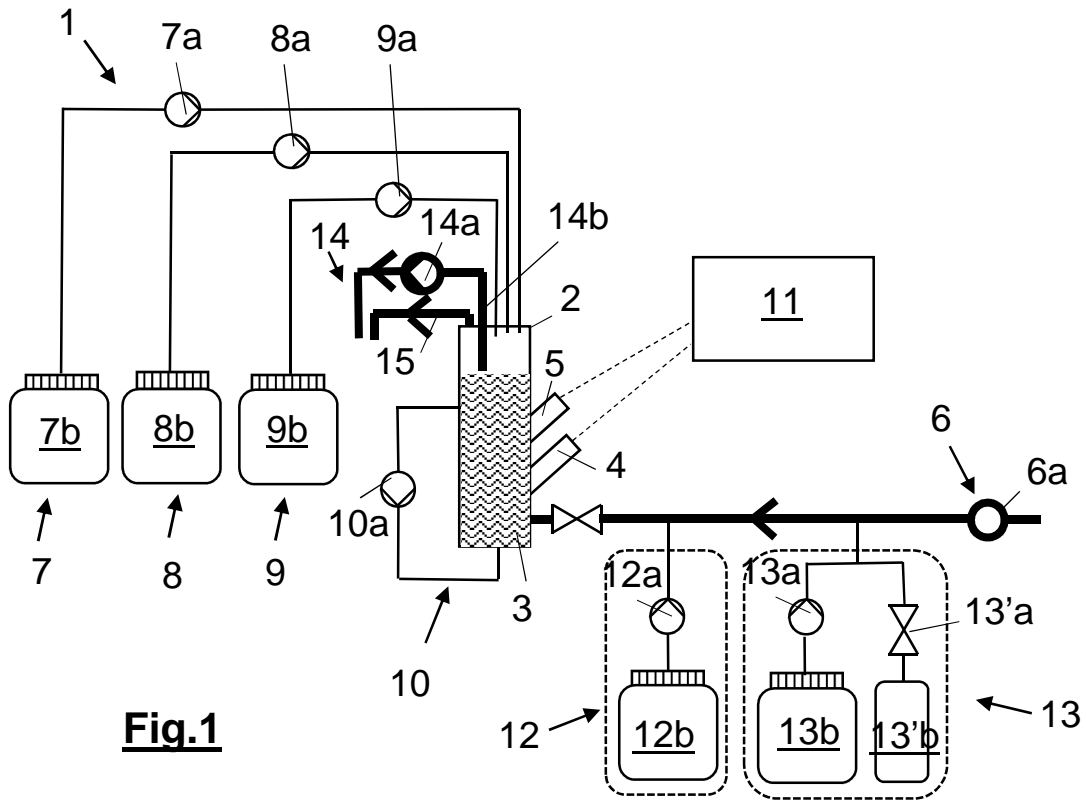
12.- Equipo (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, caracterizado por que los medios para incorporar una solución básica (7) y los medios para incorporar una solución ácida (8) a la cubeta (2) están conectados a la parte superior de dicha cubeta.

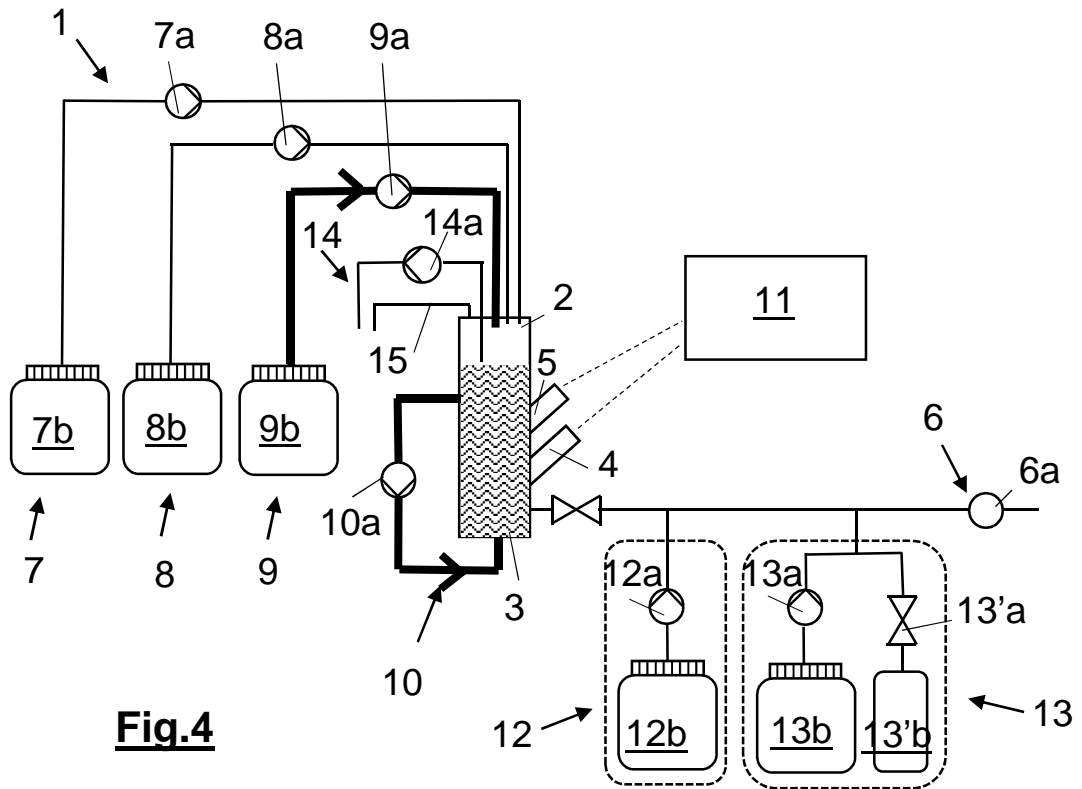
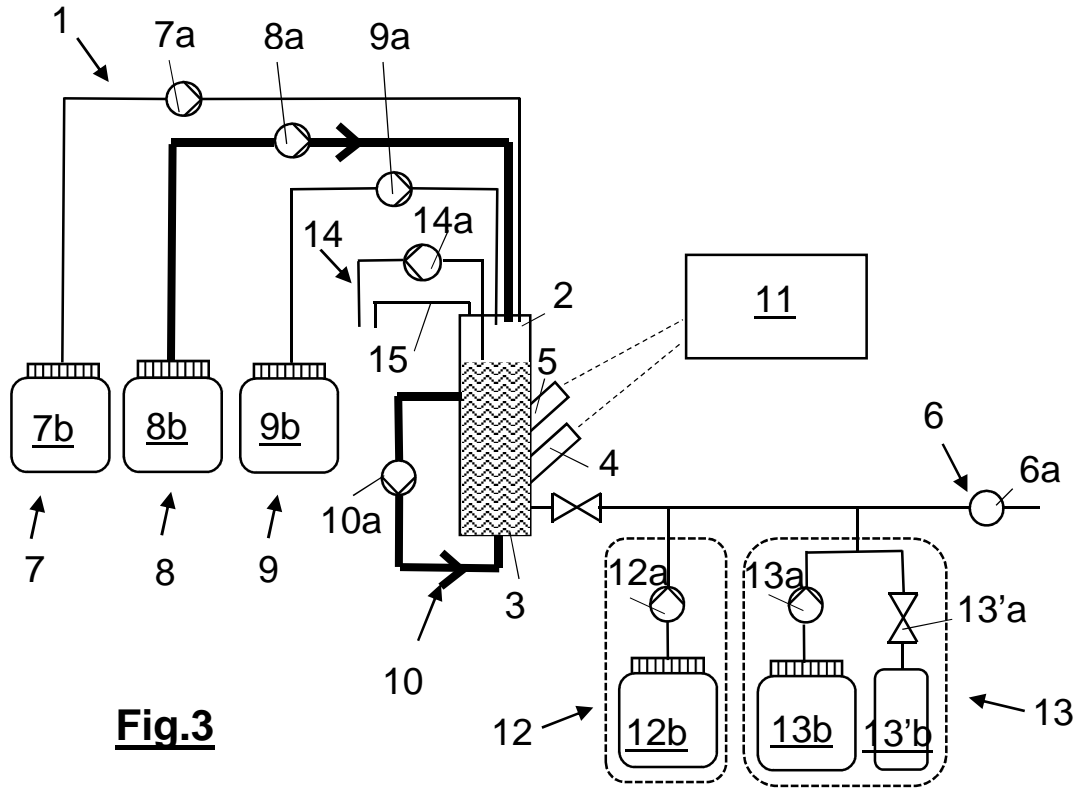
20

13.- Equipo (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que los medios de enrase (14) de la cubeta (2) están conectados a una parte intermedia de la cubeta.

25

14.- Equipo (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que comprende además unos medios para incorporar aire y una solución de limpieza (13) a la cubeta (2).







- ②¹ N.º solicitud: 201530914
②² Fecha de presentación de la solicitud: 26.06.2015
③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: **G01N27/26** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 3649505 A (STRICKLER ALLEN et al.) 14.03.1972, columna 3, línea 11 – columna 4, línea 68.	1-14
A	US 3830718 A (FRANT M et al.) 20.08.1974, todo el documento.	1-14
A	"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 4500-NH3". 1999 American Public Health Association.	1-14
A	US 2006027464 A1 (BATTEFELD MANFRED et al.) 09.02.2006, todo el documento.	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
26.02.2016

Examinador
B. Aragón Urueña

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, Internet

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.02.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 3649505 A (STRICKLER ALLEN et al.)	14.03.1972
D02	US 3830718 A (FRANT M et al.)	20.08.1974
D03	"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 4500-NH3". 1999 American Public Health Association.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un método para la medida de amonio basado en la detección electroquímica para aplicaciones de control de calidad de aguas.

El documento D01 divulga un sensor para la medida electroquímica de amoniaco aplicado en el análisis de aguas. Para realizar dicha medida emplea un electrodo de referencia, un electrodo selectivo de hidrógeno y la disolución de la muestra es alcalinizada a valores de pH mayores de 11.5. (ver columna 4)

El documento D02 divulga un procedimiento analítico electroquímico para la medida de amoniaco presente en líquidos. Para ello emplea como solución patrón una sal cuyo pK no sea mayor que 3 y un electrodo selectivo de hidrógeno con los que realiza la curva de calibrado. A continuación prepara la disolución de muestra en la que realiza la medida del pH y mediante la curva de calibrado obtiene la concentración de amoniaco presente en la muestra (ver columna 2)

El documento D03 divulga diferentes métodos para la medida de amoniaco en agua. Entre ellos destaca el procedimiento mediante electrodo selectivo de amoniaco realizando medidas potenciométricas de la solución elevando el pH de la solución de muestra a valores por encima de 11.

La invención reivindicada difiere principalmente de los documentos citados en que ninguno de ellos muestra un método para la medida de amonio basado en la detección electroquímica donde se verifique que el pH de la muestra sea inferior a 2.5 y se registre un potencial inicial para incorporar a continuación una solución básica a la muestra y en la que se realicen mediciones posteriores de potenciales ante volúmenes adicionales de solución patrón. Además no se considera obvio que un experto en la materia obtenga la invención a partir de los documentos mencionados anteriormente. Por lo tanto, el objeto de la reivindicación 1, así como el recogido en las reivindicaciones dependientes 2-14, es nuevo y se considera que tiene actividad inventiva (Art. 6 y 8 Ley Patentes).