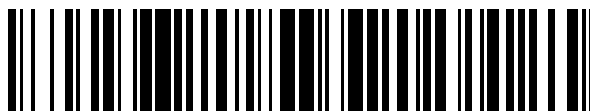


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 972**

51 Int. Cl.:

G01N 21/17 (2006.01)

G01N 21/27 (2006.01)

G01N 21/3577 (2014.01)

G01N 21/03 (2006.01)

G01N 21/11 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2015 E 15191297 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3136083**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la determinación de una concentración de sustancia o de una sustancia en un medio líquido**

30 Prioridad:

27.08.2015 EP 15182702

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

24.09.2018

73 Titular/es:

**SWAN ANALYTISCHE INSTRUMENTE AG
(100.0%)
Studbachstrasse 13
8340 Hinwil, CH**

72 Inventor/es:

WAGNER, HEINZ

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 682 972 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo para la determinación de una concentración de sustancia o de una sustancia en un medio líquido

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la determinación de al menos una concentración de sustancia o de al menos una sustancia en un medio líquido, así como a un dispositivo para ello según el preámbulo de la reivindicación 10.

El análisis espectroscópico es un campo amplio, en el cual se determinan la composición y las propiedades de un material en una fase cualquiera, gas, líquido, sustancia sólida, de los espectros electromagnéticos, de la interacción (por ejemplo, absorción, luminiscencia o emisión) con energía.

10 Un ámbito de aplicación, conocido en particular como espectroscopia de absorción, comprende la medición de espectros de absorción ópticos de sustancias líquidas. Un espectro de absorción es la distribución de la amortiguación de luz (mediante absorción) en función de la longitud de la onda de luz. La estructura principal de un espectrofotómetro consiste en que la sustancia a examinar se introduce en un recipiente transparente, denominado también por ejemplo como cubeta o célula de muestra. Se acoplan rayos electromagnéticos (luz) de una longitud de
15 onda λ conocida (por ejemplo, en el rango ultravioleta, infrarrojo, visible, etc.) y de la intensidad I en el recipiente. Una unidad de medición o un detector, que mide la intensidad de la luz saliente, se dispone en el lado opuesto del recipiente. En este caso se denomina la longitud, la cual recorre la luz en la muestra, como longitud de onda o separación d .

20 En la mayoría de los espectrofotómetros se usan cubetas estandarizadas, las cuales presentan una longitud de onda de 1 cm y una capacidad de almacenamiento de 50 a 2000 μm .

Para una muestra, la cual consiste en una única sustancia homogénea con una concentración c , es válida para la luz transmitida a través de la muestra la ley de Lambert, Beer y Bouguer:

$$A = \log\left(\frac{\Phi_0}{\Phi_{tr}}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

25 En este caso A es la extinción (o absorción, Φ_{tr} la intensidad tras la transmisión, Φ_0 la intensidad inicial, ε el coeficiente de extinción (que normalmente en caso de una longitud de onda λ predeterminada es constante), c la concentración y d la longitud de onda. Para indicaciones adicionales en relación con las bases de la espectrofotometría y los conceptos y definiciones que aquí se usan se remite a la norma DIN 38404-3 (versión de julio de 2005).

En caso de haber contenidas en la muestra varias sustancias, resulta una absorción total A_{tot} como sigue:

$$A_{tot} = \left(\sum_j \varepsilon_j(\lambda) \cdot c_j \right) \cdot d$$

30 Las normas brevemente mencionadas anteriormente se tienen en consideración en particular también en la supervisión de la calidad del agua, la cual se repite de manera continua. Tal como se describe en DIN 38404-3, la determinación se produce con una longitud de onda $\lambda = 254$ nm, en todo caso también adicionalmente con $\lambda = 550$ nm.

35 Ha podido verse en dispositivos conocidos, que en el caso de un llamado monitoreo en línea, en el cual se produce una determinación constante y repetida de la calidad del agua con el mismo instrumento de medición, como consecuencia de un ensuciamiento de la ventana de cubeta, a través de la cual se acoplan las ondas electromagnéticas, resulta un desplazamiento del punto cero del instrumento, debido a lo cual resultan fallos de medición. Bien es cierto que puede determinarse de nuevo el punto cero a intervalos regulares, en cuanto que se
40 usa un líquido de calibración (por ejemplo, agua ópticamente pura según DIN ISO 3696, 7.4) con absorción conocida para la medición.

Otra posibilidad de hacer frente al problema del ensuciamiento consiste en usar un llamado fotómetro de 2 haces, en el cual, además del canal de medición se usa un canal de referencia, de manera preferente con agua ópticamente pura, suponiéndose que ambos canales se ensucian de igual manera y de esta manera el desplazamiento es igual.
45 Con respecto a esto se remite a una redacción con el título "Drinking Water and Open Waters Application Sheet, V 2.0" (S::can Messtechnik GmbH, Viena, página 5, capítulo 4 en "Long-term stability").

Finalmente se ha propuesto también una limpieza mecánica de las ventanas de cubeta con una rasqueta o con aire a presión. En lo que a ello se refiere se remite igualmente a la redacción mencionada anteriormente, y en concreto a

la página 5, capítulo 3 en "Lower crosssensivity on turbidity, coloration, window deposit, etc." y a la redacción con el título "UVAS plus sc – Die kontinuierliche Bestimmung der organischen Abwasserbelastung" (página 2, capítulo "Messprinzip", Hach Lange GmbH).

5 Los instrumentos conocidos tienen la desventaja de que la eficiencia de la limpieza o bien no se puede o solo puede estimarse difícilmente o que una calibración conduce a interrupciones en la monitorización. Todos los procedimientos conocidos tienen en común que son relativamente complicados y por lo tanto laboriosos de realizar.

Es por tanto tarea de la presente invención indicar un procedimiento el cual no presente al menos una de las desventajas mencionadas anteriormente.

10 El procedimiento reivindicado en la reivindicación 1 soluciona la tarea mencionada anteriormente. Otras variantes de realización, así como un dispositivo, se indican en otras reivindicaciones.

La presente invención se refiere en primer lugar a un procedimiento para la determinación de al menos una concentración de sustancia o de una sustancia en un medio líquido, consistiendo el procedimiento en,

- 15 - que se introduce medio líquido con una velocidad de flujo predeterminada en un recipiente con forma conocida,
- que se acoplan ondas electromagnéticas con una longitud de onda predeterminada o con rango de longitudes de onda predeterminado en el medio líquido contenido en el recipiente, recorriendo las ondas electromagnéticas un recorrido en el medio líquido, que es dependiente del estado de llenado del medio líquido en el recipiente,
- que se miden intensidades de las ondas electromagnéticas tras haber sido recorrido el recorrido en el medio líquido en al menos dos momentos predeterminados o en al menos dos estados de llenado predeterminados del recipiente, y
- 20 - que tras una última medición de intensidad se determina la al menos una concentración de sustancia o la al menos una sustancia mediante el uso de las intensidades medidas y de los al menos dos momentos predeterminados o de los al menos dos estados de llenado predeterminados.

25 En cuanto que se llevan a cabo al menos dos mediciones de intensidad con diferentes estados de llenado de medio líquido en el recipiente, un posible desplazamiento del punto cero, el cual puede resultar por ejemplo debido a ensuciamiento del recipiente, no tiene influencia ninguna en la exactitud de la concentración obtenida. Una limpieza del recipiente o una calibración mediante un canal de medición separado o una medición con agua ópticamente pura pueden suprimirse por completo. De esta manera se ha obtenido un instrumento de medición extremadamente robusto y resistente a los fallos.

Una variante de realización del procedimiento según la invención comprende los pasos adicionales de

- 30 - que se miden n intensidades en n estados de llenado, eligiéndose los n estados de llenado preferentemente de manera equidistante, y
- que las concentraciones de sustancia se determinan conforme a la siguiente fórmula:

$$c_i = \frac{\ln \Phi_i(x_i) - \ln \Phi_{i-1}(x_{i-1})}{-2.302 * \epsilon * (x_i - x_{i-1})}$$

35 siendo c_i la concentración de sustancia i ésima, x_i el estado de llenado i ésimo, $\Phi_i(x_i)$ una intensidad i ésima medida con un estado de llenado x_i , i el índice, que va en número entero de 1 a n, y ϵ el coeficiente de extinción, y presentando n un valor en el intervalo de 1 a algunos 100, preferentemente un valor en el intervalo de 10 a 100.

Otras variantes de realización del procedimiento según la invención comprenden los pasos adicionales de

- que se detecta un primer estado de llenado, en el cual se mide una primera intensidad,
 - que se detecta un último estado de llenado, en el cual se mide una última intensidad,
- 40 produciéndose la detección del primer estado de llenado y/o del último de llenado de manera preferente con una barrera de luz.

Otras variantes de realización del procedimiento según la invención comprenden el paso de que la concentración de sustancia c se calcula o bien mediante generación de valor medio a partir de las n concentraciones de sustancia c_i con $i = 0 \dots n$ o mediante regresión lineal, en particular mediante regresión lineal simple.

45 En otras variantes de realización del procedimiento según la invención la velocidad de flujo del medio líquido es constante.

50 En otras variantes de realización del procedimiento según la invención el recipiente es una cubeta, cuyo eje longitudinal se extiende esencialmente en vertical y presenta una superficie de sección transversal constante, acoplándose las ondas electromagnéticas de manera preferente desde abajo en la cubeta y midiéndose la intensidad de manera preferente por encima de la cubeta.

Otras variantes de realización del procedimiento según la invención comprenden los pasos adicionales de

- que el recipiente se vacía automáticamente tras la última medición de intensidad y
- que tras la finalización del vaciado el recipiente se llena automáticamente con nuevo medio líquido para un nuevo ciclo de medición.

5 Otras variantes de realización del procedimiento según la invención comprenden el paso de que los estados de llenado se determinan a través de una medición temporal.

Otras variantes de realización del procedimiento según la invención comprenden el paso de que los estados de llenado se determinan a través de la absorción de un agente disolvente, con una longitud de onda, en la cual absorbe solo el agente disolvente y no las sustancias disueltas.

10 En otras variantes de realización del procedimiento según la invención las ondas electromagnéticas presentan una longitud de onda de 254 nm o de 550 nm.

La invención se refiere además de ello a un dispositivo para la determinación de una concentración de sustancia o de al menos una sustancia en un medio líquido, comprendiendo el dispositivo:

- un recipiente con forma conocida,
- 15 - una fuente para la producción de ondas electromagnéticas,
- una unidad de medición para la medición de ondas electromagnéticas y
- una instalación de transporte, la cual está unida a través de un canal de conexión con el recipiente,
- que la fuente puede entregar ondas electromagnéticas al recipiente, de manera que las ondas electromagnéticas recorren un recorrido en el medio líquido, que es dependiente de un estado de llenado del medio líquido en el
- 20 recipiente,
- que pueden medirse intensidades de las ondas electromagnéticas tras haber recorrido el recorrido en el medio líquido en al menos dos momentos predeterminados o en al menos dos estados de llenado predeterminados del recipiente con la unidad de medición y
- que una unidad de cálculo está unida con la fuente, con la unidad de medición y con la unidad de transporte de
- 25 manera operativa, estando configurada la unidad de cálculo para la determinación de la al menos una concentración de sustancia o de la al menos una sustancia debido a la intensidad medida y a los al menos dos momentos predeterminados o a los al menos dos estados de llenado predeterminados. Una variante de realización de procedimiento según la invención se caracteriza porque,
- la unidad de medición está configurada para medir n intensidades en n estados de llenado, eligiéndose los n
- 30 estados de llenado de manera preferente de forma equidistante, y
- la unidad de cálculo está configurada para determinar concentraciones de sustancia conforme a la siguiente fórmula:

$$c_i = \frac{\ln \Phi_i(x_i) - \ln \Phi_{i-1}(x_{i-1})}{-2.302 * \epsilon * (x_i - x_{i-1})}$$

35 siendo c_i la concentración de sustancia i ésima, x_i el estado de llenado i ésimo, $\Phi_i(x_i)$ una intensidad i ésima medida con un estado de llenado x_i , i el índice, que va en número entero de 1 a n , y ϵ el coeficiente de extinción, y presentando n un valor en el intervalo de 1 a algunos 100, preferentemente un valor en el intervalo de 10 a 100. Según otras formas de realización el dispositivo según la invención está configurado para

- detectar un primer estado de llenado y medir en este caso una primera intensidad,
- detectar un último estado de llenado y medir en este caso una última intensidad, estando prevista para la
- 40 detección del primer estado de llenado y/o del último estado de llenado, de manera preferente una primera barrera de luz o una segunda barrera de luz.

Otras variantes de realización del dispositivo según la invención consisten en que la unidad de cálculo está configurada para calcular la concentración de sustancia c en la unidad de cálculo o bien mediante generación de

45 valor medio a partir de las n concentraciones de sustancia c_i con $i = 1 \dots n$ o mediante regresión lineal, en particular mediante regresión lineal simple. Otras variantes de realización del dispositivo según la invención consisten en que está previsto un dispositivo de transporte, el cual está conectado operativamente con el canal de conexión, estando configurada la instalación de transporte para transportar medio líquido preferentemente con velocidad de flujo constante al recipiente.

Otras variantes del procedimiento según la invención consisten en que la instalación de transporte comprende para

50 el llenado y para el vaciado del recipiente una válvula de conmutación accionable automáticamente. Otras variantes de realización del dispositivo según la invención consisten en que el recipiente es una cubeta, cuyo eje longitudinal se extiende esencialmente en vertical y presenta una superficie de sección transversal constante, acoplándose las ondas electromagnéticas preferentemente desde abajo en la cubeta y midiéndose la intensidad preferentemente por encima de la cubeta.

Otras variantes de realización del dispositivo según la invención consisten en que el recipiente está dispuesto invertido en el sentido de una sonda de inmersión, pudiendo ajustarse un estado de llenado en el recipiente mediante desplazamiento de aire.

5 Otras variantes de realización del dispositivo según la invención consisten en que la fuente está configurada para generar ondas electromagnéticas con longitudes de onda de 254 nm y 550 nm. Otras variantes de realización del dispositivo según la invención consisten en que con el recipiente hay conectado de manera comunicada un tubo de visión, a través del cual pueden determinarse al menos el primer estado de llenado y el último estado de llenado.

10 Se hace referencia expresamente a que las anteriores variantes de realización pueden combinarse de la manera que se quiera. Solo quedan excluidas aquellas combinaciones de variantes de realización, las cuales conducirían mediante combinación a una contradicción.

Los ejemplos de realización de la presente invención se explican a continuación con mayor detalle mediante figuras. Muestran:

La Fig. 1 una primera variante de realización de un dispositivo según la invención,

La Fig. 2 una segunda variante de realización de un dispositivo según la invención,

15 La Fig. 3 una tercera variante de realización de un dispositivo según la invención,

La Fig.4 una cuarta variante de realización de un dispositivo según la invención y

La Fig. 5 un diagrama de flujo con pasos de procedimiento individuales del procedimiento según la invención.

20 En la Fig. 1 se representa una primera variante de realización del dispositivo según la invención esquemáticamente. Un recipiente 1 con forma conocida se llena con un medio líquido 3 a examinar a través de un canal de conexión 2, el cual conecta el recipiente 1 con una instalación de transporte 13. La instalación de transporte 13 puede realizarse de cualquier manera, cumple sin embargo las siguientes funciones:

- establecimiento de una velocidad de flujo predeterminada para el medio líquido 3 que entra en el recipiente 1, siendo la velocidad de flujo en una variante de realización de la invención constante.
- Posibilidad de poder vaciar por su parte el recipiente 1 tras una medición que aún ha de explicarse.

25 Las funciones mencionadas no han de estar realizadas obligatoriamente en una unidad, la instalación de transporte 13 según la Fig. 1, sino que pueden estarlo en varias unidades.

La velocidad de flujo predeterminada se genera por ejemplo con una bomba de dosificación (por ejemplo, en forma de una bomba de desplazamiento, en particular una bomba de rueda dentada) o con un recipiente con nivel de muestra constante (Constant Head) y con un capilar como salida de muestra a la cubeta.

30 Una fuente 4 para la generación de ondas electromagnéticas 8 (luz) se dispone por ejemplo por debajo del recipiente 1, de manera que las ondas electromagnéticas 8 pueden acoplarse de tal manera que una longitud de onda recorrida por estas ondas electromagnéticas es dependiente de un estado de llenado de medio líquido 3 en el recipiente 1. En correspondencia con ello las ondas electromagnéticas 8 atraviesan desde abajo (como se representa en la Fig. 1) o desde arriba el medio líquido 3 contenido en el recipiente 1 hasta que la intensidad restante de las ondas electromagnéticas 8 emitidas por la fuente 4 se mide mediante una unidad de medición 7. En correspondencia con ello la unidad de medición 7 está dispuesta en la trayectoria de los rayos de las ondas electromagnéticas 8 emitidas por la fuente 4, opuesta a la fuente 7, de manera que la unidad de medición 7 puede determinar la intensidad de las ondas electromagnéticas 8 tras atravesar el medio líquido 3 contenido en el recipiente 1.

40 Para un agrupamiento de las ondas electromagnéticas 8 emitidas por la fuente 4 y para una concentración de las ondas electromagnéticas tras atravesar el medio líquido 3 contenido en el recipiente 1, pueden estar previstas lentes o sistemas de lentes 5 y 6. De esta manera se aumenta la eficiencia mediante mayor rendimiento luminoso.

45 La fuente 4, la unidad de medición 7 y la instalación de transporte 13 están conectadas operativamente con una unidad de cálculo 16, debido a lo cual puede producirse un control del dispositivo según la invención según un desarrollo que aún ha de ser explicado.

El recipiente 1, tal como puede verse en la Fig. 1, puede ser por ejemplo una cubeta, la cual presenta al menos en la zona de base una ventana transparente, a través de la cual las ondas electromagnéticas de la fuente 4 pueden acceder al medio líquido 3.

50 Las ondas electromagnéticas 8 emitidas por la fuente 4 presentan por ejemplo una longitud de onda λ de 254 nm o de 550 nm en consonancia con la ya mencionada norma DIN 38404-3 (julio 2005). En dependencia de un máximo de absorción, el cual es dependiente de las sustancias a detectar, puede seleccionarse a elección la longitud de onda. En correspondencia con ello son concebibles en todo caso otras longitudes de onda diferentes de las

mencionadas anteriormente.

Es concebible en particular también, tal como se indica arriba, que las ondas electromagnéticas 8 emitidas por la fuente 4, cubran un espectro predeterminado, incluido un intervalo de longitudes de ondas predeterminado, y no solo una o dos longitudes de onda, como está previsto según DIN 38404-3. Al mismo tiempo la unidad de medición 7 ha de estar configurada de tal manera que puedan determinarse o medirse intensidades en varias frecuencias, por consiguiente de igual manera en un espectro o intervalo de longitudes de onda predeterminadas. De esta manera se da lugar a la posibilidad de poder determinar en el sentido del procedimiento o dispositivo conocido según el documento EP-0 600 334 B1 sustancias presentes y sus proporciones en el medio líquido 3. En correspondencia con el documento EP-0 600 334 B1 están previstos una serie de canales de medición, cuyos resultados se procesan de manera correspondiente en la unidad de cálculo 16.

La Fig. 2 muestra otra forma de realización del dispositivo según la invención para la determinación de al menos una concentración de sustancia o de al menos una sustancia en un medio líquido 3. Pueden reconocerse por su parte los componentes ya representados en la Fig. 1 y provistos de las mismas referencias como en ella. Éstos son el recipiente 1, el canal de conexión 2, la instalación de transporte 13, la fuente 4 para ondas electromagnéticas 8, la unidad de medición 7, la unidad de cálculo 16 y las lentes o los sistemas de lentes 5 o 6 tras la fuente 4 o delante de la unidad de medición 7.

En la variante de realización representada en la Fig. 2 está previsto adicionalmente un tubo de visión 12, el cual está conectado con el recipiente 1 a través de un canal de conexión adicional, de manera que el estado de llenado en el tubo de visión 12 se corresponde con aquel del recipiente 1. De esta manera se da la posibilidad de que pueda determinarse el estado de llenado, por ejemplo, con barreras de luz LS1 y LS2, en el lugar de las barreras de luz LS1, LS2.

Está prevista además de ello en la zona de la fuente 4 una unidad de transmisión 9 parcialmente transparente (por ejemplo en forma de un espejo parcialmente transparente), la cual deja pasar las ondas electromagnéticas de la fuente 4 en dirección de la unidad de medición 7, pero también desvía las ondas electromagnéticas generadas por una fuente adicional 11 en dirección de la unidad de medición 7. Por consiguiente las fuentes 4 y 11 pueden generar ondas electromagnéticas con diferentes longitudes de onda λ y acoplar las mismas simultáneamente o escalonadas en el tiempo en el medio líquido 3 en el recipiente 1. En relación con el requisito de la norma DIN 38404-3 (versión de julio de 2015) la fuente 4 puede generar por ejemplo ondas electromagnéticas con una longitud de onda λ de 254 nm y la fuente 11 ondas electromagnéticas con una longitud de onda λ de 550 nm. De esta manera se obtiene un instrumento compacto, el cual permite una medición precisa de las intensidades restantes en caso de dos longitudes de onda λ diferentes.

Como ocurre ya en el caso de la fuente 4, también hay postconectada en la fuente 11 adicional una lente o un sistema de lentes 10, para que pueda alcanzarse un rendimiento luminoso máximo en un proceso de medición. Además de ello, la fuente 11 adicional está conectada operativamente de igual manera con la unidad de cálculo para el control. Lo mismo tiene validez para las barreras de luz LS1 y LS2, cuya señal de detección se suministra igualmente a la unidad de cálculo 16 para el procesamiento posterior.

Naturalmente es concebible también en esta forma de realización que las fuentes 4 y 11 puedan emitir un intervalo de longitud de ondas predeterminado en el sentido del documento EP-0 600 334 B1, para poder determinar las sustancias o las concentraciones de sustancia presentes en el medio líquido 3, por su parte según las enseñanzas del documento EP-0 600 334 B1.

La Fig. 3 muestra otra variante de realización del dispositivo según la invención, representándose en la Fig. 3 por su parte el recipiente 1, el canal de conexión 2 y la fuente 4. De manera adicional a las variantes de realización representadas en las Figs. 1 y 2, la variante de realización mostrada en la Fig. 3 comprende en el recipiente 1 un contenedor 20, el cual en su zona de base comprende una ventana de salida 21 para las ondas electromagnéticas 8. La ventana de salida 21 se encuentra frente a una ventana de entrada 22 dispuesta en el recipiente 1, a través de la cual las ondas electromagnéticas 8 generadas por la fuente 4 se acoplan en el medio líquido 3. Es concebible también que la fuente 4 no esté dispuesta tal como se muestra en la Fig. 3 por debajo del recipiente 1, sino en el contenedor 20 y con ello por encima de la ventana 21. En correspondencia con ello la unidad de medición (no representada en la Fig. 3) estaría dispuesta entonces por debajo de la ventana 22.

La variante de realización de la presente invención mostrada en la Fig. 3 se adecua en particular cuando debido a sustancias de alta absorción en el medio líquido 3 solo son posibles distancias x o modificaciones de distancia relativamente pequeñas entre la ventana de entrada 22 y la ventana de salida 21. Este es el caso por ejemplo en medios líquidos con contenido de nitrato. De esta manera el suministro y la evacuación de medio líquido 3 puede producirse en particular con las mismas unidades de dosificación que en las variantes de realización según las Figs. 1 o 2 a través del canal de conexión 2. Además de ello puede determinarse la distancia entre las dos ventanas 21 y 22 a través de una escala dispuesta sobre las paredes laterales del recipiente 1 y del contenedor 20, que se desplazan entre sí en dependencia de la distancia x , con una unidad de lectura 23.

En la Fig. 4 se representa otra variante de realización de la presente invención, la cual debido al principio usado se denomina también por ejemplo como sonda de inmersión. En esta variante de realización el recipiente 1 está dispuesto de manera invertida, de manera que la abertura 24 del recipiente 1 entra en primer lugar en el medio líquido 3 a examinar. Para que el recipiente 1 sumergido de esta manera se llene con medio líquido 3, se deja salir
 5 aire contenido en el recipiente 1 mediante la apertura del canal de conexión 2 de manera dosificada, pudiendo ajustarse de esta manera los estados de llenado deseados en el recipiente 1, los cuales son necesarios para llevar a cabo mediciones de absorción en el sentido del modo de proceder que aún será explicado.

Una vez finalizadas las mediciones de absorción para una muestra, se vuelve a vaciar el recipiente 1, en cuanto que se introduce a presión aire, por ejemplo, de un sistema de aire comprimido presente, el cual consiste en un
 10 contenedor con presión, a través del canal de conexión 2 en el recipiente 1, con lo cual se desplaza el medio líquido 3 del recipiente 1 a través de la abertura 24. Tan pronto como el recipiente 1 está por completo o casi por completo vacío, puede iniciarse un nuevo ciclo de medición.

Si se dispone el canal de conexión 2 separado de la unidad de medición 7, como se muestra en la Fig. 4, queda en la zona superior del recipiente 1 un cojín de aire y el medio líquido 3 no puede entrar en contacto con la unidad de
 15 medición 7, con lo cual la superficie dirigida hacia el medio líquido 3, de la unidad de medición 7, no puede o puede ensuciarse menos.

Mediante el diagrama de flujo representado en la Fig. 5 se explica en lo sucesivo el procedimiento según la invención mediante referencias a los dispositivos según la invención representados en las Figs. 1 a 4.

En un paso I la unidad de control 16 ordena al dispositivo de transporte 13 (Figs. 1 a 3) la introducción de medio líquido 3 con una velocidad de flujo predeterminada en el recipiente 1 (vacío). En el caso de un recipiente 1 con superficie de sección transversal constante y una velocidad de flujo constante el recipiente 1 se llena con un aumento de nivel constante. En la variante de realización según la Fig. 4 se deja salir correspondientemente aire del
 20 recipiente 1, para que se mantenga el aumento de nivel deseado. Una variante de realización alternativa, que puede usarse igualmente en la variante según la Fig. 4, consiste en que se mantiene un nivel deseado mediante la introducción de aire en el recipiente 1. Un flujo de aire constante al recipiente 1 conduce en este caso a una reducción del nivel.

En un paso II se acoplan ondas electromagnéticas 8 con longitud de onda λ predeterminada en el medio líquido 3 contenido en el recipiente 1, recorriendo las ondas electromagnéticas 8 en el medio líquido 3 un recorrido, el cual es dependiente de un estado de llenado x_i del medio líquido 3 en el recipiente 1. Las intensidades de las ondas
 30 electromagnéticas recibidas se miden con la unidad de medición 7 (Figs. 1 a 4).

La medición de la intensidad se repite en al menos otro momento, es decir, con estado de llenado mayor en el recipiente. En el diagrama de flujo según la Fig. 5 esto se realiza mediante la consulta del índice i ($i = 0 \dots n$) y la repetición del paso II, mientras $i < n$. Dado que n no es inferior a 1, se llevan a cabo al menos dos mediciones, llevándose a cabo éstas debido a la diferencia temporal entre las mediciones, con diferentes estados de llenado.

Una vez se han finalizado las mediciones (es decir, $i = n$), se determinan la concentración de sustancia c o las concentraciones de sustancia c_i mediante el uso de las intensidades Φ_i medidas y los al menos dos estados de llenado x_i predeterminados, en el paso III.

De esta manera en el paso IV el recipiente 1 puede volver a vaciarse y de esta manera prepararse la siguiente determinación de concentración c . Se hace referencia de manera expresa a que en el paso IV tras la última medición de intensidad no ha de esperarse. En particular no ha de esperarse a que haya finalizado la determinación de la concentración según el paso III. Más bien puede comenzarse directamente tras la última medición de la intensidad en el paso II con el vaciado del recipiente 1, y con ello con el paso IV.

La medición según la invención de al menos dos intensidades Φ_i en al menos dos estados de llenado x_i del recipiente 1, tiene la gran ventaja de que un potencial desplazamiento del punto cero como consecuencia de un ensuciamiento, por ejemplo la zona de la cubeta por la cual se acoplan las ondas electromagnéticas en el medio líquido, no tiene ninguna influencia sobre los resultados de medición o sobre la concentración c a determinar.

La concentración de sustancia puede determinarse mediante el uso y derivándose de la conocida ley de Lambert, Beer y Bouguer, conforme a la siguiente fórmula:

$$c_i = \frac{\ln \Phi_i(x_i) - \ln \Phi_{i-1}(x_{i-1})}{-2.302 * \epsilon * (x_i - x_{i-1})}$$

siendo c_i la concentración de sustancia i ésima, x_i el estado de llenado i ésimo, $\Phi_i(x_i)$ una intensidad i ésima medida con un estado de llenado x_i , i el índice, que va en número entero de 1 a n , y ϵ el coeficiente de extinción, y presentando n un valor en el intervalo de 1 a algunos 100, preferentemente un valor en el intervalo de 10 a 100.

Como consecuencia de ello se miden intensidades Φ_i en n estados de llenado x_i , seleccionándose los n estados de llenado x_i de manera preferente de forma equidistante.

5 La ventaja esencial con respecto a soluciones conocidas se manifiesta directamente en la fórmula anterior. La intensidad responsable del punto cero, de las ondas magnéticas acopladas en el medio líquido 3 que provienen de la fuente 4 se elimina mediante la formación de diferencia o el desvío según la invención. Por este motivo son necesarias al menos dos mediciones con diferentes estados de llenado x_i en el recipiente.

10 El momento t_i o el estado de llenado x_i , en el que se mide una intensidad $\Phi_i(x_i)$ puede producirse de diferentes maneras: en primer lugar existe la posibilidad de iniciar mediante medición de tiempo tras la finalización del paso IV, una primera medición, o tras otro periodo de tiempo o tras otros periodos de tiempo llevar a cabo respectivamente otra medición u otras mediciones. Dado que se conoce la velocidad de flujo al llenarse el recipiente y se conoce la forma del recipiente, puede determinarse también sin mayor problema el estado de llenado x_i . El estado de llenado x_i y el momento t_i están en estas condiciones en relación directa entre sí y en caso de conocerse una magnitud puede determinarse la otra sin mayor problema.

15 Si se elige n mayor a 1, se obtienen varios valores para la concentración c , en concreto n valores para la concentración, de manera que por ejemplo mediante generación de valor medio o mediante regresión lineal, en particular mediante regresión lineal simple, se obtiene un resultado mejorado para la concentración c .

El procedimiento que se ha explicado anteriormente puede determinarse también de manera análoga para la determinación de sustancias o de proporciones de sustancias en medio líquido 3. Las realizaciones del documento EP-0 600 334 B1 se usan en correspondencia con ello.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la determinación de al menos una concentración de sustancia (c) o de al menos una sustancia en un medio líquido (3), consistiendo el procedimiento en

- 5 - que se introduce medio líquido (3) con una velocidad de flujo predeterminada en un recipiente (1) con forma conocida,
- que se acoplan ondas electromagnéticas con una longitud de onda predeterminada o con rango de longitudes de onda predeterminado en el medio líquido (3) contenido en el recipiente (1), recorriendo las ondas electromagnéticas (8) un trayecto en el medio líquido que es dependiente del estado de llenado (x_i) del medio líquido (3) en el recipiente (1),
- 10 - que se miden intensidades (Φ_i) de las ondas electromagnéticas después de recorrer el trayecto en el medio líquido (3) en al menos dos momentos (t_i) predeterminados o en al menos dos estados de llenado (x_i) predeterminados del recipiente (1), y
- que tras una última medición de intensidad se determina la al menos una concentración de sustancia (c) o la al menos una sustancia mediante el uso de las intensidades (Φ_i) medidas y de los al menos dos momentos (t_i) predeterminados o de los al menos dos estados de llenado (x_i) predeterminados.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, comprendiendo además los pasos de

- que se miden n intensidades (Φ_i) en n estados de llenado (x_i), eligiéndose los n estados de llenado (x_i) preferentemente de manera equidistante, y
- que las concentraciones de sustancia se determinan conforme a la siguiente fórmula:

$$c_i = \frac{\ln \Phi_i(x_i) - \ln \Phi_{i-1}(x_{i-1})}{-2.302 * \epsilon * (x_i - x_{i-1})}$$

siendo c_i la concentración de sustancia iésima, x_i el estado de llenado iésimo, $\Phi_i(x_i)$ una intensidad iésima medida con un estado de llenado x_i , i el índice, que va en número entero de 1 a n, y ϵ el coeficiente de extinción, y presentando n un valor en el intervalo de 1 a algunos 100, preferentemente un valor en el intervalo de 10 a 100.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, comprendiendo además los pasos de

- 25 - que se detecta un primer estado de llenado (x_0), en el cual se mide una primera intensidad (Φ_0),
- que se detecta un último estado de llenado (x_n), en el cual se mide una última intensidad (Φ_n),

produciéndose la detección del primer estado de llenado (x_0) y/o del último de llenado (x_n) de manera preferente con una barrera de luz.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 o 3, comprendiendo además de ello el paso de que la concentración de sustancia c se calcula o bien mediante generación de valor medio a partir de las n concentraciones de sustancia c_i con $i = 1 \dots n$ o mediante regresión lineal, en particular mediante regresión lineal simple.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la velocidad de flujo del medio líquido (3) es constante.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el recipiente (1) es una cubeta, cuyo eje longitudinal se extiende en esencial verticalmente y presenta una superficie de sección transversal constante, acoplándose las ondas electromagnéticas de manera preferente desde abajo en la cubeta y midiéndose la intensidad (Φ_i) de manera preferente por encima de la cubeta.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo además de ello los pasos de que

- 40 - el recipiente (1) se vacía automáticamente tras la última medición de intensidad y
- que tras la finalización del vaciado el recipiente (1) se llena automáticamente con nuevo medio líquido (3) para un nuevo ciclo de medición

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además el paso de que los estados de llenado (x_i) se determinan a través de una medición de tiempo.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual las ondas electromagnéticas presentan una longitud de onda de 254 nm o de 550 nm.

10. Dispositivo para la determinación de al menos una concentración de sustancia (c) o de al menos una sustancia en un medio líquido (3), comprendiendo el dispositivo:

- un recipiente (1) con forma conocida,
- una fuente (4) para la producción de ondas electromagnéticas (),

- una unidad de medición (7) para la medición de ondas electromagnéticas y
- una instalación de transporte (13), que está unida a través de un canal de conexión (2) al recipiente (1), **caracterizado porque**
- la fuente (4) puede emitir ondas electromagnéticas al recipiente (1), de manera que las ondas electromagnéticas recorren un trayecto en el medio líquido (3), que es dependiente de un estado de llenado (x_i) del medio líquido (3) en el recipiente (1),
- la unidad de medición (7) está configurada para medir intensidades de las ondas electromagnéticas tras haber recorrido el trayecto en el medio líquido (3) en al menos dos momentos (t_0, t_n) predeterminados o en al menos dos estados de llenado (x_0, x_n) predeterminados del recipiente (1) y
- una unidad de cálculo (16) está unida a la fuente (4), con la unidad de medición (7) y a la instalación de transporte (13) de manera operativa, estando configurada la unidad de cálculo (16) para la determinación de la al menos una concentración de sustancia (c) o de la al menos una sustancia debido a las intensidades medidas y a los al menos dos momentos (t_i) predeterminados o a los al menos dos estados de llenado (x_i) predeterminados.

11. Dispositivo según la reivindicación 10, **caracterizado porque**

- la unidad de medición (7) está configurada para medir n intensidades (Φ_i) en n estados de llenado (x_i), eligiéndose los n estados de llenado (x_i) de manera preferente de forma equidistante, y
- la unidad de cálculo (16) está configurada para determinar concentraciones de sustancia conforme a la siguiente fórmula:

$$c_i = \frac{\ln \Phi_i(x_i) - \ln \Phi_{i-1}(x_{i-1})}{-2.302 * \varepsilon * (x_i - x_{i-1})}$$

siendo c_i la concentración de sustancia iésima, x_i el estado de llenado iésimo, $\Phi_i(x_i)$ una intensidad iésima medida con un estado de llenado x_i , i el índice, que va en número entero de 1 a n, y ε el coeficiente de extinción, y presentando n un valor en el intervalo de 1 a algunos 100, preferentemente un valor en el intervalo de 10 a 100.

12. Dispositivo según las reivindicaciones 10 u 11, configurado además para

- detectar un primer estado de llenado (x_0), y medir en este caso una primera intensidad (Φ_0),
- detectar un último estado de llenado (x_n), y medir en este caso una última intensidad (Φ_n),

existiendo para la detección del primer estado de llenado (x_0) y/o del último estado de llenado (x_n) preferentemente una primera barrera de luz (LS1) o una segunda barrera de luz (LS2).

13. Dispositivo según una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque** la unidad de cálculo (16) está configurada para calcular la concentración de sustancia c en la unidad de cálculo (16) o bien mediante generación de valor medio a partir de las n concentraciones de sustancia c_i con $i = 1 \dots n$ o mediante regresión lineal, en particular mediante regresión lineal simple.

14. Dispositivo según una de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado porque** está prevista una instalación de transporte (13), que está conectada operativamente al canal de conexión (2), estando configurada la instalación de transporte (13) para transportar el medio líquido (3) de manera preferente con velocidad de flujo constante al recipiente (1).

15. Dispositivo según una de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizado porque** la instalación de transporte (13) comprende para el llenado y para el vaciado del recipiente (1) una válvula de conmutación accionable automáticamente.

16. Dispositivo según una de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizado porque** el recipiente (1) es una cubeta, cuyo eje longitudinal se extiende en esencia verticalmente y presenta una superficie de sección transversal constante, acoplándose las ondas electromagnéticas preferentemente desde abajo en la cubeta (1) y midiéndose la intensidad (Φ) de manera preferente por encima de la cubeta (1).

17. Dispositivo según una de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado porque** el recipiente (1) está dispuesto de manera invertida en el sentido de una sonda de inmersión, pudiendo ajustarse un estado de llenado (x_i) en el recipiente (1) mediante desplazamiento de aire.

18. Dispositivo según una de las reivindicaciones 10 a 17, **caracterizado porque** la fuente (4) está configurada para generar ondas electromagnéticas con longitudes de onda de 254 nm y 550 nm.

19. Dispositivo según una de las reivindicaciones 10 a 18, **caracterizado porque** al recipiente (1) hay conectado de manera comunicada un tubo de visión (12), a través del cual pueden determinarse al menos el primer estado de llenado (x_0) y el último estado de llenado (x_n).

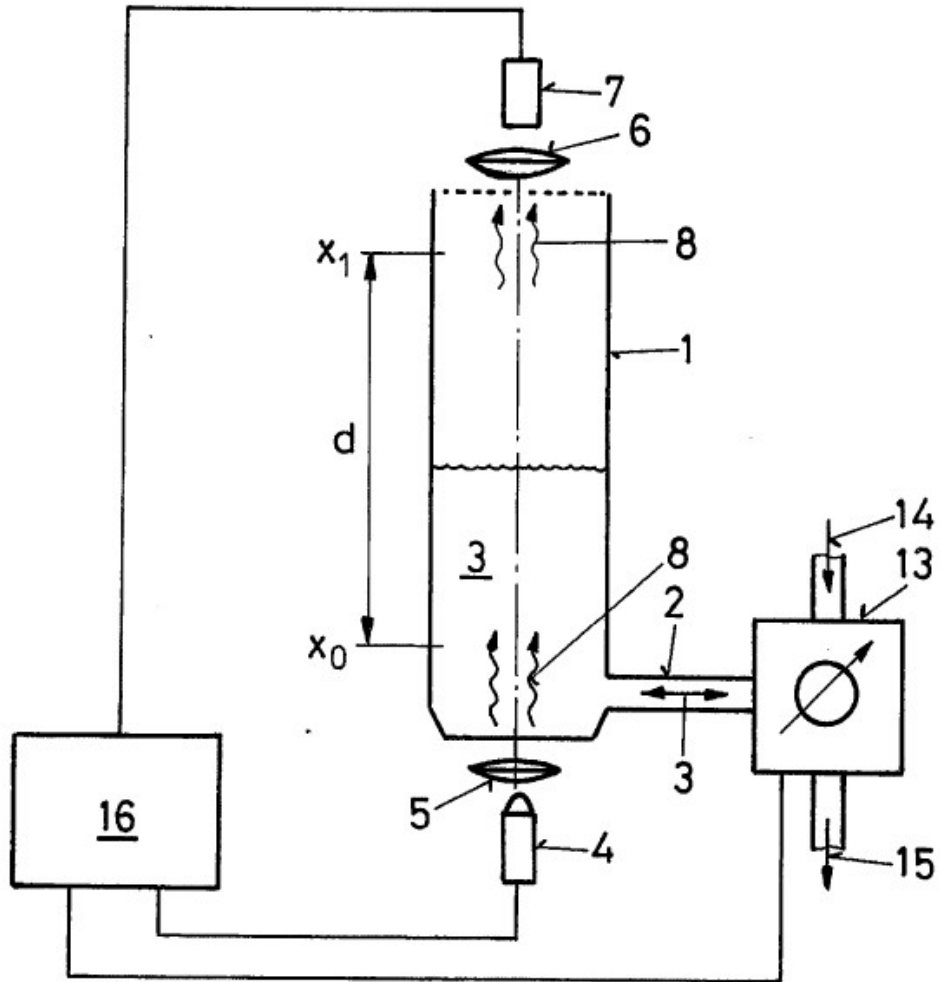


Fig. 1

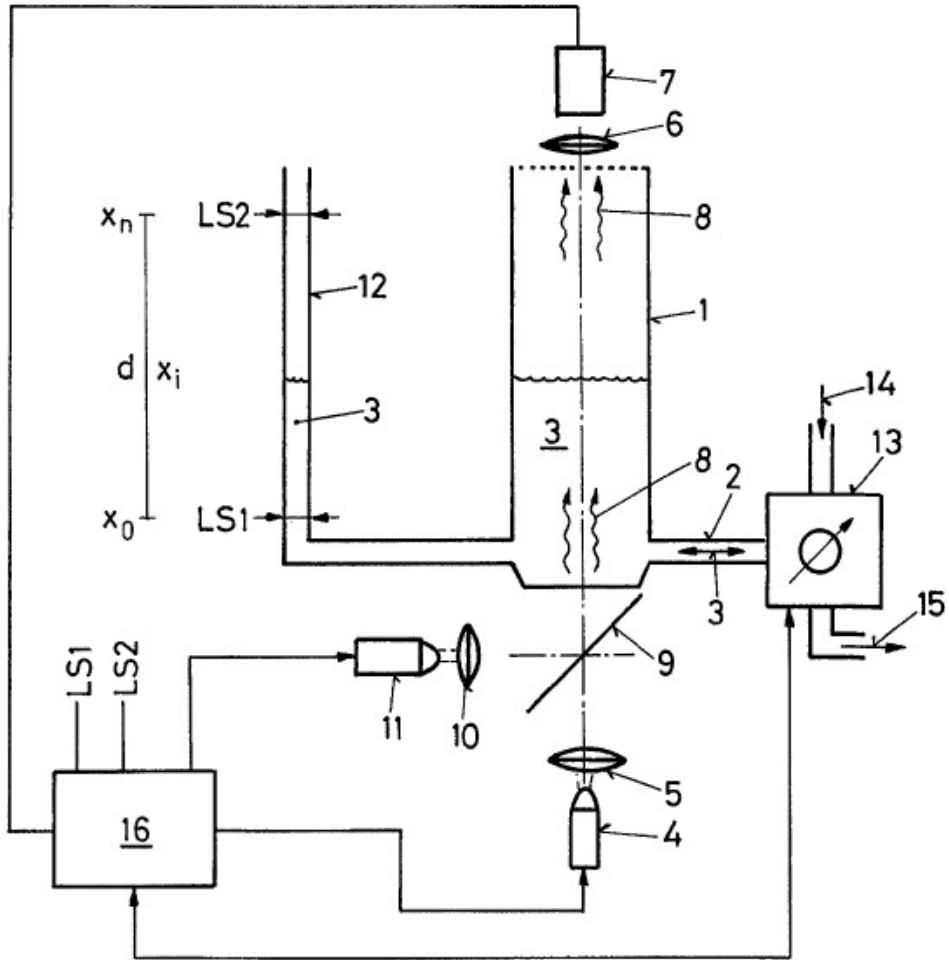


Fig. 2

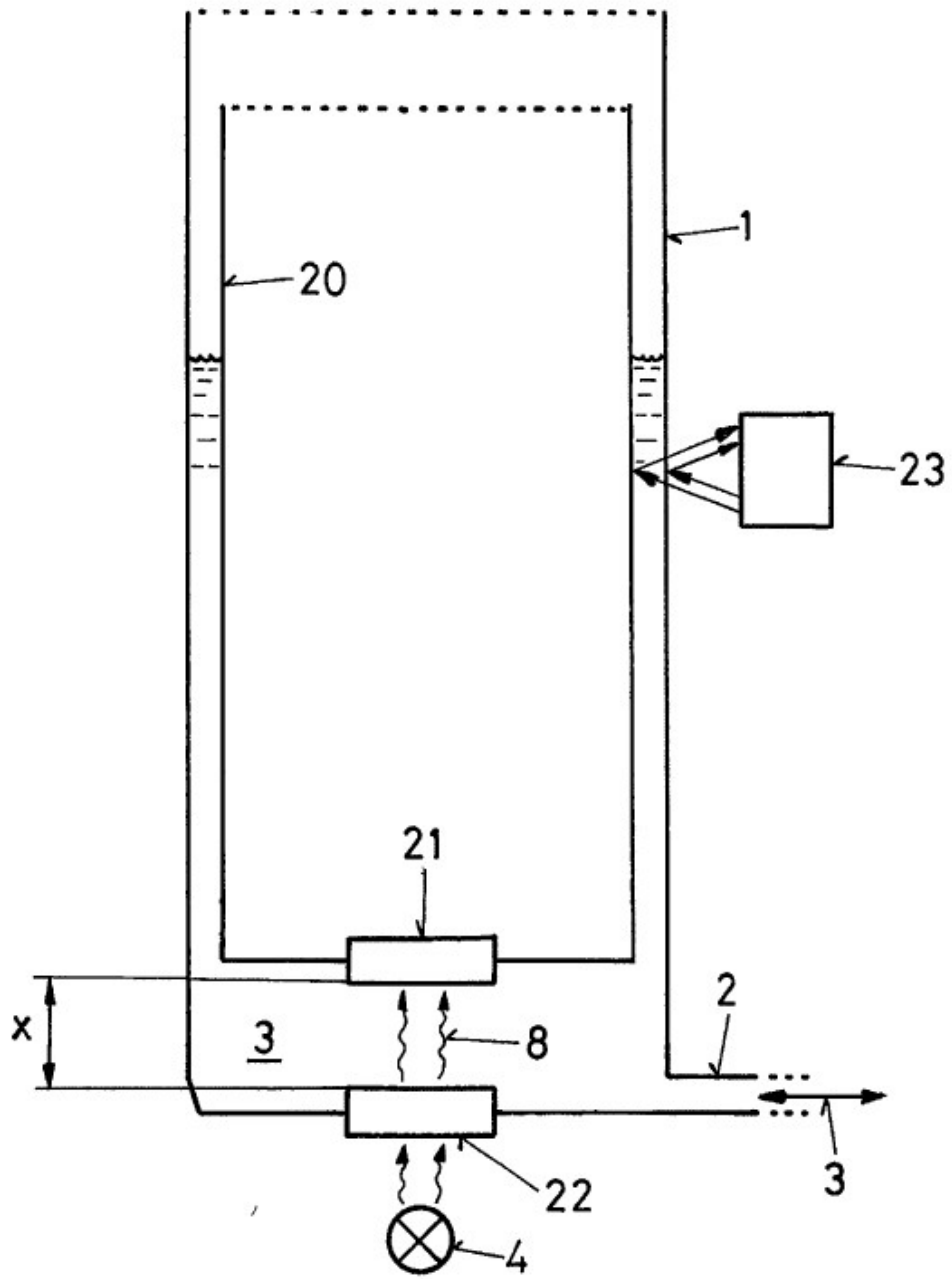


Fig. 3

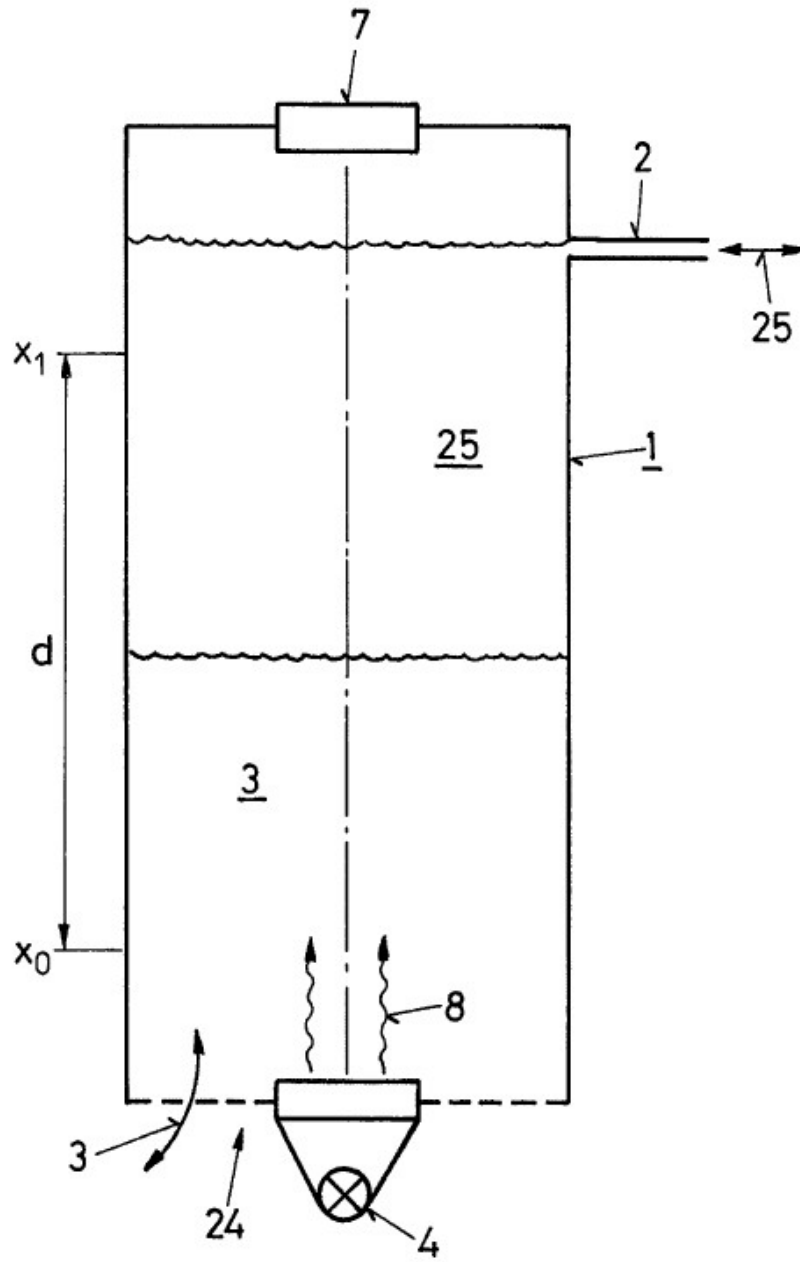


Fig. 4

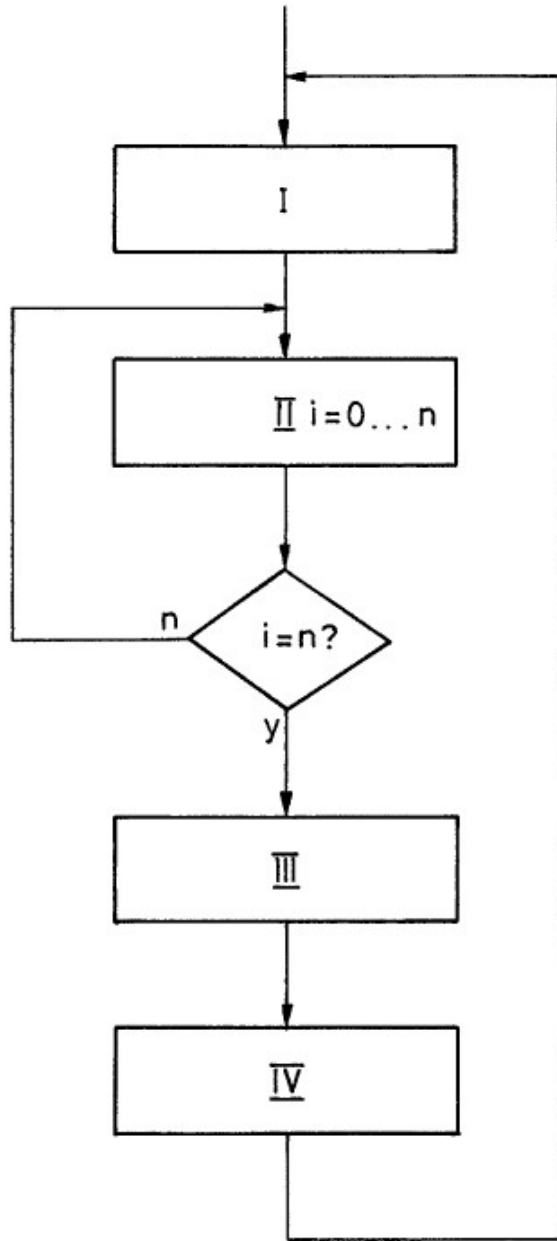


Fig. 5