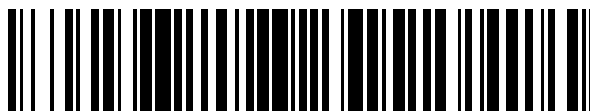


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 300**

51 Int. Cl.:

G01N 27/30 (2006.01)

G01N 27/44 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2014 PCT/EP2014/072510**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2015 WO15062911**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2014 E 14795970 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 3063536**

54 Título: **Método electroquímico y dispositivo para determinar el contenido de COD y/o COT y/o CI en una muestra acuosa**

30 Prioridad:

30.10.2013 AT 507072013

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

21.03.2018

73 Titular/es:

**PRO AQUA DIAMANTELEKTRODEN
PRODUKTION GMBH & CO KG (100.0%)
Parkring 1
8712 Niklasdorf, AT**

72 Inventor/es:

**SCHELCH, MICHAEL;
STABER, WOLFGANG;
HERMANN, ROBERT y
WESNER, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 660 300 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

Método electroquímico y dispositivo para determinar el contenido de COD y/o COT y/o CI en una muestra acuosa

- 5 [0001] La invención se refiere a un método electroquímico para determinar el contenido de COD (carbono orgánico disuelto) y/o COT (carbono orgánico total) y/o CI (carbono inorgánico) en una muestra acuosa mediante oxidación anódica en electrodos en una celda de electrólisis cerrada, en donde el carbono se oxida de modo que forma, al menos en parte, dióxido de carbono (CO₂). La invención se refiere además a un dispositivo con una celda de electrólisis cerrada y, al menos, a un sensor de CO₂ para determinar el contenido de COD (carbono orgánico disuelto) y/o COT (carbono orgánico total) y/o CI (carbono inorgánico) en una muestra acuosa mediante oxidación anódica en los electrodos de la celda de electrólisis, en donde el sensor de CO₂ mide el CO₂ formado.
- 10 [0002] La necesidad de realizar mediciones de los parámetros relativos al carbono, como el COD (carbono orgánico disuelto), COT (carbono orgánico total) y CI (carbono inorgánico) para evaluar la calidad del agua, por ejemplo, en el tratamiento de aguas en las depuradoras, en la inspección del agua procedente de procesos industriales, así como en la observación del entorno natural es elevada, pero, al mismo tiempo, los análisis correspondientes conllevan una realización costosa y son relativamente caros en relación con el análisis de otros parámetros. Los métodos clásicos conocidos se basan en una combustión de las muestras a temperaturas elevadas de 700 °C a 1000 °C en materiales catalíticos, como óxido de cerio, en una corriente de oxígeno con una detección posterior del CO₂ surgido mediante sensores adecuados, por ejemplo, detectores de infrarrojos. Como alternativa se ofrecen aparatos con digestión por luz ultravioleta o persulfato. Estos métodos necesitan grandes cantidades de oxígeno, puesto que se trabaja en la corriente de oxígeno, en donde la mayoría de los métodos requieren, además, temperaturas de reacción elevadas, de lo que resulta también una elevada necesidad de energía por parte de los aparatos de análisis. Por ello, los aparatos según el estado de la técnica que aplican estos métodos apenas son adecuados para una aplicación móvil.
- 15 [0003] Se conoce, además, el hecho de oxidar sustancias orgánicas disueltas en agua de modo que formen CO₂ mediante la oxidación anódica en electrodos con una elevada sobretensión frente a la evolución de oxígeno, por ejemplo, electrodos de dióxido de plomo o electrodos de diamante dopado con boro. Sobre esta base, DE 10 2008 010 581 A1 divulga un aparato de medición del COT que utiliza la descomposición electrolítica del agua en H₂ y O₂, que ocurre como reacción secundaria durante la descomposición completa de las sustancias orgánicas, como fuente para una corriente de gas portador que transporta el CO₂ formado al sensor. Por ello, este método no requiere ninguna fuente de oxígeno externa, pero, en el caso de un periodo de funcionamiento relativamente largo, necesita mucha energía eléctrica para mantener una corriente de gas continua. Particularmente, también son necesarias unas exigencias elevadas en cuanto al sensor, puesto que solo se mide en cada caso el CO₂ que se acaba de formar en la corriente de gas.
- 20 [0004] La invención se basa en la tarea de proporcionar un método y un dispositivo del tipo nombrado al principio que permitan una medición móvil y sea de fácil manejo. El consumo de energía debe ser moderado y se debe poder cubrir, además de con corriente eléctrica, también con baterías o acumuladores habituales en el mercado. Los recipientes de muestra deben facilitar un manejo también al aire libre e impedir una contaminación de las muestras acuosas a través de las mediciones llevadas a cabo anteriormente. No se deben utilizar sustancias químicas que requieran una eliminación especial. Se deben obtener valores fácilmente reproducibles ya con tiempos de medición cortos y una preparación mínima de la muestra. El dispositivo de medida se debe poder realizar de manera que sea pequeño, de poco peso, pero a la vez robusto y económico.
- 25 [0005] En cuanto al método, la tarea se resuelve según la invención acumulando en un espacio de gas cerrado el dióxido de carbono formado en el ánodo, en donde, en la zona del ascenso esencialmente lineal del contenido de CO₂ en el espacio de gas, se detecta la velocidad a la que tiene lugar este ascenso y esta se utiliza en una unidad de valoración para calcular el contenido de COD y/o COT y/o CI.
- 30 [0006] En cuanto al dispositivo según la invención, la tarea se resuelve proporcionando recipientes de muestra independientes y un aparato de medición externo, en donde el aparato de medición presenta un receptáculo para insertar un recipiente de muestra y está provisto del sensor de CO₂ que se coloca en el interior de un elemento alojado de forma giratoria en el aparato de medición, particularmente, de una tapa, de forma que se puede colocar sobre el recipiente de muestra insertado para formar o participar en la formación de un espacio de gas cerrado en el recipiente de muestra, en donde, en la zona del ascenso esencialmente lineal del contenido de CO₂ en el espacio de gas cerrado, se detecta la velocidad a la que tiene lugar este ascenso y esta se utiliza en una unidad de valoración
- 35
- 40
- 45
- 50

para calcular el contenido de COD y/o COT y/o Cl. Es especialmente ventajosa una realización del recipiente de muestra con una pieza superior y una pieza inferior que contiene la celda de electrólisis.

5 [0007] Por ello, a diferencia de 10 2008 010 581 A1, en la presente invención, el CO₂ formado por electrólisis se acumula en una celda cerrada, el espacio de gas, durante la medición, de manera que en esta aumenta la concentración de CO₂ al aumentar la presión total en el espacio de gas durante la electrólisis. Por este motivo, se mide siempre la suma del CO₂ liberado hasta el momento en cuestión. El método según la invención aprovecha el hecho de que el contenido de CO₂ asciende en un espacio de gas cerrado de tal manera que, después de una fase inicial, tiene lugar un ascenso esencialmente lineal del contenido de CO₂, cuya «subida» se utiliza para determinar el contenido de COD o COT. Puesto que, con la invención, aparecen mayores presiones parciales del CO₂ formado en función de la duración de la electrólisis, gracias al método se puede obtener una mayor exactitud de la medición con la misma calidad del sensor. Así se simplifica también la construcción del aparato de medición, puesto que no se tienen que prever conductos, orificios o similares. En la disposición divulgada en DE 10 2008 010 581 A1, el CO₂ presente en la atmósfera daría lugar, dado el caso, a alteraciones, particularmente si llega al sensor a través de la salida o si se encuentra en el volumen de aire sobre la muestra acuosa. Puesto que, en el método conocido, el gas de medición está formado por el gas de la electrólisis exento de CO₂ junto con el CO₂ que acaba de surgir, unas cantidades reducidas de CO₂ atmosférico también provocarían un gran error. Por ello, no solo se tendría que evitar que el CO₂ se difundiera hacia el interior desde la salida, sino que también se tendría que eliminar el CO₂ del espacio de reacción y del sistema de conducción antes de la medición (lavado, captación, etc.). Por el contrario, en la presente invención se puede medir y restar el valor de partida de la concentración de CO₂ antes de la puesta en marcha de la electrólisis, o bien no es necesario el valor absoluto de la medición debido a la valoración según la invención del ascenso de la concentración de CO₂.

10 [0008] Preferentemente, la celda de electrólisis se pone en funcionamiento con una tensión que sobrepasa la tensión de descomposición del agua para producir, además de una elevada concentración de radicales de hidróxido, oxígeno, que no solo contribuye a la formación más rápida del gas CO₂ a partir de los compuestos de carbono que oxidar, sino que también favorece la desgasificación del CO₂ formado mediante una formación de burbujas. Para los electrodos utilizados, una tensión típica se sitúa sobre los 2 V, particularmente, sobre 2,5 V.

15 [0009] Como se ha mencionado anteriormente, una ventaja esencial del presente método es que no se espera a la oxidación completa de todo el carbono en la muestra acuosa, sino que se utiliza la velocidad de la formación de dióxido de carbono, que está correlacionada con la concentración total del carbono disuelto en la muestra. Esto permite tiempos de análisis muy cortos y requiere menos energía. Al mismo tiempo, en el corto tiempo de electrólisis surge solo una cantidad de gas relativamente reducida que se acumula en el espacio de gas con un aumento de la presión moderado.

20 [0010] En el dispositivo según la invención, los recipientes de muestra no son componentes del aparato de medición, sino que están separados del mismo. Se pueden llenar de la muestra líquida o almacenar directamente de forma provisional. La medición se configura de forma especialmente cómoda con una realización del recipiente de muestra con una pieza superior e inferior, puesto que, con esta configuración, se puede introducir la muestra líquida en la pieza inferior y, a continuación, colocar encima la pieza superior, que forma parte del posterior espacio de gas. El contacto eléctrico de los electrodos no se prevé hasta la colocación en el aparato de medición o junto al mismo. Por su parte, el detector de CO₂ se aloja igualmente en el aparato de medición. Tanto los recipientes de muestra como el aparato de medición se pueden fabricar en una realización muy compacta y, por ello, móvil y económica.

25 [0011] Se prevé además, según la invención, que el CO₂ formado en la celda de electrólisis atraviese un desecante, particularmente, un tamiz molecular delante del espacio de gas. Este hecho garantiza que se acumule únicamente CO₂ en el espacio de gas y que no llegue al espacio de gas ninguna humedad procedente de la muestra acuosa.

30 [0012] Para determinar el contenido de COT de una prueba acuosa se transforman en carbono disuelto los compuestos de carbono presentes en la muestra acuosa en una forma difícil de oxidar antes de introducir la muestra en la celda de electrólisis. Esta transformación se puede realizar de forma sencilla y, según la naturaleza y el origen de la muestra acuosa, mediante sustancias químicas de digestión correspondientes, como ácidos, bases o sustancias hidrogenantes.

35 [0013] De forma alternativa, se pueden eliminar compuestos de carbono en partículas de la muestra acuosa filtrando la muestra acuosa antes de introducirla en la celda de electrólisis.

- 5 [0014] Además, resulta especialmente cómodo manejar recipientes de muestra cuando la pieza inferior se configura como un cuerpo alargado, por ejemplo, en forma de cilindro hueco, abierto por arriba y provisto de orificios en los lados, en los que se insertan los electrodos de forma estanca desde fuera, y en el que la pieza superior se configura también como un cuerpo alargado, preferiblemente, en forma cilíndrica que se puede colocar sobre la pieza inferior e incluye, en su porción abierta, un espacio abierto hacia arriba que forma o participa en la formación del espacio de gas. Resulta especialmente ventajoso que los recipientes de muestra de este tipo se puedan hacer de plástico y se puedan prever para un único uso. Los electrodos se realizan particularmente como discos pequeños que se introducen, en cierto modo, por presión, de forma estanca desde fuera, en los orificios previstos en la pieza inferior. De esta forma se puede establecer sin problemas un contacto con los electrodos en el aparato de medición.
- 10 [0015] De forma ventajosa, el aparato de medición se puede configurar de tal manera que el sensor de CO₂ se coloque en una parte alojada de forma móvil en el aparato de medición que se pueda colocar sobre el orificio en la pieza superior, cerrándolo de forma estanca, con el recipiente de muestra insertado para que el sensor participe en el cierre del espacio de gas. En una forma de realización de la invención preferida, el sensor de CO₂ se coloca en el interior de una tapa alojada de forma giratoria en el aparato de medición.
- 15 [0016] El aparato de medición puede incluir la unidad de control necesaria para la medición y, preferiblemente, también la unidad de valoración necesaria para la valoración. De forma alternativa, se puede prever el hecho de transmitir los datos de medición del aparato de medición a un aparato externo, como un teléfono móvil, una tableta y similares. El control de la medición y la valoración del resultado de medición pueden tener lugar en el aparato externo o desde el mismo.
- 20 [0017] Para determinar el contenido de Cl de una muestra acuosa se puede utilizar un ánodo especial en el recipiente de muestra, en concreto, un ánodo con una sobretensión muy reducida frente a la evolución de oxígeno, por ejemplo, de cobre y/o plata, de manera que este ánodo cause una evolución de gas sin oxidación de COD en una solución de ácido fosfórico. La solución de ácido fosfórico se puede introducir, por ejemplo, introduciendo polvo de pentóxido de fósforo en la muestra acuosa con el recipiente de muestra ya cerrado e insertado en el aparato de
25 medición. En una forma de realización alternativa, el ánodo de la celda de electrólisis puede presentar una capa o lámina exterior de un metal que se disuelva con un flujo de corriente anódica, igualmente, como se ha mencionado anteriormente, de cobre y/o plata, en donde se introduzca detrás de esta capa, en una cavidad pequeña o un depósito, ácido fosfórico o un sólido que forme ácido fosfórico, por ejemplo, pentóxido de fósforo. Esta sustancia se libera después de disolverse la capa exterior, de manera que se acidifica la muestra. La acidificación libera el dióxido de carbono enlazado de forma inorgánica y este alcanza el espacio de gas, en el que se calcula el ascenso del
30 dióxido de carbono según la invención.
- [0018] En otra forma de realización ventajosa de la invención, el ánodo se construye con múltiples capas y presenta un electrodo de diamante o un electrodo de dióxido de plomo como capa de base, y una capa exterior de cobre y/o plata, así como un depósito con ácido fosfórico o un sólido que forma ácido fosfórico. Con un ánodo realizado de
35 esta forma es posible un análisis en dos etapas, en concreto, primero la medición del Cl y, a continuación, la medición del COD/COT en un solo análisis. Después de la disolución de la capa de cobre y/o plata, el electrodo de diamante o el electrodo de dióxido de plomo situado detrás inicia la oxidación del compuesto orgánico a una sobretensión elevada. Por ello, en la primera fase del análisis, el CO₂ liberado se puede asociar al carbono inorgánico y, en la segunda fase, al COD o COT.
- 40 [0019] El dispositivo según la invención puede, además, realizarse de tal manera que los recipientes de muestra y el aparato de medición sean componentes de un sistema de medición que trabaje de forma continua y automática, el cual comprenda particularmente un sistema de toma de muestras automático; un llenado automático, con las muestras, de las piezas inferiores que se encuentran en un inyector de muestras automático; una colocación automática de las piezas superiores y una colocación automática en el aparato de medición.
- 45 [0020] En otra realización del aparato de medición según la invención se incorpora, al menos, una sonda de ultrasonidos debajo o al lado del receptáculo del recipiente de muestra en el aparato de medición, de manera que los ultrasonidos pueden favorecer la evacuación del CO₂ formado.
- [0021] Se describen con mayor detalle otras características, ventajas y detalles de la invención haciendo referencia al dibujo, que representa un ejemplo de realización. En estas muestran:

la Figura 1 y la Figura 2, vistas laterales de un recipiente de muestra según la invención,

la Figura 3a y la Figura 3b, una sección longitudinal a través de los dos componentes principales del recipiente de muestra según la línea de sección III-III de la Figura 2, respectivamente, y

la Figura 4, una vista de un aparato de medición.

- 5 [0022] En la siguiente descripción de las figuras, los términos como «arriba», «abajo», «vertical», «horizontal» y similares se refieren a las posiciones representadas en las figuras de los respectivos componentes del recipiente de muestra o del aparato de medición.

[0023] Las Figuras 1, 2, 3a y 3b muestran una forma de realización de un recipiente de muestra 1 según la invención. El recipiente de muestra 1 está formado por una pieza superior 2 y una pieza inferior 3, en donde la pieza superior 2 se puede colocar mediante encaje o empuje encima de la pieza inferior 3 de forma estanca. La pieza inferior 3 es un cuerpo esencialmente cilíndrico abierto por arriba y provisto de un fondo, el cual presenta particularmente una altura de unos centímetros, por ejemplo, de una magnitud de 4 cm a 6 cm, y un diámetro máximo de 10 mm a 25 mm, particularmente, de una magnitud de 15 mm. La pieza inferior 3 presenta una porción superior 3a en forma de cilindro hueco que, mediante un estrechamiento cónico 3b, pasa a una porción inferior 3c hecha de un material macizo menos en una perforación horizontal 4 y un canal de unión 5 central situado de forma vertical que tiene una forma de hueco longitudinal o esencialmente oval en la sección transversal. El canal de unión 5 une la perforación 4 con la cavidad en la porción superior 3a. En la forma de realización mostrada, la perforación 4 presenta, además, porciones de perforación 4a que terminan hacia fuera en la pieza inferior 3, las cuales tienen un diámetro algo más grande que las porciones de perforación centrales 4b cortas que terminan en el canal de unión 5. Como se muestra en la Figura 3a, se introducen unos electrodos 6, 7 desde fuera en las porciones de perforación 4a exteriores de forma estanca, los cuales, en la forma de realización mostrada, se realizan en forma de disco y se sujetan en la porción de perforación 4a mediante presión o por medio de un adhesivo. Los ánodos pueden ser electrodos de dióxido de plomo u otros electrodos con una sobretensión elevada frente a la producción de oxígeno, pero preferiblemente, electrodos de diamante. Se pueden considerar como adecuados, particularmente, electrodos con revestimiento diamantado o electrodos de diamante macizo, en donde a estos últimos también pertenecen aquellos que presentan partículas de diamante macizo embebidas en un material portador. La conductividad de los diamantes se garantiza mediante un dopaje, particularmente, con boro. En el caso de los electrodos de diamante con un material portador, este puede estar hecho, por ejemplo, de plástico, titanio, grafito, plomo y similares. Como cátodo se puede emplear un electrodo metálico o, igualmente, un electrodo de diamante. Los electrodos 6, 7 empleados en las porciones de perforación 4a se pueden contactar eléctricamente desde fuera con facilidad. De esta manera, la pieza inferior 3 del cuerpo de muestra 1 forma una celda de electrólisis.

[0024] La pieza superior 2 es igualmente un cuerpo realizado, preferiblemente, de forma cilíndrica que presenta una porción superior 2a en forma de cilindro hueco, la cual proporciona un espacio de gas para acumular el CO₂ formado en la celda de electrólisis, como se describe más adelante. Particularmente, este espacio de gas presenta un volumen de 1 cm³ a 20 cm³. La pieza superior, que preferiblemente tiene una altura de 20 mm a 50 mm y un diámetro exterior de 14 mm a 30 mm, presenta, además, una porción inferior 2c relativamente corta cuyo diámetro interior se adapta al diámetro exterior de la pieza inferior 3 de tal manera que la pieza superior 2 se puede colocar sobre la pieza inferior 3 con un ligero ajuste por presión. Se puede colocar, además, una junta anular en la pieza superior o inferior, por ejemplo, una junta de silicona. Entre la porción superior 2a y la porción inferior 2c se encuentra una porción central 2b en la cual, en la forma de realización mostrada, la pieza superior 2 tiene un espesor de pared mayor que en la porción superior 2a y en la porción inferior 2c, y que se limita respecto a la porción superior 2a y a la porción inferior 2c, respectivamente, mediante un elemento 8 permeable a los gases pero mayoritariamente impermeable a los líquidos, particularmente, una membrana o una rejilla permeable a los gases. Entre los dos elementos 8 se introduce un desecante como granulado o polvo 9, por ejemplo, cloruro de calcio, pentóxido de fósforo o un tamiz molecular de zeolita. El espacio de gas formado en la porción superior 2a está abierto hacia arriba siempre y cuando no esté teniendo lugar ninguna medición. La pieza superior 2 y la pieza inferior 3 se hacen de plástico, a excepción de los componentes insertados. El recipiente de muestra 1 se prevé, preferiblemente, para un único uso y se elimina después de que tenga lugar una medición, o bien los componentes se pueden destinar a una reutilización, siempre y cuando sea posible.

50 [0025] La Figura 4 muestra, de forma esquemática, una forma de realización de un aparato de medición 10 que, al mismo tiempo, puede servir como aparato de valoración. El aparato de medición 10 presenta una pieza de base 11 y

una tapa 12 que, preferiblemente, se dispone de forma giratoria en la pieza de base 11. En la pieza de base 11 se incorpora un receptáculo 13 para el recipiente de muestra 1, en el cual se puede introducir desde arriba el recipiente de muestra 1 y el cual garantiza el contacto eléctrico de los electrodos 6, 7 en el interior del aparato de medición. En el interior de la tapa se incorpora, al menos, un sensor de CO₂ 14, por ejemplo, un detector de infrarrojos, de tal manera que, cuando la tapa 12 está cerrada, un elemento de cierre 15, por ejemplo, anular, que rodea la zona del sensor garantiza el cierre hermético del espacio de gas en la porción superior 2a de la pieza superior 2 del recipiente de muestra 1 insertado.

[0026] Se puede integrar en el aparato de medición 10 una unidad de control y valoración junto con una unidad de visualización del resultado de medición. De forma alternativa, se puede prever el hecho de conectar el aparato de medición 10 con un teléfono móvil, una tableta o cualquier otro ordenador vía Bluetooth, wifi o similares, de manera que sea posible la valoración y la visualización del resultado de medición en el aparato externo en cuestión utilizando un software especial de aplicación (una app).

[0027] Por debajo o al lado del receptáculo 13 para el recipiente de muestra 1 se puede incorporar en el aparato de medición 10 al menos una sonda de ultrasonidos no mostrada, particularmente, habitual en el mercado, a la que se suministra una tensión eléctrica en la pieza de base 11.

[0028] Para determinar el contenido de COD (carbono orgánico disuelto) de una muestra acuosa, por ejemplo, de aguas residuales, agua de ríos o lagos, agua potable, agua para el baño, aguas subterráneas o similares, se extrae una muestra de líquido que, opcionalmente, se somete a una preparación de la muestra, por ejemplo, mediante filtración. La muestra de líquido se introduce en la pieza inferior 3 del recipiente de muestra 1 colocado de forma erguida y, a continuación, se coloca la pieza superior 2. En este momento, el recipiente de muestra 1 se puede alojar de forma erguida durante un periodo de tiempo más largo. Para llevar a cabo la medición se inserta el recipiente de muestra 1 en el receptáculo 13 del aparato de medición 10 y se cierra la tapa 12. Accionando un interruptor o efectuando una activación mediante el software de control, también desde un aparato externo, se pone en funcionamiento la celda de electrólisis, es decir, se suministra tensión a los electrodos 6, 7. Esta tensión se debe seleccionar en función de la geometría de la celda, la conductividad de la muestra y la sobretensión de los electrodos de tal manera que se observe una formación electrolítica de oxígeno/hidrógeno. Por ello, la regulación del suministro de corriente tiene lugar mediante la regulación de la intensidad de corriente. La intensidad de corriente se puede mantener constante, y, para aplicaciones especiales, se puede modificar la fuerza de oxidación en los electrodos utilizando distintas intensidades de corriente. Este procedimiento permite la diferenciación entre compuestos de COD fáciles de oxidar y difíciles de oxidar. La intensidad de corriente determina o influye en la duración de la electrólisis y se considera un parámetro en la valoración de la medición. El carbono orgánico disuelto en la muestra de líquido se oxida mediante oxidación inorgánica, al menos en parte, de modo que forma CO₂, el cual sube al espacio de gas en la pieza superior 2. La evacuación del CO₂ formado puede favorecerse mediante los ultrasonidos emitidos por la sonda de ultrasonidos. La sonda de ultrasonidos se puede poner en funcionamiento de forma independiente o automática.

[0029] Después de un tiempo, particularmente, pocos minutos, después de la puesta en funcionamiento con una intensidad de corriente constante tiene lugar una subida aproximadamente lineal del contenido de CO₂. Se ha concluido de forma experimental que la velocidad a la que tiene lugar este ascenso está correlacionada con la concentración total de carbono orgánico en la muestra acuosa. Por ello, mediante una comparación con datos (ascenso del contenido de CO₂ en el espacio de gas a lo largo del tiempo) calculados con muestras con cantidades de carbono conocidas, se puede deducir o calcular el contenido de carbono real a partir de la velocidad a la que asciende de forma lineal la concentración de CO₂. Esta «comparación» tiene lugar en el software de la unidad de valoración.

[0030] Por ello, no se tiene que esperar a la oxidación completa del carbono orgánico en la muestra, como en el caso de los aparatos de medición de COD convencionales. Esto permite tiempos de análisis cortos, superficies de electrodos pequeñas y una necesidad de energía reducida. Por ello, solo se requiere un tiempo de electrólisis corto y surge una cantidad relativamente reducida de gas de electrólisis que se acumula en el espacio de gas con un aumento de la presión moderado. Por ello, en principio también se pueden utilizar cantidades de muestra mayores que en los métodos clásicos, lo que facilita una toma de muestras y una medición representativas.

[0031] Para cuestiones especiales, o para verificar en muestras determinadas que el ascenso está realmente correlacionado con el contenido total, es posible registrar y valorar una oxidación completa de la muestra con los

componentes del dispositivo según la invención, aumentando opcionalmente el espacio de gas, por ejemplo, configurando correspondientemente la pieza superior, o reduciendo la cantidad de muestra para ampliar la zona de medición.

5 [0032] Para llevar a cabo también una medición del contenido de COT (carbono orgánico total), es decir, una medición que también abarque la proporción de carbono en partículas en una muestra acuosa, el carbono se transforma previamente en la muestra en partículas en carbono disuelto según la invención. Esta transformación puede tener lugar, según la naturaleza y el origen de la muestra acuosa, mediante digestiones ácidas, básicas o hidrogenantes utilizando sustancias químicas no oxidativas, opcionalmente, con un aumento de la presión, un aumento de la temperatura o utilizando catalizadores. A continuación se puede medir la muestra acuosa, como se ha descrito anteriormente. Este procedimiento ha demostrado ser más reproducible y fiable que las digestiones oxidativas comunes en los métodos con luz ultravioleta que, precisamente en el caso de sustancias en partículas, como biopolímeros y partículas de plástico, son poco reproducibles. Por ello, la digestión de la muestra acuosa tiene lugar particularmente fuera del recipiente de muestra y también fuera del aparato de medición, y, por ello, permite la posibilidad de transformar también sustancias de difícil digestión en carbono disuelto.

15 [0033] Para poder determinar, dado el caso, también el contenido de CI de una muestra acuosa, se puede prever insertar en el recipiente de muestra 1 un ánodo con una sobretensión muy reducida frente a la evolución de oxígeno, particularmente, de cobre y/o plata, que provoque una evolución de gas sin oxidación de COD en la solución de ácido fosfórico. La solución de ácido fosfórico se puede introducir en la muestra acuosa, por ejemplo, inyectando ácido fosfórico (H₃PO₄) en la muestra acuosa con el recipiente de muestra 1 cerrado. De forma alternativa, el ánodo de la celda de electrólisis puede presentar una capa exterior de un metal que se disuelva con un flujo de corriente anódica, como por ejemplo, cobre o plata, en donde se introduzca detrás de esta capa, en una cavidad o un depósito, ácido fosfórico o un sólido que forme ácido fosfórico, por ejemplo, pentóxido de fósforo, en donde esta sustancia se libera después de disolverse la capa, de manera que se acidifica la muestra. Mediante la acidificación se libera el dióxido de carbono enlazado inorgánicamente hacia el espacio de gas, en el que se detecta el ascenso de dióxido de carbono equivalente. En otra forma de realización de la invención, el ánodo se puede construir con múltiples capas, con un electrodo de diamante o un electrodo de dióxido de plomo como capa de base, y una capa de cobre y/o plata, así como un depósito con ácido fosfórico o un sólido que forme ácido fosfórico. Un ánodo de este tipo permite un análisis en dos etapas, en concreto, primero la medición del CI y, a continuación, la medición del COD/COT en un solo análisis. El electrodo de diamante o el electrodo de dióxido de plomo situado detrás con una sobretensión elevada no inicia la oxidación del compuesto orgánico hasta la disolución de la capa de cobre y/o plata. De esta forma se puede asociar el CO₂ liberado en la primera fase del análisis al carbono inorgánico. La asociación a valores absolutos de CI tiene lugar, al igual que la asociación de los valores del COD, mediante una «comparación» con soluciones estándares adecuadas en forma de rectas de calibración o curvas de calibración, como es habitual según el estado de la técnica anterior.

35 [0034] Estos recipientes de muestra 1 también pueden formar parte de un sistema de medición que trabaje de forma continua. En este caso, las muestras se toman mediante un sistema de toma de muestras automático y se llenan con ellas las piezas inferiores 3 que se encuentran en un inyector de muestras automático. La colocación de las piezas superiores 2 tiene lugar de forma automática, al igual que la colocación del recipiente de muestra 1 en el aparato de medición 1.

40 [0035] La invención no se limita al ejemplo de realización representado. Así, es posible, por ejemplo, configurar el cuerpo de muestra de forma distinta a una forma cilíndrica, por ejemplo, en forma de paralelepípedo.

[0036] Lista de números de referencia

- 1 Recipiente de muestra
- 2 Pieza superior
- 45 2a Porción superior
- 2b Porción central
- 2c Porción inferior
- 3 Pieza inferior
- 3a Porción superior
- 50 3b Estrechamiento
- 3c Porción inferior

ES 2 660 300 T3

	4	Perforación
	4a	Porción de perforación
	4b	Porción de perforación central
	5	Canal de unión
5	6, 7	Electrodos
	8	Membrana o rejilla
	9	Tamiz molecular
	10	Aparato de valoración
	11	Pieza de base
10	12	Tapa
	13	Receptáculo
	14	Sensor
	15	Elemento de cierre anular

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método electroquímico para determinar el contenido de COD (carbono orgánico disuelto) y/o COT (carbono orgánico total) y/o CI (carbono inorgánico) en una muestra acuosa mediante oxidación anódica en electrodos en una celda de electrólisis cerrada, en donde el carbono se oxida, al menos en parte, de modo que forma dióxido de carbono (CO_2), caracterizado por que el dióxido de carbono formado se acumula en un espacio de gas cerrado, en donde, en la zona del ascenso esencialmente lineal del contenido de CO_2 en el espacio de gas, se calcula la velocidad a la que tiene lugar este ascenso y esta se utiliza en una unidad de valoración para calcular el contenido de COD y/o COT y/o CI.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza como ánodo en la celda de electrólisis un ánodo con sobretensión frente a la formación de oxígeno, particularmente, un electrodo de diamante dopado o un electrodo de dióxido de plomo, y por que, durante el funcionamiento, se supera el potencial de la sobretensión de manera que, además de los radicales OH, se forma oxígeno en forma gaseosa.
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que el CO_2 formado en la celda de electrólisis atraviesa un desecante, particularmente, un tamiz molecular (9), delante del espacio de gas.
- 15 4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que, en la muestra acuosa, antes de introducirse en la celda de electrólisis, se transforman en carbono disuelto los compuestos de carbono en partículas presentes difíciles de oxidar, en donde la transformación se lleva a cabo, preferiblemente, mediante sustancias químicas de digestión, como ácidos, bases o sustancias hidrogenantes.
- 20 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la muestra acuosa se filtra antes de introducirse en la celda de electrólisis.
- 25 6. Dispositivo con una celda de electrólisis cerrada y, al menos, un sensor de CO_2 (14) para determinar el contenido de COD (carbono orgánico disuelto) y/o COT (carbono orgánico total) y/o CI (carbono inorgánico) en una muestra acuosa mediante oxidación anódica en los electrodos de la celda de electrólisis, en donde el sensor de CO_2 (14) mide el CO_2 formado, caracterizado por que se proporcionan recipientes de muestra (1) independientes y un aparato de medición (10) externo, en donde el aparato de medición (10) presenta un receptáculo para insertar un recipiente de muestra (1) y está provisto del sensor de CO_2 (14), que se coloca en el interior de un elemento alojado de forma giratoria en el aparato de medición (10), particularmente, de una tapa (12), de forma que se puede colocar sobre el recipiente de muestra (1) insertado para formar o participar en la formación de un espacio de gas cerrado en el recipiente de muestra (1), en donde, en la zona del ascenso esencialmente lineal del contenido de CO_2 en el espacio de gas cerrado, se detecta la velocidad a la que tiene lugar este ascenso y esta se utiliza en una unidad de valoración para calcular el contenido de COD y/o COT y/o CI.
- 30 7. Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado por que el recipiente de muestra presenta una pieza superior (2) y una pieza inferior (3) que contiene la celda de electrólisis, en donde la pieza inferior (3) se realiza, preferiblemente, como un cuerpo alargado, por ejemplo, en forma de cilindro hueco, el cual está abierto por arriba y está provisto de orificios por el lado, en los cuales se insertan los electrodos (6, 7) desde fuera de forma estanca.
- 35 8. Dispositivo según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que la pieza superior (2) se configura como un cuerpo alargado, por ejemplo, cilíndrico, que se puede colocar sobre la pieza inferior (3) e incluye, en su porción superior, (2a) un espacio abierto hacia arriba que forma el espacio de gas.
- 40 9. Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que se incluye un desecante, particularmente, un tamiz molecular (9) en la pieza superior (2), por debajo del espacio abierto hacia arriba, en donde el desecante (9) se encuentra preferiblemente entre dos membranas y/o rejillas (8) que son permeables a los gases y mayoritariamente impermeables a los líquidos.
10. Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado por que el aparato de medición (10) incluye una unidad de control, preferiblemente, también la unidad de valoración.
- 45 11. Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado por que los datos de medición se pueden consultar desde el aparato de medición (10) hasta un aparato externo, como un teléfono móvil, una tableta y similares, y se pueden

guardar y seguir procesando en los mismos, en donde el control de la medición y la valoración del resultado de medición tienen lugar, preferiblemente, desde el aparato externo o en este.

5 12. Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 11, caracterizado por que se inserta en el recipiente de muestra (1) un ánodo con una sobretensión muy reducida frente a la evolución de oxígeno, particularmente, de cobre y/o plata, que provoca una evolución de gas sin oxidación de COD en la solución de ácido fosfórico.

10 13. Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 11, caracterizado por que el ánodo presenta en el recipiente de muestra (1) una capa exterior que es un electrodo de cobre y/o plata, en donde, detrás de esta capa, se encuentra un depósito que incluye un material que forma ácido fosfórico, preferiblemente, pentóxido de fósforo, en donde, preferiblemente, el ánodo presenta, detrás del depósito, una capa de un electrodo de diamante o un electrodo de dióxido de plomo.

15 14. Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 13, caracterizado por que los recipientes de muestra (1) y el aparato de medición (10) son componentes de un sistema de medición que trabaja de forma continua y automática, particularmente, con un sistema de toma de muestras automático, un llenado automático, con las muestras, de las piezas inferiores (3) que se encuentran en un inyector de muestras automático, una colocación automática de las piezas superiores (2) y una colocación automática en el aparato de medición (10).

15 15. Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 14, caracterizado por que se incorpora, al menos, una sonda de ultrasonidos en el aparato de medición (10), por debajo o al lado del receptáculo (13) para el recipiente de muestra (1).

Fig. 3a Sección III-III

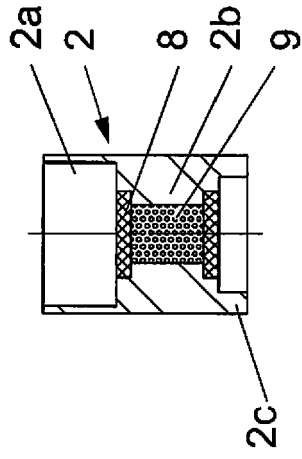


Fig. 3b Sección III-III

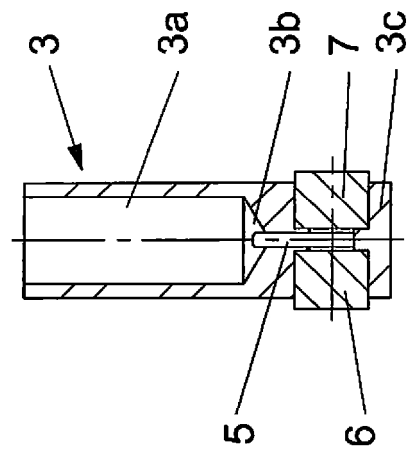


Fig. 2

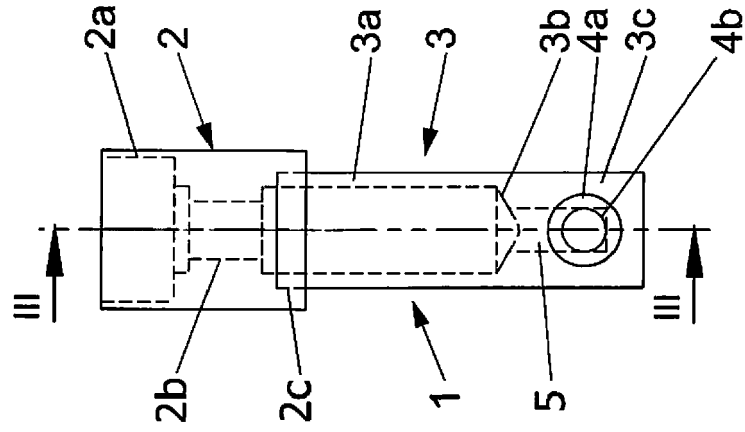


Fig. 1

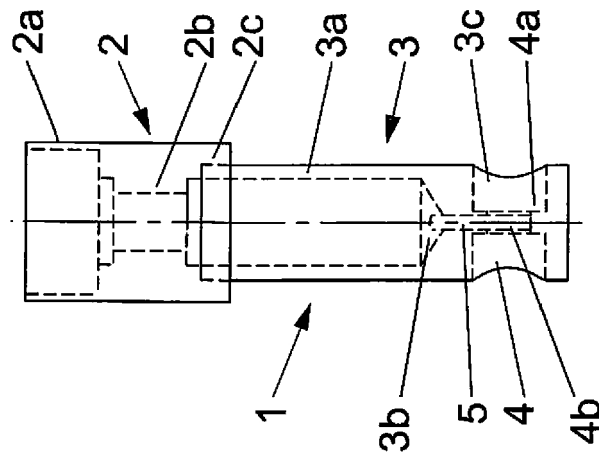


Fig. 4

