

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 059**

51 Int. Cl.:

**G01N 33/18** (2006.01)

**G01N 21/33** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2002 PCT/FR2002/04082**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2003 WO03046549**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2002 E 02796884 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 1451574**

54 Título: **Método de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico en agua**

30 Prioridad:

**30.11.2001 FR 0115495**

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

**17.07.2019**

73 Titular/es:

**SYCLOPE ELECTRONIQUE (100.0%)  
Aéropôle Pau Pyrénées, Rue du Bruscos,  
Sauvagnon  
64230 Lescar, FR**

72 Inventor/es:

**BRETON, GEORGES y  
FICHOT, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**VEIGA SERRANO, Mikel**

ES 2 720 059 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 de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico en agua

### 5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere un método y a un dispositivo de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico en equilibrio en una solución acuosa.

### 10 Estado de la técnica

Un campo de aplicación previsto es en particular, pero no de forma exclusiva, el del control de la calidad de las aguas de piscina, en las que se introducen clorocianuratos susceptibles de producir ácido hipocloroso, HOCl, el cual es un desinfectante potente.

15 Sin embargo, para que el proceso de cloración del agua sea eficaz, es necesario que la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico sea inferior a un umbral determinado, que es necesario medir para poder ajustarlo, si fuera el caso. El ácido isocianúrico se representa generalmente con el símbolo  $H_3Cy$  cuyas formas iónicas principales en el agua de piscina, por ejemplo, en la que el pH sitúa entre 6,5 y 7,5, son  $H_2Cy^-$  y  $HCiCy^-$ . El documento US 5.230.785 describe un dispositivo de medición de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 6.

20 Los métodos conocidos de control del índice de cloroisocianuratos, o derivados clorados del ácido isocianúrico, se usan con reactivos particulares que provocan problemas más o menos intensos en función de la concentración de cloroisocianuratos. Por lo tanto, se toma una muestra del agua que se va a analizar en la que se introduce dicho reactivo y se mide de forma cualitativa la presencia de cloroisocianuratos mediante la observación del problema o de forma cuantitativa por medio de un método fotométrico.

25 Estos métodos de medición presentan el inconveniente de ser poco precisos y de dar un resultado de medición con una precisión del orden de un 30 % en el caso. Además, no son sensibles a las variaciones de pH que modifican considerablemente la concentración de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico y su realización por medio de un sistema automático de control es poco sencilla.

30 Como otro método, también se sabe, de medición de la concentración de los derivados clorados del ácido isocianúrico en equilibrio en una solución acuosa, como determinar las constantes de absorción en el ultravioleta de estos diferentes compuestos; determinar la acidez de la solución acuosa para proporcionar valores relativos de las concentraciones de estos derivados; medir la absorbancia de un haz de radiación; determinar, en función de ésta, los valores de concentración de los derivados. Un método de ese tipo se detalla en el documento «Equilibria in aqueous solutions of chlorinated isocyanurate» del American Chemical Society Symposium 1973 on Chemistry of Water Supply, Treatment and Distribution, 1 de enero de 1974, páginas 333-347, documento XP008086657, de J.E. O'Brien, J.C. Morris, J.N. Butler.

35 Un problema que se plantea y que la presente invención tiene como objeto resolver entonces es realizar un método de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico en equilibrio en una solución acuosa que no solamente permita obtener una medición con una mejor precisión sino que también sea susceptible de ser realizado con un dispositivo automático que proporciona mediciones con una gran frecuencia.

### Objeto de la invención

40 En este sentido, un primer objeto de la presente invención es proponer un método de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico que comprende las siguientes etapas: se determinan los coeficientes de absorción de cada uno de los primeros derivados clorados del ácido isocianúrico en dicha solución acuosa susceptible de absorber un haz de radiación de una longitud de onda comprendida entre 210 y 220 nanómetros; se determina la acidez de dicha solución acuosa para proporcionar valores relativos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico en equilibrio en dicha solución acuosa; se mide un primer valor de la absorbancia de un primer haz de radiación que atraviesa dicha solución acuosa, dicho primer haz de radiación teniendo una longitud de onda comprendida entre 210 y 220 nanómetros, para determinar al menos el valor de la absorbancia total de los primeros derivados clorados del ácido isocianúrico; y, se determinan en función de dicho primer valor de la absorbancia de dicho primer haz de radiación que atraviesa dicha solución acuosa, de dichos coeficientes de absorción de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico y de dichos valores relativos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, los primeros valores absolutos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, dichos primeros valores absolutos correspondiendo sensiblemente a los valores absolutos reales de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico en equilibrio en dicha solución acuosa.

65 Por lo tanto, una característica de la invención reside en el modo de detección y cuantificación de los derivados clorados del ácido isocianúrico, de los cuales ciertos, dichos primeros, son sensibles a la radiación electromagnética

situada en el campo del ultravioleta y más particularmente entre 210 y 220 nanómetros. En particular éste es el caso de las formas ionizadas  $H_2Cy^-$  y  $HClCy^-$ . De esta forma, teniendo en cuenta valores del pH que determinan la proporción en las diferentes formas ionizadas de los derivados clorados del ácido isocianúrico las unas con respecto a las otras e ignorando las formas ionizadas fuertemente minoritarios, se calcula en función de dicho primer valor de

5 absorbancia y de los coeficientes de absorción de dichos primeros derivados clorados, los primeros valores absolutos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, que corresponden sensiblemente a los valores absolutos reales de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico en equilibrio en dicha solución acuosa.

10 De forma particularmente ventajosa, el método de medición de acuerdo con la invención comprende además las siguientes etapas: se determina el valor de las concentraciones de los compuestos clorados susceptibles de estar presentes en dicha solución; se determinan los coeficientes de absorción de dichos compuestos clorados para proporcionar, en función de dicho valor de las concentraciones de los compuestos clorados, la contribución de dichos compuestos clorados a dicho primer valor de la absorbancia; se deduce dicha contribución, de dicho primer

15 valor de la absorbancia para proporcionar un segundo valor de la absorbancia; y, se determinan en función de dicho segundo valor de la absorbancia, de dichos coeficientes de absorción de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico y de dichos valores relativos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, los segundos valores absolutos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, dichos segundos valores absolutos estando comprendidos respectivamente entre dichos primeros

20 valores absolutos y dichos valores absolutos reales.

Por lo tanto, de acuerdo con esta característica de la invención, se aumenta incluso la precisión de las mediciones de concentraciones, suprimiendo la contribución de los compuestos clorados tales como las cloraminas o el ácido hipocloroso, por ejemplo, que absorben la radiación electromagnética entre 210 y 220 nanómetros, con respecto al

25 primer valor de la absorbancia para obtener un segundo valor de la absorbancia, más representativo de la concentración de los derivados clorados del ácido isocianúrico.

Preferentemente, se mide dicho primer valor de la absorbancia de dicho primer haz de radiación que atraviesa dicha solución acuosa, dicho primer haz de radiación teniendo una longitud de onda de 214, más o menos 2, nanómetros.

30 Por lo tanto, la atenuación de dicho primer haz de radiación siendo máxima en este intervalo de longitudes de onda para las formas ionizadas  $H_2Cy^-$  y  $HClCy^-$ , se obtiene una sensibilidad máxima de detección de estos derivados clorados.

De acuerdo con un modo de realización de la invención particularmente ventajoso, el método de medición comprende además las siguientes etapas: se mide la absorbancia de un segundo haz de radiación que atraviesa dicha solución acuosa, dicho segundo haz de radiación teniendo una longitud de onda no comprendida entre 210 y 220 nanómetros y situada fuera de las longitudes de onda a las que los derivados clorados del ácido isocianúrico son susceptibles de absorber, para determinar la absorbancia de interferencia de los otros compuestos de dicha solución acuosa; y, se deduce dicha medición de la absorbancia de dicho segundo haz de dicha medición de la

35 absorbancia de dicho primer haz para proporcionar una medición de la absorbancia de dicho primer haz que corresponde básicamente a la absorbancia total de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico. Por lo tanto, de acuerdo con esta característica de realización, se mejora incluso la medición de los valores absolutos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico reduciendo de la medición del valor de la absorbancia del primer haz de radiación la absorbancia de interferencia debida a los otros compuestos de la solución acuosa. De esta manera, se obtienen terceros valores absolutos de las concentraciones de los derivados clorados del ácido isocianúrico y de forma más precisa de las formas ionizadas  $H_2Cy^-$  y  $HClCy^-$ , comprendidas entre los valores reales y dichos segundos valores absolutos.

40

45

De forma ventajosa, se mide la absorbancia de un segundo haz de radiación de una longitud de onda de

50 235 nanómetros para determinar el valor de la absorbancia de interferencia.

Un segundo objeto de la presente invención es proponer un dispositivo de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico en equilibrio en una solución acuosa de acuerdo con la reivindicación 6.

55 Por lo tanto, dichos segundos y terceros medios que comprenden, respectivamente, básicamente una fuente de excitación ultravioleta y por ejemplo un fotomultiplicador, como se explicará con más detalle en lo sucesivo en la descripción, permiten determinar al menos la absorbancia total de los primeros derivados clorados del ácido isocianúrico que absorben entre 210 y 220 nanómetros. Además, los primeros y cuartos medios comprenden básicamente medios de cálculo que permiten, por una parte, gracias a la medición de la acidez, proporcionarlos

60 valores relativos de las concentraciones de los derivados clorados del ácido isocianúrico en función los unos de los otros, y por otra parte, proporcionarlos valores absolutos de las concentraciones de los derivados clorados del ácido isocianúrico, en función de dichos valores relativos, de dicha absorbancia total y de los coeficientes de absorción de cada uno de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico.

65 El dispositivo comprende además, medios para medir el pH de dicha solución acuosa para proporcionar su concentración de iones  $H_3O^+$  representativa de la acidez. Por lo tanto, la acidez de la solución acuosa que es

susceptible de fluctuar de forma importante a lo largo del tiempo se mide de manera continua para poder calcular de manera simultánea los valores relativos de las concentraciones de los derivados clorados, los unos con respecto a los otros.

5 Para hacer esto, dichos primeros medios comprenden medios para calcular dichos valores relativos en función de las constantes de equilibrio entre los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico y de dicha acidez de dicha solución acuosa. Estos medios para calcular dichos valores relativos están constituidos básicamente por una unidad central que comprende un microprocesador, como se explicará de forma más detallada en lo sucesivo en la descripción y se realizan mediante un primer programa de cálculo.

10 Preferentemente, dichos cuartos medios comprenden medios para ponderar las concentraciones de cada una de las concentraciones de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico que contribuyen a dicho primer valor de la absorbancia de dicho primer haz por dichos coeficientes de absorción y para calcular, por medio de dichos valores relativos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, dichos primeros valores absolutos. Estos medios para ponderar y para calcular también están constituidos por dicha unidad central que comprende dicho microprocesador y se realizan con un segundo programa de cálculo.

15 De forma ventajosa, el dispositivo comprende además, medios de medición de la concentración de compuestos clorados de dicha solución acuosa, para reducir su contribución al primer valor de la absorbancia en función de su coeficiente de absorción para obtener un segundo valor de la absorbancia.

20 De manera particularmente ventajosa, de acuerdo con un modo de realización de la invención, el dispositivo comprende: medios para determinar, en función de dicha concentración de compuestos clorados y de los coeficientes de absorción de dichos compuestos clorados, la contribución de dichos compuestos clorados a dicho primer valor de la absorbancia; medios para deducir dicha contribución, de dicho primer valor de la absorbancia et para proporcionar un segundo valor de la absorbancia; y, medios para determinar en función de dicho segundo valor de la absorbancia, de dichos coeficientes de absorción de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico y dichos valores relativos, los segundos valores absolutos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, dichos segundos valores absolutos estando comprendidos respectivamente entre dichos primeros valores absolutos y dichos valores absolutos reales. Preferentemente, estos medios están constituidos básicamente por dicha única central que comprende el microprocesador y se realizan con al menos un tercer programa de cálculo.

25 De acuerdo con una característica preferente, los segundos medios para producir al menos un primer haz de radiación, son susceptibles de producir un segundo haz de radiación de longitud de onda no comprendida entre 210 y 220 nanómetros y situado fuera de las longitudes de onda a las que los derivados clorados del ácido isocianúrico son susceptibles de absorber, para determinar la absorbancia de interferencia de los otros compuestos de dicha solución acuosa y en que dichos terceros medios de medición de la absorbancia de dicho primer haz de radiación son susceptibles de medir la absorbancia de dicho segundo haz para deducir dicha medición de la absorbancia de dicho segundo haz de dicha medición de la absorbancia de dicho primer haz para proporcionar una medición de la absorbancia de dicho primer haz que corresponde básicamente a la absorbancia total de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico. Por lo tanto, los segundos medios constituidos por una fuente de excitación ultravioleta cuyo intervalo espectral es relativamente grande, producen un segundo haz de radiación cuya la longitud de onda se sitúa fuera de las bandas de absorción de los derivados clorados del ácido isocianúrico, por ejemplo 235 nanómetros. De esta manera, dichos terceros medios permiten medir la absorbancia de dicho segundo haz para deducir la absorbancia de interferencia de dicho primer haz.

30 De acuerdo con una característica de realización de la invención particularmente ventajosa, dichos segundos medios para producir al menos un primer haz de radiación también comprenden una fibra óptica, conectada a dicha fuente para orientar dichos haces de radiación hacia dicha solución acuosa. Por lo tanto, el haz de radiación se dirige hacia la solución acuosa que atraviesa al menos parcialmente, y es susceptible de ser analizada después de haber atravesado la solución. Preferentemente, dicha fibra óptica presenta una parte central en la que se dirige el haz incidente y una parte periférica a través de la que el haz reflejado es susceptible de dirigirse después de haber atravesado dicha solución con el fin de ser orientado hacia dichos terceros medios de medición de la absorbancia de dicho primer haz de radiación.

35 De forma ventajosa, dichos terceros medios de medición de la absorbancia de dicho primer haz de radiación comprenden un detector susceptible de medir la intensidad de un haz de radiación recibida. Y, de preferencia, dicha fuente de excitación electromagnética está constituida por una lámpara de destellos de xenón.

40 De acuerdo incluso con otro objeto, la presente invención propone un conjunto de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico en solución acuosa, que comprende un dispositivo de acuerdo con la invención insertado en uno de los dos compartimentos de una carcasa, dicha fibra óptica prolongándose en el otro compartimento en el que se sitúa la solución acuosa que se va a analizar, el haz de radiación emitido en dicha fibra óptica y siendo reflejado por medio de un espejo colocado a una distancia determinada y enfrentado a su extremo para reorientar el haz cuya intensidad es susceptible de ser atenuada por los compuestos de la solución que

atraviesa hacia dicho detector.

De esta manera, el conjunto de medición se puede implantar en el borde de una piscina, por ejemplo, para que el agua de dicha piscina pueda circular de modo continuo en dicho otro compartimento y para que se pueda analizar en modo continuo en el primer compartimento. Como se explicará en la descripción detallada que sigue a continuación, dicha unidad central está equipada con un dispositivo periférico en la salida de tipo pantalla o dial indicador que permite leer directamente la medición de la concentración de los derivados clorados del ácido isocianúrico presentes en dicha solución acuosa y por ejemplo en el agua de la piscina.

## 10 Descripción de las figuras

Otras particularidades y ventajas de la invención aparecerán con la lectura de la descripción que se realiza a continuación de los modos de realización particulares de la invención, proporcionados a modo indicativo pero no limitante, en referencia a las figuras adjuntas en las que:

- la Figura 1 es una vista esquemática de la primera parte de un conjunto que comprende un dispositivo susceptible de realizar el método de acuerdo con la invención; y,
- la Figura 2, es una vista esquemática de la segunda parte del conjunto representado en la Figura 1.

## 20 Descripción detallada de la invención

Para describir los elementos constitutivos del dispositivo que permite la realización del método de acuerdo con la invención se hará referencia a la Figura 1, dispositivo que está insertado en un conjunto de medición.

El conjunto comprende una primera parte 10 en la que se mantiene un primer compartimento 12, el cual contiene medios 14 para producir un haz de radiación y medios 16 de medición de la intensidad de una señal electromagnética. Además, estos medios 14 y 16 están conectados a medios de tratamiento y de control constituidos por una unidad central 18 la cual está equipada con un dispositivo periférico de control 20, por ejemplo de tipo teclado, y un dispositivo periférico de salida 22, por ejemplo de tipo pantalla. La unidad central comprende un microprocesador 24, una memoria 26 y un dispositivo periférico de entrada 28, por ejemplo del tipo disco duro, el conjunto acoplado un puerto 30.

Los medios 14 para producir un haz de radiación de una longitud de onda situada en el campo del ultravioleta están formados, de forma preferente, por una lámpara de destellos en miniatura de xenón que permite, gracias a un tamaño mínimo, 2 cm de diámetro por 2 cm de largo, constituir un dispositivo extremadamente compacto. Este tipo de fuente de excitación ultravioleta presenta un intervalo espectral situado entre 190 1100 nanómetros y su potencia media es de 20 Vatios. Además, la frecuencia de repetición de los destellos se extiende de 100 a 300 Hercios. La lámpara de destellos de xenón es susceptible de ser dirigida por dichos medios de tratamiento y de control, en particular para modificar la frecuencia de emisión del haz de radiación. El haz de radiación emite, de acuerdo con la presente invención, a dos frecuencias particulares, 214 nanómetros más o menos dos nanómetros y 235 nanómetros.

Evidentemente también se pueden usar otras fuentes de excitación, por ejemplo los láseres que emiten en el ultravioleta.

Dichos medios 14 son susceptibles de producir un haz de radiación 32 focalizado en una primera parte de fibra óptica 34 por medio de una lente convergente 36. La primera parte de fibra óptica 34 está conectada a una segunda parte de fibra óptica 38 en una segunda parte 40 del conjunto de medición, que se describirá con referencia a la Figura 2, y que presenta, una fibra central susceptible de guiar la onda electromagnética incidente que proviene de la primera parte de fibra óptica 34 en el sentido de la flecha F y de las fibras periféricas susceptibles de guiar una onda reflejada en el sentido opuesto.

La Figura 2 ilustra la segunda parte 40 en la que se mantiene un segundo compartimento 42 estanco, el cual presenta una entrada 44 y una salida 46, así como un orificio 48 por el cual la segunda parte de fibra óptica 38 se mete para conducir al interior del compartimento en 42. El segundo compartimento es susceptible de ser rellenado con una solución acuosa, constituida por ejemplo por agua de piscina, la cual entra por la entrada 44 y se evacúa por la salida 46.

El extremo 50 de la segunda parte de fibra óptica 38, comprende un espejo óptico 52 colocado enfrente del extremo 50 a una distancia determinada para mantener un espacio 54 que la solución acuosa ocupa cuando está presente en el segundo compartimento 42. De esta manera, el haz de radiación incidente 32 que se propaga en la fibra central de la segunda parte de fibra óptica 38 de acuerdo con F, es susceptible, en su extremo 50, de atravesar el espacio 54 que contiene la solución acuosa, reflejarse sobre el espejo óptico 52 y volver a atravesar la solución para tomar el camino óptico definido por las fibras periféricas de la segunda parte de fibra óptica 38 en el sentido inverso la propagación del rayo incidente 32.

Además, la segunda parte 40 del conjunto de medición comprende medios 56 del tipo pH-metro para medir el pH de la solución acuosa presente en el segundo compartimento 42. Estos medios 56 están conectados por medios de conexión 58 a la unidad central 18 ilustrada en la Figura 1 en la que se reparten directamente en forma numérica los valores de pH de la solución acuosa.

5 Para describir medios adecuados para medir el valor de la absorción del haz de radiación incidente 32 por los componentes de la solución acuosa que se describirán con más detalle en lo sucesivo en la descripción se hará referencia de nuevo a la Figura 1. Al ser el haz de radiación reflejado por el espejo 52, el haz reflejado se propaga, en el sentido opuesto a F, a través de la segunda parte de fibra óptica 38 en las fibras periféricas, para propagarse a  
10 continuación en una tercera parte de fibra óptica 60.

La tercera parte de fibra óptica 60 está conectada a los medios 16 de medición de la intensidad de una señal electromagnética. Estos medios 16 están constituidos por medios de detección del tipo tubo fotomultiplicador en miniatura pero son susceptibles de ser sustituidos por un fotodiodo o por un espectrógrafo en miniatura de memorias CCD. Permiten amplificar la intensidad de una señal fotónica que se dirige a la tercera parte de fibra 60, y  
15 transformarla en una señal eléctrica cuyo valor es representativo de dicha intensidad de la señal fotónica.

Además, el haz de radiación incidente 32 obtenido a partir de los medios 14, es decir, de la lámpara de destellos, se deriva hacia los medios 16 de medición de la intensidad de una señal electromagnética, gracias a medios de derivación 62 para comparar la intensidad de la señal incidente y de la señal reflejada que proviene de la tercera  
20 parte de fibra óptica 60 y proporcionar una medición de la absorción debida a la solución acuosa. Los medios 16 comprenden, además, medios que permiten recoger los datos de las mediciones de las señales electromagnéticas y medios para transmitir a la unidad central 18 de los valores en forma numérica directamente representativos del valor de la absorbancia.

25 Por lo tanto, los medios de tratamiento y de control son susceptibles, por una parte, de controlar el funcionamiento de los medios 14 para producir un haz de radiación, los medios 16 de medición de la intensidad de una señal electromagnética y el pH-metro, por otra parte, de tratar los valores de las absorbancias y los valores de pH medidos.

30 De esta manera, el conjunto de medición y se ha descrito anteriormente es adecuado de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico contenidos en una solución acuosa, por ejemplo de agua de piscina, que atraviesan el segundo compartimento. Esta medición es susceptible de ser realizada en tiempo real o de manera secuencial.

35 Previamente al inicio del conjunto de medición, es necesario registrar un cierto número de datos en la memoria 26 de la unidad central 18; una parte de estos datos que se refieren a valores de absorbancia, es susceptible de ser determinada por el dispositivo de medición y recogida directamente. Para hacer esto, en el segundo compartimento 42 se introducen soluciones acuosas patrón, y se mide la absorbancia de cada una de las soluciones patrón.

40 Otros datos necesarios para el juzgamiento del conjunto de medición están constituidos, por coeficientes de absorción de cada uno de los derivados clorados del ácido isocianúrico susceptibles de estar presentes en la solución, constantes de equilibrio, es decir, constantes de ionización y de hidrólisis de estos derivados en agua, y opcionalmente coeficientes de absorción de los compuestos clorados susceptibles de estar presentes en la solución, si el conjunto de mediciones de equipado con medios adecuados para medir sus concentraciones. Estos  
45 compuestos clorados comprenden en particular ácido hipocloroso, cloraminas y otras materias orgánicas cloradas.

Además, el dispositivo periférico de entrada 28 comprende los diferentes programas de cálculo, en un lenguaje de programación habitual, por ejemplo en C, permitiendo tratar los datos y los valores de las mediciones. Por lo tanto, comprende un primer programa de cálculo destinado a calcular los valores relativos de los diferentes derivados  
50 clorados del ácido isocianúrico a partir de las constantes de equilibrio y de ionización y de los valores de las mediciones de pH dadas por el pH-metro 56. Las aguas de piscina, en las que se introducen dicloroisocianuratos de sodio o de potasio y cuyo pH está situado generalmente entre 6,5 y 7,8 presentan básicamente los iones isocianúricos  $H_2Cy^-$  y cloroisocianúrico  $HClCy^-$ . De esta manera, los valores relativos de la concentración de estas dos especies son proporcionados por una primera ecuación con dos incógnitas.

55 El dispositivo periférico de entrada 28 comprende un segundo programa que permite asignar los coeficientes de absorción de los derivados clorados a su valor de concentración, para hacer respectivamente el producto, la suma de dichos productos correspondiendo al valor de la absorbancia que se proporciona por dichos medios de detección 16. En el caso de las aguas de piscina que se han descrito anteriormente, las cuales comprenden básicamente los iones isocianúrico  $H_2Cy^-$  y cloroisocianúrico  $HClCy^-$ , solo se tiene en cuenta su contribución en el valor de la  
60 absorbancia, de acuerdo con una primera aproximación. Por lo tanto, el segundo programa permite formar una segunda ecuación con dichas dos incógnitas y determinar el valor absoluto de dichas concentraciones de iones isocianúrico  $H_2Cy^-$  y cloroisocianúrico  $HClCy^-$  los cuales son los derivados clorados mayoritarios del ácido isocianúrico presentes en la solución.

65 Sin embargo, otras especies identificadas son susceptibles de contribuir, en una proporción menor, al valor de la

- absorbancia total medida que, siendo en particular éste el caso de los compuestos clorados. Por lo tanto, de forma ventajosa, el conjunto de medición comprende medios de medición de dichos compuestos clorados, no representados, susceptibles de proporcionar un valor de su concentración. El dispositivo periférico de entrada 28 entonces comprende un tercer programa que permite calcular el valor de la contribución de los compuestos clorados al valor de la absorbancia total y de ese modo obtener un valor de la absorbancia que corresponde de forma más precisa a la contribución de las especies mayoritarias  $\text{H}_2\text{Cy}^-$  y  $\text{HCICCy}^-$ . Este nuevo valor de la absorbancia es susceptible de ser introducido en el segundo programa de cálculo para mejorar el cálculo de los valores absolutos de las concentraciones de iones isocianúrico  $\text{H}_2\text{Cy}^-$  y cloroisocianúrico  $\text{HCICCy}^-$ .
- 5
- 10 Sin embargo, las especies químicas no identificadas contribuyen al valor de la absorbancia total, y ellas son susceptibles de ser deducidas de este valor de la absorbancia total midiendo el valor de la absorbancia de un segundo haz de radiación de una longitud de onda de 235 nanómetros en la que los derivados clorados del ácido isocianúrico no absorben. Por supuesto, se podría elegir otra frecuencia, por ejemplo 265 nanómetros, ya que la fuente de excitación lo permite. De esta manera, gracias a un cuarto programa de cálculo, el microprocesador 24 es susceptible de deducir este valor de absorbancia a 235 nanómetros del valor de la absorbancia total a 214 nanómetros para proporcionar una medición incluso más precisa de la absorbancia debida a los iones isocianúrico  $\text{H}_2\text{Cy}^-$  y cloroisocianúrico  $\text{HCICCy}^-$ .
- 15
- 20 Por supuesto, gracias a los dispositivos periféricos de control 20 y de salida 22, los programas de cálculo y los datos de la memoria 26 son susceptibles de ser modificados en función de la naturaleza de la solución acuosa que se va a tratar.
- 25 Una ventaja de la presente invención es poder seguir, en tiempo real en el dispositivo periférico de salida 22, la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico de forma secuencial o en modo continuo, y con una precisión muy superior a la de los métodos del estado anterior de la técnica.

## REIVINDICACIONES

1. Método de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico en equilibrio en una solución acuosa, **caracterizado por que** comprende las siguientes etapas:

- 5
- se determinan los coeficientes de absorción de cada uno de los primeros derivados clorados del ácido isocianúrico en dicha solución acuosa susceptibles de absorber un haz de radiación de una longitud de onda comprendida entre 210 y 220 nanómetros;
  - se determina la acidez de dicha solución acuosa para proporcionar valores relativos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico en equilibrio en dicha solución acuosa;
  - se mide un primer valor de la absorbancia de un primer haz de radiación que atraviesa dicha solución acuosa, dicho primer haz de radiación teniendo una longitud de onda comprendida entre 210 y 220 nanómetros, para determinar al menos el valor de la absorbancia total de los primeros derivados clorados del ácido isocianúrico; y,
  - se determinan en función de dicho primer valor de la absorbancia de dicho primer haz de radiación que atraviesa dicha solución acuosa, de dichos coeficientes de absorción de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico y de dichos valores relativos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, los primeros valores absolutos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, dichos primeros valores absolutos correspondiendo sensiblemente a los valores absolutos reales de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico en equilibrio en dicha solución acuosa.

2. Método de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** comprende además las siguientes etapas:

- 25
- se determina el valor de las concentraciones de los compuestos clorados susceptibles de estar presentes en dicha solución;
  - se determinan los coeficientes de absorción de dichos compuestos clorados para proporcionar, en función de dicho valor de las concentraciones de los compuestos clorados, la contribución de dichos compuestos clorados a dicho primer valor de la absorbancia;
  - se deduce dicha contribución, de dicho primer valor de la absorbancia para proporcionar un segundo valor de la absorbancia; y,
  - se determinan en función de dicho segundo valor de la absorbancia, de dichos coeficientes de absorción de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico y de dichos valores relativos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, los segundos valores absolutos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, dichos segundos valores absolutos estando comprendidos respectivamente entre dichos primeros valores absolutos y dichos valores absolutos reales.

3. Método de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que se mide** dicho primer valor de la absorbancia de dicho primer haz de radiación que atraviesa dicha solución acuosa, dicho primer haz de radiación teniendo una longitud de onda de 214, más o menos 2, nanómetros.

4. Método de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** comprende además las siguientes etapas:

- 45
- se mide la absorbancia de un segundo haz de radiación que atraviesa dicha solución acuosa, dicho segundo haz de radiación teniendo una longitud de onda no comprendida entre 210 y 220 nanómetros y situada fuera de las longitudes de onda a las que los derivados clorados del ácido isocianúrico son susceptibles de absorber, para determinar la absorbancia de interferencia de los otros compuestos de dicha solución acuosa; y,
  - se deduce dicha medición de la absorbancia de dicho segundo haz de dicha segunda medición de la absorbancia de dicho primer haz para proporcionar una medición de la absorbancia de dicho primer haz que corresponde básicamente a la absorbancia total de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico.

5. Método de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** se mide la absorbancia de un segundo haz de radiación de una longitud de onda de 235 nanómetros.

6. Dispositivo de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico en equilibrio en una solución acuosa, dispositivo que comprende:

- 60
- medios (56) para medir el pH de dicha solución acuosa para proporcionar una medición de la acidez;
  - primeros medios (18, 20, 22, 24, 26, 28, 30) que comprenden un primer programa de cálculo destinado a calcular a partir de la acidez de dicha solución acuosa, valores relativos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, dichos valores relativos correspondiendo sensiblemente a los valores relativos reales de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico en equilibrio en dicha solución acuosa;
- 65



El dispositivo de medición estando **caracterizado por que** también comprende:

- 5 - segundos medios (14) que comprenden una fuente de excitación ultravioleta para producir al menos un primer haz de radiación (32) de una longitud de onda comprendida entre 210 y 220 nanómetros, susceptibles de atravesar dicha solución acuosa;
  - terceros medios (16) de detección para medir un primer valor de la absorbancia de dicho primer haz de radiación que atraviesa dicha solución acuosa, para determinar al menos la absorbancia total de los primeros derivados clorados del ácido isocianúrico susceptibles de absorber un haz de radiación de una longitud de onda comprendida entre 210 y 220 nanómetros; y,
  - 10 - cuartos medios (18, 20, 22, 24, 26, 28, 30) que comprenden un segundo programa de cálculo para determinar en función de dicho primer valor de la absorbancia de dicho primer haz de radiación que atraviesa dicha solución acuosa, coeficientes de absorción de cada uno de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico, y de dichos valores relativos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, los primeros valores absolutos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, dichos primeros valores absolutos correspondiendo sensiblemente a los valores absolutos reales de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico en equilibrio en dicha solución acuosa.
- 20 7. Dispositivo de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** dichos primeros medios (18, 20, 22, 24, 26, 28, 30) comprenden medios para calcular dichos valores relativos en función de las constantes de equilibrio entre los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico y de dicha acidez de dicha solución acuosa.
- 25 8. Dispositivo de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, **caracterizado por que** dichos cuartos medios (18, 20, 22, 24, 26, 28, 30) comprenden medios para ponderar las concentraciones de cada una de las concentraciones de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico que contribuyen a dicho primer valor de la absorbancia de dicho primer haz por dichos coeficientes de absorción y para calcular, por medio de dichos valores relativos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, dichos primeros valores absolutos.
- 30 9. Dispositivo de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado por que** comprende además, medios de medición de la concentración de compuestos clorados de dicha solución acuosa.
- 35 10. Dispositivo de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** comprende además:
- 40 - medios (18, 20, 22, 24, 26, 28, 30) para determinar, en función de dicha concentración de compuestos clorados y de los coeficientes de absorción de dichos compuestos clorados, la contribución de dichos compuestos clorados a dicho primer valor de la absorbancia;
  - medios (18, 20, 22, 24, 26, 28, 30) para deducir dicha contribución, de dicho primer valor de la absorbancia y para proporcionar un segundo valor de la absorbancia; y,
  - 45 - medios (18, 20, 22, 24, 26, 28, 30) para determinar en función de dicho segundo valor de la absorbancia, de dichos coeficientes de absorción de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico y dichos valores relativos, los segundos valores absolutos de las concentraciones de los diferentes derivados clorados del ácido isocianúrico, dichos segundos valores absolutos estando comprendidos respectivamente entre dichos primeros valores absolutos y dichos valores absolutos reales.
- 50 11. Dispositivo de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado por que** los segundos medios (14) para producir al menos un primer haz de radiación, son susceptibles de producir un segundo haz de radiación de longitud de onda no comprendida entre 210 y 220 nanómetros y situado fuera de las longitudes de onda a las que los derivados clorados del ácido isocianúrico son susceptibles de absorber, para determinar la absorbancia de interferencia de los otros compuestos de dicha solución acuosa y **por que** dichos terceros medios de medición de la absorbancia de dicho primer haz de radiación son susceptibles de medir la absorbancia de dicho segundo haz para reducir dicha medición de la absorbancia de dicho segundo haz de dicha medición de la absorbancia de dicho primer haz para proporcionar una medición de la absorbancia de dicho primer haz que corresponde básicamente a la absorbancia total de dichos primeros derivados clorados del ácido isocianúrico.
- 55 12. Dispositivo de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizado por que** dichos segundos medios (14) para producir al menos un primer haz de radiación también comprenden una fibra óptica (34, 38), conectada a dicha fuente para orientar dichos haces de radiación hacia dicha solución acuosa.
- 60 13. Dispositivo de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, **caracterizado por que** dichos terceros medios (16) de medición de la

absorbancia de dicho primer haz de radiación comprenden un detector susceptible de medir la intensidad de un haz de radiación recibida.

5 14. Dispositivo de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** dicha fuente de excitación electromagnética está constituida por una lámpara de destellos de xenón.

10 15. Conjunto de medición de la concentración de derivados clorados del ácido isocianúrico en solución acuosa, **caracterizado por que** comprende un dispositivo de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 14 y 13 insertado en uno de los dos compartimentos de una carcasa, dicha fibra óptica prolongándose en el otro compartimento en el que se sitúa la solución acuosa que se va a analizar, el haz de radiación emitido en dicha fibra óptica siendo reflejado por medio de un espejo colocado a una distancia determinada y enfrentado a su extremo para reorientar el haz cuya intensidad es susceptible de ser atenuada por los compuestos de la solución que atraviesa hacia dicho detector.

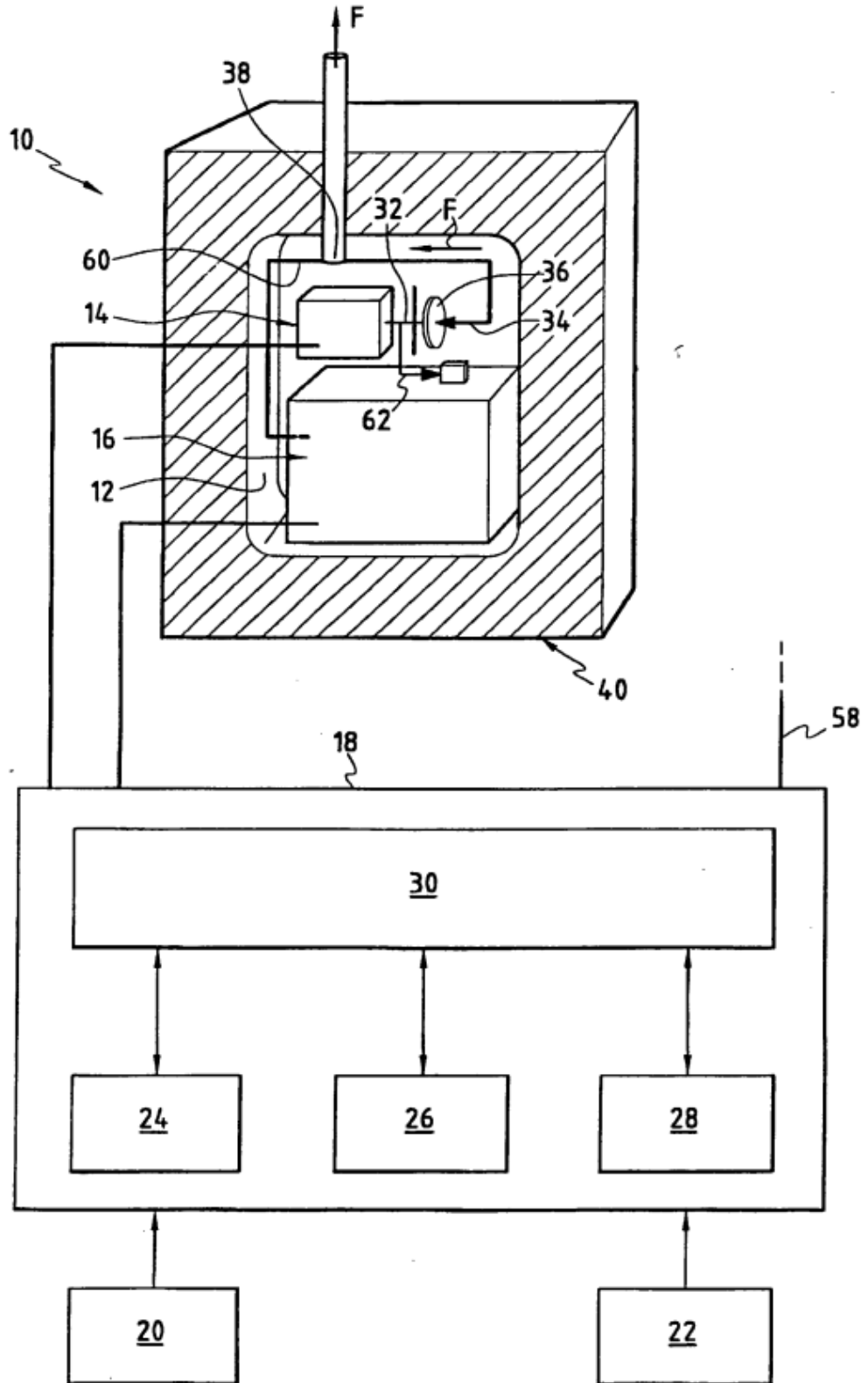


FIG.1

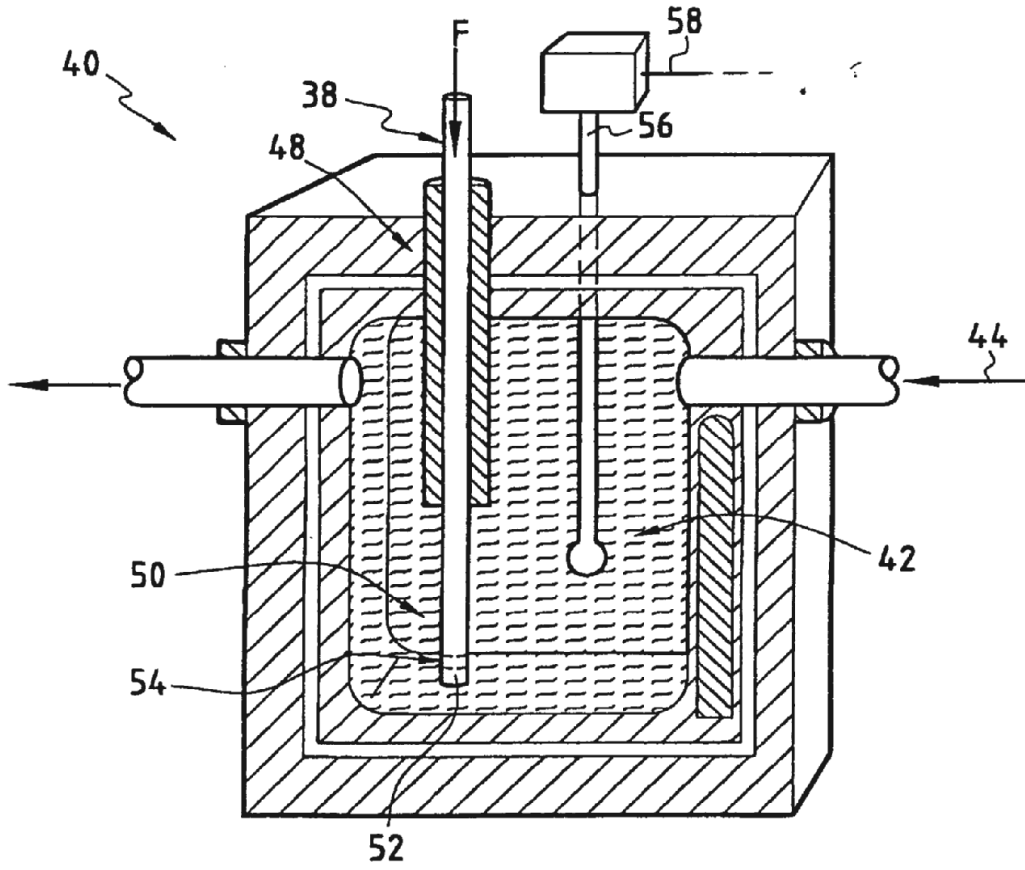


FIG.2