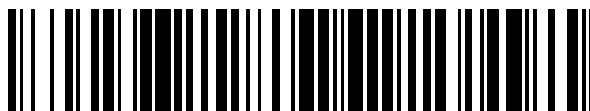


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 778**

51 Int. Cl.:

G01N 33/18 (2006.01)

G01N 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2017** **E 17170586 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019** **EP 3346269**

54 Título: **Ensayo para determinar la concentración de sulfato**

30 Prioridad:

10.01.2017 DE 102017200310

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

27.01.2020

73 Titular/es:

AXAGARIUS GMBH & CO. KG (100.0%)
Kapellenstrasse 26
52355 Düren, DE

72 Inventor/es:

DICKSCHAT, ARNE y
HOFFMANN, JÜRGEN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 738 778 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

Ensayo para determinar la concentración de sulfato

La presente invención se refiere a un método para medir la concentración de sulfato de una muestra que usa una mezcla de reactivos que comprende una sal de bario soluble en agua, un quelante que compleja Ba^{2+} y un tensioactivo catiónico y/o no iónico. También se da a conocer un recipiente de reactivos de ensayo que contiene esta mezcla de reactivos y un kit de ensayo que contiene la mezcla de reactivos o los recipientes de reactivos de ensayo.

La normativa sobre el agua potable (TrinkwV 2001: véase Anexo 3, nº. 17 a § 7 y § 14 (3)) establece un valor límite de 250 mg por litro. El sulfato es un mineral esencial para el organismo humano. Por otro lado, el contenido excesivo de sulfato en el agua potable presenta un efecto corrosivo. Por lo tanto, el contenido de sulfato en el agua potable debe comprobarse continuamente y, por lo tanto, es una parte integral del análisis de agua potable y del proceso de potabilización.

Los métodos para determinar la concentración de sulfato por precipitación como sulfato de bario poco soluble son bien conocidos y analíticamente relevantes. El sulfato de bario precipitado se detecta cuantitativamente mediante una medición fotométrica (por ejemplo, mediante un método turbidimétrico). Para el análisis del agua, estos métodos se diseñan como un ensayo rápido, es decir, después de mezclar la muestra con el reactivo de ensayo que contiene Ba^{2+} mediante agitación manual y una incubación cronometrada con precisión, se mide la turbidez que se produce en el fotómetro. Los ensayos rápidos disponibles en el mercado, sin embargo, dan resultados bastante inexactos, ya que el grado de turbidez depende de la resistencia y duración de la agitación manual.

El documento US 3.622.277 se refiere a un método para determinar la concentración de ion sulfato de soluciones acuosas. El mecanismo del método descrito es a través de la liberación de iones metálicos unidos a quelatos anteriormente en condiciones ácidas, que luego interactúan con los aniones de sulfato y precipitan.

Por lo tanto, hay una necesidad de reactivos mejorados y métodos de ensayo para la determinación de la concentración de ion sulfato.

El objetivo de la invención es, por lo tanto, mejorar un método de ensayo genérico para determinar la concentración de sulfato en la medida en que se mejore sus propiedades de medición y, en particular, con respecto a la precisión del método.

Compendio de la invención

Este objetivo se logra según la invención mediante un método de ensayo para determinar la concentración de sulfato en una muestra líquida para formar un precipitado de sulfato de bario con una mezcla de reactivos como una formulación sólida o líquida, comprendiendo la mezcla de reactivos:

- I) al menos una sal de bario soluble en agua;
- II) al menos un quelante de que compleja Ba^{2+} ;
- III) al menos un tensioactivo catiónico y/o no iónico,

y el método de ensayo comprende los siguientes pasos:

- a) proporcionar un recipiente de reactivo de ensayo con
 - i. la formulación líquida como solución de ensayo; o
 - ii. con la solución de ensayo lista para usar obtenida solubilizando la formulación sólida;
- b) adición de la muestra líquida que contiene ion sulfato,
- c) mezcla de la muestra con la solución de ensayo, y
- d) medición de la turbidez de la muestra en un nefelómetro, turbidímetro o fotómetro para la determinación cuantitativa de la concentración de sulfato.

Realizaciones preferidas de la invención se harán evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes.

El método de ensayo según la invención combina varias ventajas decisivas sobre las del estado de la técnica.

Como los inventores han descubierto, la presencia de un agente quelante de complejación de ion bario en combinación con un tensioactivo catiónico y/o aniónico resulta en un método de ensayo con una precisión del método mucho mayor, en tanto la varianza de las mediciones tomadas es mucho menor. Esta baja varianza permanece, en contraste con lo conocido de los métodos de medición de la técnica anterior, incluso con diferentes tiempos de agitación. Por lo tanto, el reactivo no solo permite una medición más precisa, sino también más robusta.

Además, el método e ensayo según la invención permite la medición en un rango de pH extremadamente amplio, que va desde pH 2 a pH 11.

Se ha encontrado que el análisis de sulfato de alta precisión es posible incluso con un tiempo de agitación muy breve de solo 6 a 10 segundos.

- 5 La medición resultante representa una mejora significativa en el análisis del agua, ya que permite una medición más precisa y simple de la concentración de ion sulfato de una manera simple y directa.

La mezcla de reactivos se puede preparar de manera simple y también de forma económica utilizando sustancias disponibles en el mercado.

La mezcla de reactivos se puede integrar en los sistemas de ensayo ya establecidos sin esfuerzo adicional.

- 10 El método de ensayo según la invención es simple y sin complicaciones y se corresponde esencialmente con el método de ensayo de sulfato rápido establecido.

Descripción detallada de la invención.

La mezcla de reactivos utilizada en el método de ensayo según la invención comprende tres componentes, a saber: 1.) al menos una sal de bario soluble en agua; 2.) al menos un quelante que compleja Ba^{2+} y 3.) al menos un tensioactivo catiónico y/o no iónico.

- 15

Los cationes de bario de la sal de bario soluble en agua reaccionan con los aniones sulfato para formar sulfato de bario, que forma un precipitado como una sal poco soluble. El quelante que compleja Ba^{2+} forma complejos con los iones de bario y los libera solo con adición a la muestra que contiene sulfato de forma controlada. En conjunto con el tensioactivo se genera muy rápidamente una turbidez bien cuantificable de la solución de ensayo.

- 20 De acuerdo con una hipótesis de trabajo, que no pretende ser fijada aquí, mediante la liberación controlada de los cationes de bario individuales; a partir del complejo de quelato junto con el tensioactivo, se indujo la formación de nanopartículas de $BaSO_4$ con una distribución de tamaño homogénea, que produce una turbidez bien cuantificable a pesar de la rápida formación de precipitados.

- 25 Según la invención, la muestra a medir es una muestra líquida, que es preferiblemente una muestra acuosa. La determinación de la concentración de sulfato en un medio acuoso es la forma preferida de aplicación del método según la invención, que es de gran importancia, especialmente en el campo del análisis de agua potable.

Preferiblemente, la al menos una sal de bario soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en cloruro de bario, fosfato de bario, nitrato de bario, acetato de bario, bromuro de bario e hidróxido de bario, o combinaciones de los mismos.

- 30 En una realización particularmente preferida de la invención, se usa el cloruro de bario como la sal de bario soluble en agua, y de forma conveniente en su forma como dihidrato: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. El cloruro de bario tiene una buena solubilidad en agua y es una sal favorable.

En una realización de la invención, la mezcla de reactivos comprende exactamente una sal de bario, que se selecciona preferiblemente de la lista enumerada anteriormente.

- 35 Según la invención, la mezcla de reactivos usada en el método de ensayo contiene al menos un quelante que complica a Ba^{2+} . El experto en la materia conoce numerosos quelantes, que pueden seleccionarse específicamente para la mezcla de reactivos según la invención en función de su denticidad y de la constante de formación del complejos con respecto a Ba^{2+} .

- 40 En una realización preferida de la invención, el al menos un quelante que compleja Ba^{2+} se selecciona del grupo que consiste en ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), etilendiamindisuccinato (EDDS), ácido nitrilotriacético, ácido etilenglicol-bis(amino-etileter)tetraacético (EGTA) o sales de los mismos.

De forma especialmente preferida se usa el quelante EDTA que compleja Ba^{2+} o una sal del mismo. Este ligando hexadentado forma complejos estables con cationes de bario, es económico y de baja toxicidad.

- 45 Como sales de EDTA, por ejemplo, se pueden usar etilendiamintetraacetato disódico (Na_2H_2EDTA), etilendiamintetraacetato tetrasódico (Na_4EDTA) o etilendiamintetraacetato disódico y cálcico ($CaNa_2EDTA$).

Según la invención, la mezcla de reactivos usada en el contexto del método de ensayo comprende adicionalmente al menos un tensioactivo catiónico y/o no iónico.

En una realización, el tensioactivo catiónico es una sal de amonio cuaternario.

- 50 En una realización preferida de la invención, el agente tensioactivo catiónico se selecciona del grupo que comprende bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), bromuro de dodeciltrietilamonio (DTAB), bromuro de cetiltriethylamonio (CTEAP),

bromuro de cetiltripropilamonio (CTPAB) y bromuro de tetrabutylamonio (TBAB), o combinaciones de los mismos.

En una realización particularmente preferida, el CTAB se usa como el tensioactivo catiónico. CTAB tiene suficiente solubilidad en agua y es estable al almacenamiento durante varios años en soluciones acuosas.

- 5 En una realización, la mezcla de reactivos usada en el contexto del método de ensayo contiene el tensioactivo catiónico, que es preferiblemente CTAB, en una proporción de entre 0,005% en peso y 0,5% en peso, preferiblemente en una proporción de entre 0,01% en peso y 0,3% en peso, y de manera particularmente preferida en una proporción de 0,02% en peso

En una realización alternativa, el tensioactivo catiónico es una amina primaria, secundaria o terciaria o una imina. A modo de ejemplo, se puede mencionar aquí la octenidina.

- 10 En una realización, la mezcla de reactivos comprende uno o más tensioactivos no iónicos. Estos se encuentran según una realización preferida seleccionada del grupo que contiene etoxilatos de alcohol graso (FAEO) como Brij35, propoxilatos de alcohol graso (FAPO), alquilglucósidos como Tween 20, alquilpoliglucósidos (APG), etoxilatos de octilfenol como Octoxinol 9 o Nonidet P40, o sus combinaciones de los mismos.

- 15 En una realización particularmente preferida, el octoxinol 9 se usa como tensioactivo no iónico. Octoxinol 9 es un derivado de p-terc-octilfenol con una cadena lateral de polietilenglicol de 9 a 10 unidades de óxido de etileno. Se comercializa, por ejemplo, bajo las marcas Triton X-100 y Nonidet P40.

- 20 En una realización, la mezcla de reactivos usada en el contexto del método de ensayo contiene el tensioactivo no iónico, que es preferiblemente octoxinol-9, en una proporción de entre 0,05% en peso y 10% en peso, preferiblemente en una proporción entre 0,1% en peso y 7,5% en peso, y particularmente preferido en una proporción entre 1% en peso y 5% en peso.

En una realización de la invención en la mezcla de reactivos, los cationes de bario de la sal de bario soluble en agua y el quelante que compleja Ba^{2+} se presentan en una relación molecular entre 20:1 y 1:20, preferiblemente entre 10:1 y 1:10, con especial preferencia de 5:1, 4:1, 3:1 o 2:1 y con particular preferencia de 1,25:1.

- 25 Por lo tanto, en una realización preferida de la invención, el cloruro de bario y el EDTA están presentes en una relación molar de 1,25:1: EDTA: $BaCl_2 \times 2 H_2O = 1: 1,25$.

- 30 En una realización de la invención, la mezcla de reactivos se caracteriza por no contener, además de los cationes de bario, cantidades significativas de cationes metálicos que se someten a quelación con el quelante que compleja Ba^{2+} , y preferiblemente no contiene cantidades significativas de cationes metálicos seleccionados de Grupo que contiene Mn(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II) y Co(III), Al(III), Zn(II) y Cr(III). Por una cantidad significativa se entiende una cantidad en la que estos cationes metálicos respecto a los cationes de bario se encuentren en una relación molar de menos de 2:10, preferiblemente menos de 1:10 y con especial preferencia menos de 0,5:10.

- 35 En una realización adicional de la invención, la mezcla de reactivos se caracteriza porque no contiene cantidades significativas de un alcohol mono- o polihidroxílico y preferiblemente no contiene cantidades significativas de etanol y glicerol. Por una cantidad significativa en el presente documento se entiende una cantidad en la que el alcohol monohidroxílico o polihidroxílico se encuentra respecto a los cationes de bario en una relación molar menor que 2:10, preferiblemente menor que 1:10 y con especial preferencia menor que 0,5:10.

Según una realización, la mezcla de reactivos usada en el contexto del método de ensayo según la invención es una formulación sólida.

- 40 En una realización preferida, la formulación sólida se selecciona del grupo que comprende gránulos, polvo, comprimido, película y liofilizado.

- 45 Se usa aquí de forma especialmente preferida un liofilizado. Aunque esto es más caro de preparar, los inventores han encontrado aquí que la mezcla de reactivos en esta forma no solo es muy estable en el almacenamiento, sino que también puede solubilizarse de manera rápida y reproducible, ya que la "torta Lyo" (torta liofilizada) porosa seca es un buen sustrato para solubilización. Dado que una "torta de Lyo" generalmente se adhiere a los fondos del recipiente, también se garantiza que la mezcla de reactivos se disuelva en su totalidad. Con las mezclas de reactivos líquidos pueden aparecer gotas en el tapón, que luego pueden salpicarse cuando se abre el recipiente.

En una realización de la invención el liofilizado comprende adicionalmente uno o más agentes estructurantes. Estos apoyan la formación de una torta Lyo porosa.

- 50 en una realización preferida, el agente estructurante es un sacárido, y más preferiblemente el agente estructurante se selecciona del grupo que consiste en manitol, sacarosa, trehalosa, dextrano, glucosa y almidón.

Es particularmente preferido el uso de manitol como agente estructurante.

Según una realización alternativa, la mezcla de reactivos utilizada según la invención en el contexto de la invención

es una formulación líquida. Esto tiene la ventaja de que el reactivo para el ensayo no tiene que solubilizarse primero, sino que se puede usar directamente.

5 En una realización preferida, la formulación líquida es una solución acuosa que tiene un pH entre 2 y 11, preferiblemente entre 3 y 9, y con especial preferencia entre 4 y 5. Los inventores han encontrado aquí que el método de ensayo funciona con la ayuda de la mezcla de reactivos en un amplio rango de pH, por ejemplo, en un rango de pH de 2 a 11.

También se da a conocer un recipiente de reactivo de ensayo que contiene la mezcla de reactivo utilizada en el método de ensayo de la invención.

10 En una realización preferida, el recipiente de reactivo de ensayo está configurado de manera tal que es adecuado para una medición en un nefelómetro, turbidímetro o fotómetro.

De forma especialmente preferida el recipiente de reactivo de ensayo es un tubo de vidrio que tiene una sección transversal circular.

15 También se da a conocer un kit de ensayo para la determinación de sulfato en muestras líquidas, este kit de ensayo contiene una mezcla de reactivos utilizada según la invención en el contexto del método de ensayo o uno o más recipientes de reactivos de ensayo.

Aquí, la mezcla de reactivos utilizada según la invención en el marco del método de ensayo se llena previamente en su formulación sólida o líquida en al menos un recipiente de reactivo de ensayo en una cantidad necesaria para el ensayo.

20 En una realización alternativa el kit de ensayo puede proporcionar al menos un recipiente de reactivo de ensayo vacío y la formulación sólida o líquida sin más en otro recipiente.

En una realización preferida, en el caso de una mezcla de reactivos como una formulación sólida, el kit de ensayo comprende además un recipiente con una solución acuosa para solubilizar la formulación sólida. Al agregar la solución acuosa, que es preferiblemente agua destilada, la mezcla de reactivo sólido se puede convertir en una solución de ensayo lista para usar.

25 La muestra líquida utilizada en el método de ensayo es preferiblemente una muestra de agua potable o una muestra de agua de un proceso de tratamiento de agua.

De forma conveniente, la turbidez presente de la muestra líquida que contiene iones de sulfato se deben eliminar por adelantado, por ejemplo, por filtración.

30 La muestra líquida se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en agua potable, agua subterránea, agua superficial, agua mineral, agua residual, soluciones nutritivas para abono, suelo después de la preparación apropiada de la muestra y agua de adición en la industria de la construcción.

En una realización especialmente preferida, la muestra líquida es agua potable, agua superficial o agua subterránea.

En una realización especial la muestra líquida no es agua de mar.

Definiciones

35 En el marco de la presente invención se entiende por "mezcla de reactivos" una mezcla que comprende las tres clases de sustancias enumeradas. La mezcla puede estar en forma de un líquido o un sólido y, al ponerla en contacto con una muestra líquida que contiene sulfato, permite la formación de sulfato de bario poco soluble.

Un "quelante que compleja Ba^{2+} " en el sentido de la invención es un compuesto químico que, como un ligando multidentado, ocupa al menos dos sitios de coordinación (sitios de unión) del átomo central de Ba^{2+} .

40 Según la invención, debe entenderse que "tensioactivos" significan todas las sustancias que reducen la tensión superficial de un líquido o la tensión interfacial entre dos fases. Están compuestos son por una parte no polares y por otra parte polares (grupos funcionales). La parte no polar suele ser un grupo alquilo o un grupo alquilbenceno.

45 Según la invención, un "tensioactivo catiónico" es un tensioactivo que tiene un grupo funcional cargado positivamente pero adicionalmente ningún grupo cargado negativamente. Como cualquier tensioactivo los tensioactivos catiónicos se componen de una parte polar y una parte no polar. Como parte no polar sirven diferentes grupos alquilo. El grupo polar es usualmente un resto de amonio cuaternario, que preferiblemente forma una sal de tetraalquilamonio.

50 Por un "tensioactivo no iónico" se entiende un tensioactivo que no contiene grupos funcionales disociables y, por lo tanto, no se separa en iones en el agua. Como cualquier tensioactivo, los tensioactivos no iónicos están compuestos por una parte no polar y por otra parte polar. Como parte no polar sirve un alcohol graso (C12-C18) u octil- o nonilfenoles. Los grupos polares son generalmente grupos hidroxilo o los grupos (poli)éter.

Por "selectividad" se entiende la capacidad de ciertas sustancias para seleccionar preferiblemente una de las varias opciones posibles para la reacción. La selección exclusiva se designa como especificidad.

Como "sensibilidad" se designa la magnitud del cambio en la respuesta de una señal de medición dividida por el cambio de la magnitud experimentado (por ejemplo, la concentración del analito objetivo). La sensibilidad de un método analítico corresponde a la pendiente de la curva de calibración.

En el marco de la invención, los términos que deben distinguirse de "precisión del sistema" (precisión de la medición) y "precisión del método" se definen de la siguiente manera: La precisión de la medición es una medida de las variaciones causadas por el dispositivo de ensayo o el propio equipo analizador que opera con el mismo. Está determinado por el análisis múltiple (por ejemplo, seis veces) de un patrón. El requisito de precisión depende del equipo analizador. En contraste, la precisión del método describe la dispersión aleatoria de los resultados del análisis. Se determina mediante una ejecución múltiple (generalmente seis veces) de todo el análisis, es decir, desde el pesaje hasta la preparación de la muestra hasta la medición y resultado (seis pesadas de muestras reales).

La "estabilidad" del dispositivo de ensayo incluye estabilidad de almacenamiento, estabilidad bajo influencias físicas tales como, por ejemplo, calor, luz, tensión mecánica.

La "exactitud" es una medida de la desviación del valor medido respecto al valor correcto (a veces denominado valor "verdadero") debido a un error sistemático. La exactitud generalmente se determina por comparación con una referencia o patrón de trabajo (comparación objetivo/real), la comparación con un método validado independiente, en la medida de lo posible, o por el llamado "spiking" de una muestra. Si ninguno de los tres métodos es aplicable a ciertas muestras, el criterio de exactitud puede ser: La selectividad está probada, la linealidad está presente y la curva de calibración calculada del polinomio pasa por cero.

El "límite de determinación" es la concentración (cantidad) más pequeña de analito en la muestra que aún puede detectarse cualitativamente (decisión sí/no). El "límite de cuantificación" es la concentración (cantidad) más pequeña de analito en la muestra que se puede cuantificar con una precisión y exactitud determinadas. El modelo matemático subyacente y los métodos de determinación se describen en la norma DIN 32645.

El "límite de detección" indica la concentración (cantidad) que se puede detectar con una probabilidad del 50%. Por lo tanto, el límite de detección se puede considerar simplemente como el doble del límite de determinación.

Ejemplos de realización

1. Mezcla de reactivos líquidos con tensioactivo catiónico.

Se prepara una mezcla de reactivos según la siguiente formulación:

Ingredientes	Cantidad
BaCl ₂ * 2H ₂ O	1,83 g
EDTA	2,19 g
CTAB	200 mg
agua destilada	hasta 100 ml

1.1. Realización del ensayo

Se incorporan 500 µl de la mezcla de reactivos preparada según el punto 1 en una cubeta redonda y luego se agregan a 4.0 ml de solución de muestra. El pH de la muestra debe estar entre 2 y 11. La cubeta está sellada y las soluciones se mezclan mediante agitación manual durante 1 a 30 segundos. Después de la incubación de 15 minutos a temperatura ambiente, se realiza una medición en el fotómetro a 585 nm (para un rango de medición de 20 a 200 mg/l) o a 620 nm (para un rango de medición de 40 a 320 mg/l) o a 800 nm (para un rango de medición de 60 a 400 mg/l).

2. Mezcla de reactivos líquidos con tensioactivo no iónico

Se prepara una mezcla de reactivos según la siguiente formulación:

Ingredientes	Cantidad
BaCl ₂ * 2H ₂ O	1,83 g
EDTA	2,19 g
Triton X 100	5 g

Ingredientes	Cantidad
agua destilada	hasta 100 ml

2.1. Realización del ensayo

La realización del ensayo se lleva a cabo según el método descrito en 1.1.

3. Mezcla de reactivos liofilizados

Se prepara una mezcla de reactivos según la siguiente formulación:

Ingredientes	Cantidad
BaCl ₂ * 2H ₂ O	1,83 g
EDTA	2,19 g
CTAB	200 mg
Manitol	2,0 g
agua destilada	hasta 100 ml

- 5 De esta solución se rellena 1 ml en una cubeta redonda y se somete a liofilización.

3.1. Realización del ensayo

- 10 La cubeta redonda con la mezcla de reactivos liofilizada se abre y se adiciona 1 ml de agua destilada, se vuelve a sellar y se resuspende agitando brevemente el liofilizado. A continuación se añaden 4,0 ml de solución de muestra. El pH de la muestra debe estar entre 2 y 11. La cubeta está sellada y las soluciones se mezclan mediante agitación manual durante 1 a 30 segundos. Después de la incubación de 15 minutos a temperatura ambiente, se realiza una medición en el fotómetro a 585 nm (para un rango de medición de 20 a 200 mg/l) o a 620 nm (para un rango de medición de 40 a 320 mg/l) o a 800 nm (para un rango de medición de 60 a 400 mg/l).

4. Medida de comparación para la dependencia del tiempo de agitación

- 15 En una medición comparativa se midió una solución acuosa que contenía 100 mg/l de sulfato con un ensayo rápido de bario convencional (véase más abajo) o con un reactivo liofilizado según la invención. Aquí, las muestras se agitaron durante diferentes periodos de tiempo.

4.1. Ensayo rápido de bario convencional

- 20 El ensayo rápido de bario convencional proporcionó una cubeta redonda que contenía 2 ml de una solución de cloruro de calcio y cloruro de sodio en ácido clorhídrico. Para ello se agregan 4,0 ml de la solución de muestra, se cierra la cubeta redonda y se mezcla agitando. La celda redonda se inserta en el fotómetro y se mide, y el valor medido se establece en cero. Posteriormente, se agrega una cuchara medidora recubierta de cloruro de bario (equivalente a aproximadamente 200 mg de cloruro de bario x 2 H₂O), la cubeta se sella inmediatamente después de la adición y se agita vigorosamente manualmente durante 1, 5, 10 o 30 segundos. Después de una incubación de dos minutos se mide la cubeta redonda en el fotómetro a 436 nm.

4.2. Ensayo rápido de bario con el reactivo liofilizado

- 25 Las muestras de sulfato se trataron mediante el método descrito en 3.1 utilizando la mezcla de reactivos liofilizados según el Ejemplo 3. Después de agregar la solución de muestra y cerrar la cubeta redonda la mezcla se agitó vigorosamente manualmente durante 1, 5, 10 o 30 segundos. Para aumentar la precisión de la medición se utilizaron cuatro fotómetros diferentes para la medida. Para cada período de agitación se prepararon 8 muestras, que luego se midieron en pares en los cuatro fotómetros diferentes para aumentar la precisión de la medida.

4.3. Resultados de la medición fotométrica

- 35 Los resultados de la medición fotométrica para el ensayo rápido convencional se muestran en la Figura 1. La medición mostró un promedio de 96,16 mg de sulfato/l, es decir, se desvió del valor nominal en 3,84 mg/l. Con un valor máximo de 110 mg/l y un valor mínimo de 80 mg/l, el rango de medición fue de 30 mg/l. La gráfica en la parte inferior de la figura muestra la distribución de los valores medidos en intervalos de medida discretos de 5 mg/l.

Los resultados de la medición fotométrica para el ensayo rápido según la invención se muestran en la Figura 2. La medición dio un valor medio de 99,88 mg de sulfato/l, es decir, solo se desvió del valor teórico en 0,12 mg/l. Con un valor máximo de 105 mg/l y un valor mínimo de 96 mg/l, el rango de medición presentaba un intervalo de 9 mg/l. El gráfico en la parte inferior de la figura muestra la distribución de los valores medidos en rangos de valores medidos de

5 mg/l.

Por lo tanto, la mezcla de reactivos según la invención conduce a un valor medido que es mucho más preciso y tiene un rango de fluctuación más pequeño. Además, los resultados de la medición son en gran medida independientes de la duración de agitación: Son muy similares con una duración de agitación de 5, 10 y 30 segundos. Es notorio que no hay una tendencia aquí a la reducción del valor medido, como es el caso con el método convencional (véase Figura 1 superior: valores medidos a los 10 y 30 segundos frente a valor medido a los 5 segundos).

5. Dependencia del pH del método según la invención

Se preparó una mezcla de reactivos según la invención según la Figura 3 y se ajustaron alícuotas a diversos valores de pH usando HCl o NaOH. Estas mezclas de reactivos se utilizaron según el método descrito en 3.1 para medir una solución acuosa que contiene 100 mg/l de sulfato. Los resultados se representan en la Figura 3 y muestran que la medición en un rango de valores de pH de 2 a 11 da muy buenos resultados.

Por lo tanto, no se requiere un posible uso de cationes metálicos adicionales. Se ha descrito que estos cationes metálicos previenen la precipitación de EDTA en una solución fuertemente ácida. En la formulación según la invención se observa una reacción de precipitación del EDTA ya a pH < 2.

6. Dependencia del método según la invención del detergente

Se preparó una mezcla de reactivos según la invención según las Figuras 1 y 2 utilizando el tensioactivo catiónico CTAB o el agente tensioactivo no iónico Triton X-100 en diversas concentraciones. Estas mezclas de reactivos se utilizaron según el método descrito en 1.1 y 2.1 para medir una solución acuosa que contiene 100 mg/l de sulfato. Los resultados se representan en la Figura 4 y muestran que todas las mezclas que contienen tensioactivo en comparación con el ensayo rápido de bario de la técnica anterior tienen una precisión mucho mejor. Con Triton x-100, una concentración del 5% en peso resultó óptima y con CTAB una concentración del 0,2% en peso.

Leyendas de las figuras

Fig. 1 muestra los resultados de la medición del Ejemplo 4 utilizando el ensayo rápido de bario convencional. La parte superior muestra los resultados individuales de la medición de las 32 muestras. El gráfico en el área inferior asigna los valores medidos individuales a rangos de medición discretos de 5 mg/l cada uno.

Fig. 2 muestra los resultados de la medición del Ejemplo 4 utilizando el ensayo rápido de bario según la invención. La parte superior muestra los resultados individuales de la medición de las 32 muestras. El gráfico en el área inferior asigna los valores medidos individuales a rangos de medición discretos de 5 mg/l cada uno.

Fig. 3 muestra los resultados de la medición del Ejemplo 5 utilizando el ensayo rápido de bario según la invención con diferentes valores de pH.

Fig. 4 muestra los resultados de la medición del Ejemplo 6 utilizando el ensayo rápido de bario según la invención. En este se usaron en diferentes cantidades respectivamente el agente tensioactivo catiónico CTAB o el tensioactivo no iónico Triton X-100.

Otras variantes de la invención y su ejecución serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción anterior, los dibujos y las reivindicaciones.

Los términos utilizados en las reivindicaciones, como "comprenden", "presentan", "incluyen", "contienen" y similares, no excluyen otros elementos o pasos. El uso del artículo indeterminado no excluye una pluralidad. Un único dispositivo puede realizar las funciones de varias unidades o dispositivos mencionados en las reivindicaciones. Los signos de referencia indicados en las reivindicaciones no deben considerarse como limitaciones de los medios y pasos empleados.

REIVINDICACIONES

1. Un método de ensayo para determinar la concentración de sulfato en una muestra líquida con formación de un precipitado de sulfato de bario empleando una mezcla de reactivos como formulación sólida o líquida, donde dicha mezcla de reactivos comprende:

- 5 I) al menos una sal de bario soluble en agua;
 - II) al menos un quelante que compleja Ba^{2+} ;
 - III) al menos un tensioactivo catiónico y/o no iónico,
- y el método de ensayo comprende las siguientes etapas:
- a) preparar un recipiente de reactivo de ensayo que comprende
 - 10 i. dicha formulación líquida como solución de ensayo; o
 - ii. una solución de ensayo lista para usar obtenida disolviendo dicha formulación sólida;
 - b) añadir dicha muestra líquida que contiene iones sulfato,
 - c) mezclar la muestra con la solución de ensayo, y
 - 15 d) medir la turbidez de la muestra en un nefelómetro, turbidímetro o fotómetro para la determinación cuantitativa de la concentración de sulfato.

2. El método de ensayo según la reivindicación 1, caracterizado porque la muestra se mezcla con la solución de ensayo mediante agitación manual durante 1 a 5 segundos.

3. El método de ensayo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dicha muestra líquida es una muestra de agua potable o una muestra de agua de un proceso de tratamiento de agua.

20 4. El método de ensayo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la al menos una sal de bario soluble en agua se selecciona del grupo que comprende cloruro de bario, fosfato de bario, nitrato de bario, acetato de bario, bromuro de bario e hidróxido de bario o combinaciones de los mismos.

25 5. El método de ensayo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho al menos un quelante que compleja Ba^{2+} se selecciona del grupo que consiste en ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), etilendiamindisuccinato (EDDS), ácido nitrilotriacético, ácido etilenglicol-bis(amino-etiliter)-tetraacético (EGTA) o sus sales.

30 6. El método de ensayo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente tensioactivo catiónico se selecciona del grupo que consiste en una sal de amonio cuaternario tal como bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), bromuro de dodeciltrietilamonio (DTAB), bromuro de cetiltrietilamonio (CTEAP), bromuro de cetiltripropilamonio (CTPAB) y bromuro de tetrabutilamonio (TBAB).

7. El método de ensayo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tensioactivo no iónico se selecciona del grupo que consiste en etoxilatos de alcoholes grasos (FAEO) como Brij35, propoxilatos de alcoholes grasos (FAPO), alquilglucósidos como Tween 20, alquilpoliglucósidos (APG), octilfenoetoxilatos como Octoxinol 9.

35 8. El método de ensayo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los iones de Ba^{2+} de la sal de bario soluble en agua y el quelante que compleja Ba^{2+} se presentan en una relación molecular entre 20:1 y 1:20, preferiblemente entre 10:1 y 1:10 y con especial preferencia de 1,25:1 ($BaCl_2 \cdot H_2O$:EDTA).

40 9. El método de ensayo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de reactivos aparte de bario no contiene cantidades significativas de cationes metálicos, que se someten a quelación con el quelante que compleja Ba^{2+} y preferiblemente no contiene cantidades significativas de cationes metálicos seleccionados del grupo que consiste en Mn(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II) y Co(III), Al(III), Zn(II) y Cr(III), en donde con una "cantidad significativa" debe entenderse una cantidad en la que estos cationes metálicos respecto a los cationes de bario se mantiene en una relación molar de menos de 2:10.

45 10. Método de ensayo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de reactivos no contiene cantidades significativas de un alcohol monohidroxílico o polihidroxílico, y preferiblemente no contiene cantidades significativas de etanol y glicerol, entendiéndose por "cantidad significativa" una cantidad en la cual el alcohol mono- o polihidroxílico referida a los cationes de bario se mantiene en una relación molar de menos de 2:10.

11. El método de ensayo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la

formulación sólida se selecciona del grupo que comprende gránulos, polvo, comprimido, película y liofilizado.

12. El método de ensayo según la reivindicación 11, caracterizado porque el liofilizado comprende adicionalmente uno o más agentes estructurantes, que es preferiblemente un sacárido y se selecciona con especial preferencia del grupo que consiste en manitol, sacarosa, trehalosa, dextrano, glucosa y almidón.

5 **13.** El método de ensayo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la formulación líquida es una solución acuosa que tiene un pH entre 2 y 11, preferiblemente entre 3 y 9 y con especial preferencia entre 4 y 5.

14. El método de ensayo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de reactivos está contenida en un recipiente de reactivos de ensayo.

10 **15.** El método de ensayo según la reivindicación 14, caracterizado porque el recipiente de reactivos de ensayo es adecuado para la medición en un nefelómetro, turbidímetro o fotómetro, y es preferiblemente un tubo de vidrio con una sección transversal circular.

16. El método de ensayo según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende un kit de ensayo, en el que la formulación sólida o líquida ya está en el recipiente de reactivos de ensayo, o el kit de ensayo proporciona un recipiente de reactivos de ensayo vacío y la formulación sólida o líquida se encuentra sin más en otro recipiente.

15 **17.** El método de ensayo según la reivindicación 16, caracterizado porque comprende además un recipiente con una solución acuosa para la solubilización de la formulación sólida, cuya adición proporciona preferiblemente una solución de ensayo lista para usar.

20

Figura 1

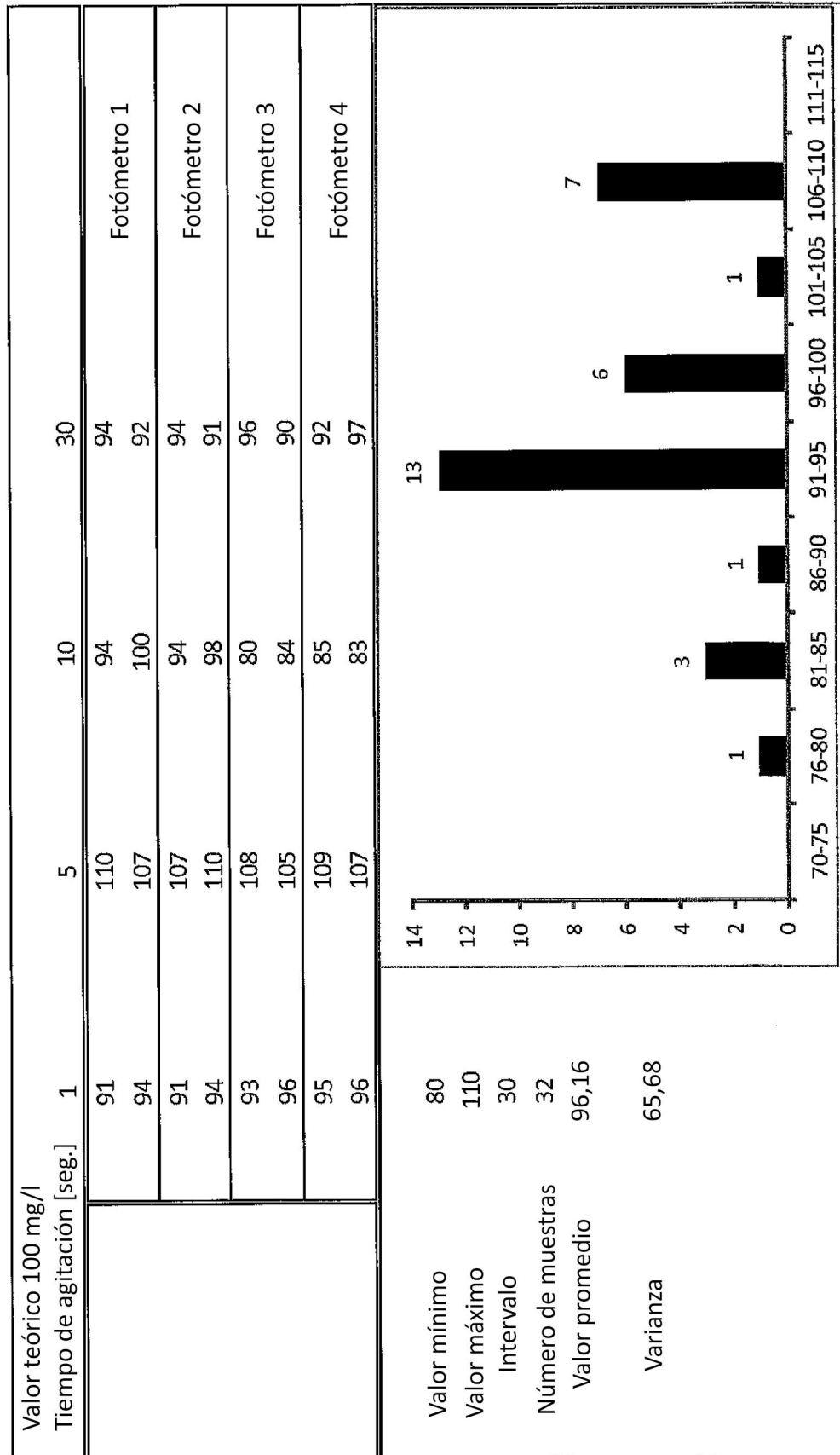


Figura 2

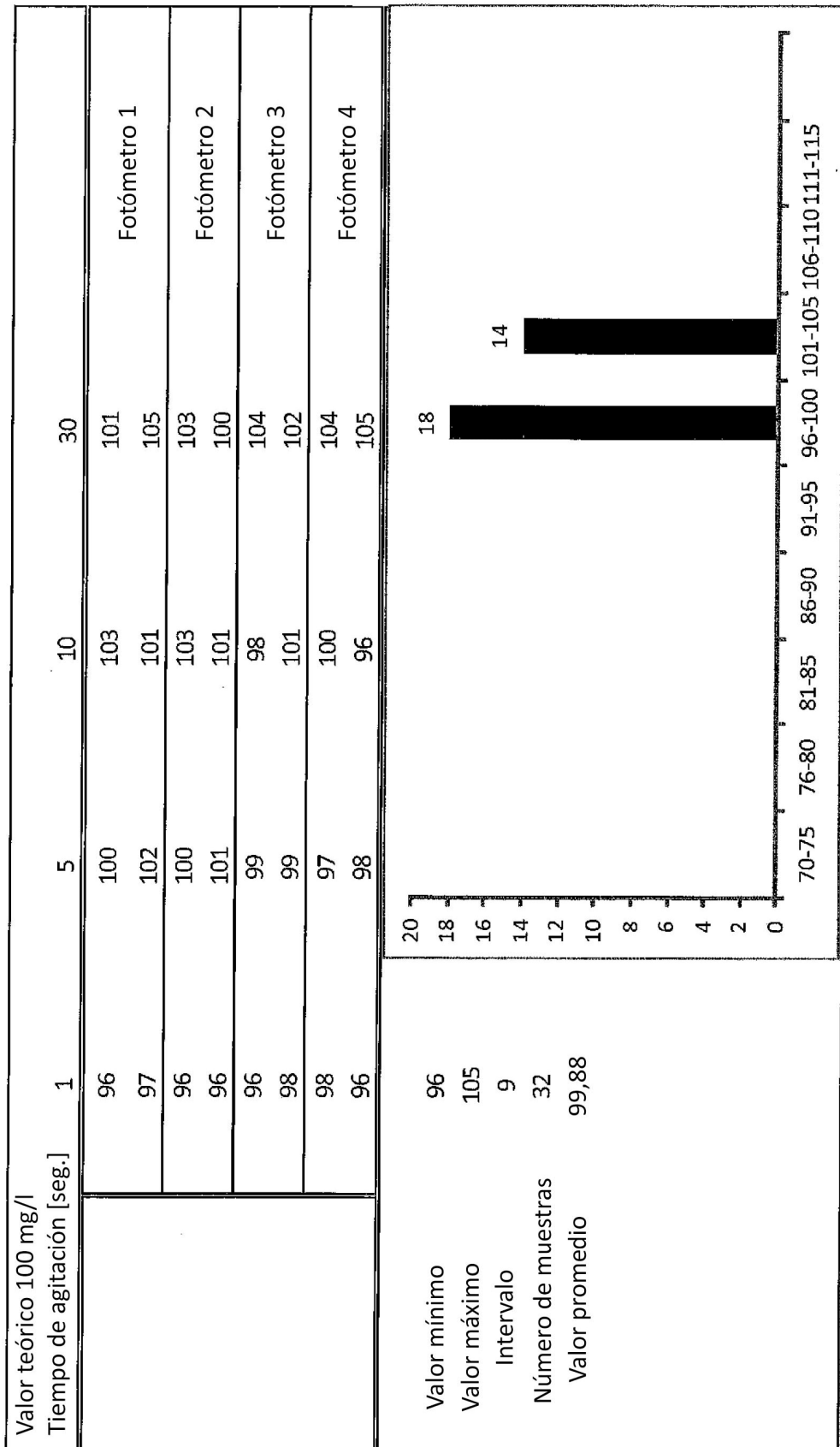


Figura 3

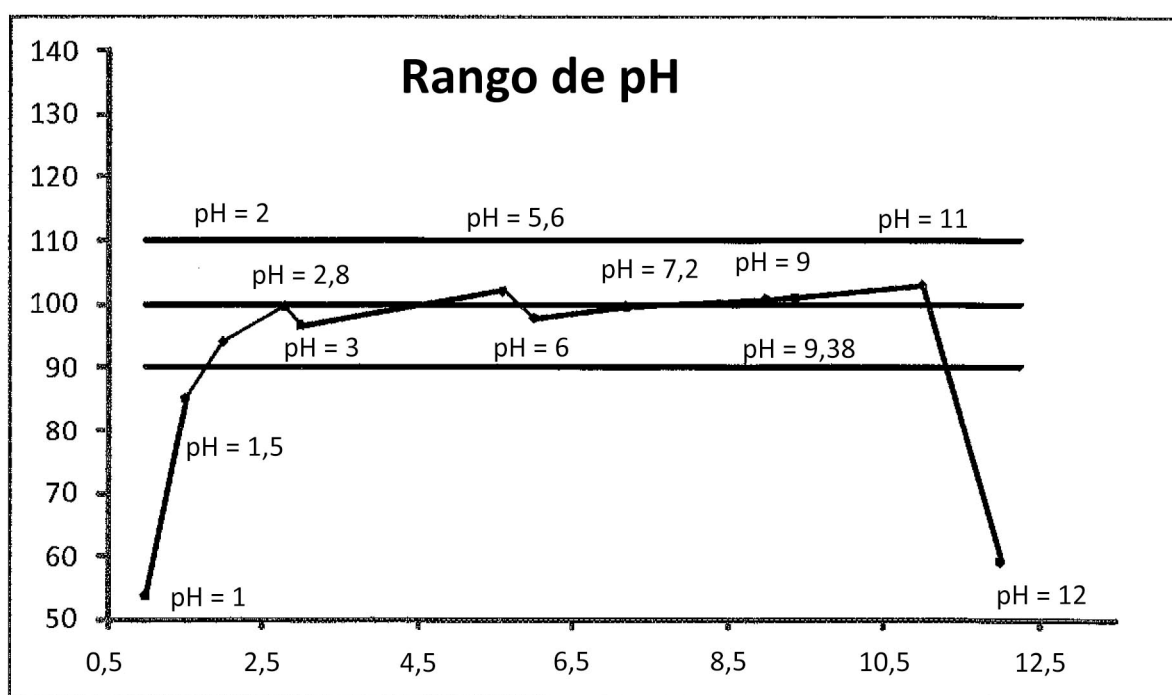


Figura 4

