

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 326**

51 Int. Cl.:

G01N 27/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2013 PCT/US2013/038320**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.11.2013 WO13165823**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2013 E 13721511 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 2844993**

54 Título: **Procedimiento para medir y controlar la concentración de especies electroquímicamente activas en soluciones acuosas**

30 Prioridad:

03.05.2012 US 201261642193 P

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

17.06.2020

73 Titular/es:

**BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL,
INC (100.0%)
1256 North Mclean Boulevard
Memphis, TN 38108-0305, US**

72 Inventor/es:

**MCNEEL, THOMAS, E.;
CLARK, RICHARD, A.;
LUSK, JR. RICHARD, D. y
LIYANAPATIRANA, CHAMINDU**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 767 326 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 para medir y controlar la concentración de especies electrolíticamente activas en soluciones acuosas

5 Campo de la invención

Esta solicitud reivindica el beneficio de acuerdo con 35 U.S.C. §119(e) de la solicitud de patente previa provisional estadounidense No. 61/642,193, presentada el 3 de mayo de 2012.

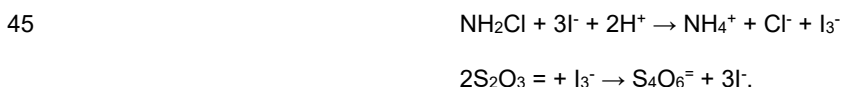
10 La presente invención se refiere a un procedimiento para medir y controlar la concentración de una especie electrolíticamente activa en soluciones acuosas.

Antecedentes de la invención

15 La medición de cantidades de especies electrolíticamente activas en solución acuosa se ha hecho previamente por medio de una variedad de técnicas analíticas. Estas técnicas han tenido diversos inconvenientes respectivos.

El análisis coulombimétrico de potencial controlado es un procedimiento a este respecto. Tal como se explica, por ejemplo, en la patente estadounidense No. 4,244,800, la coulombimetría de potencial controlada es un procedimiento para medir la cantidad de una especie electrolíticamente activa en particular en una solución llevando a cabo una reacción electroquímica que incluye medir la especie electrolíticamente activa. La reacción elegida incluye el paso de una corriente eléctrica y el conocimiento del estado de oxidación de los reactivos. La cantidad de corriente que fluye mientras procede la reacción a una fracción determinable de finalización proporcionan una medida de la cantidad de la sustancia en la solución. El procedimiento coulombimétrico de potencial controlado se lleva a cabo usando un coulombímetro con una configuración de tres electrodos. El dispositivo se usa normalmente para controlar el potencial de un electrodo de trabajo a un potencial seleccionado con respecto a un electrodo de referencia aplicando suficiente voltaje y haciendo pasar suficiente corriente entre el electrodo de trabajo y un contraelectrodo para causar que se mantenga este potencial seleccionado. El valor del potencial de control se selecciona para favorecer la reacción particular que se desea y, de esta manera, discriminar contra reacciones no deseadas. Como también se explica en la patente estadounidense indicada No. 4,244,800, generalmente surgen varios problemas al hacer mediciones precisas y exactas mediante la coulombimetría de potencial controlada. El primero es el hecho de que permitir que la reacción proceda sustancialmente hasta la finalización frecuentemente toma una cantidad apreciable de tiempo usando disposiciones de análisis convencionales. El tiempo de análisis largo también conduce a otro problema de probabilidad incrementada de cambios en parámetros tales como temperatura durante el período de medición, lo cual puede producir errores en las lecturas. Para reducir el tiempo de análisis puede usarse un procedimiento empírico de punto final, el cual se refiere a una técnica en la cual se termina el análisis en lo que se cree es una fracción predeterminada del valor final. Los procedimientos de coulombimetría usados anteriormente, en los cuales la reacción no se lleva a cabo hasta la finalización, tienen posibilidades de error que son inaceptables para una medición cuantitativa de alta exactitud de sustancias en solución.

40 La titulación química es otra técnica analítica para determinar cantidades de una especie electrolíticamente activa en solución acuosa. Por ejemplo, se encuentra disponible equipo de titulación química en línea, el cual podría adaptarse de manera factible para uso con un procedimiento yodométrico existente, el cual incluye las siguientes reacciones:



50 Se requieren dos soluciones para esta determinación yodométrica (es decir, KI acidificado y agente de titulación tiosulfato de sodio), y el suministro de estas soluciones en el lugar de análisis tendrían que reponerse periódicamente para continuar el uso del análisis. Además, la solución de KI acidificado se somete a oxidación mediante oxígeno atmosférico de modo que su vida útil es muy limitada. Estos requisitos pueden conducir a una carga de mantenimiento significativa para los operadores.

55 Otro ejemplo de una titulación yodométrica automática se divulga en la publicación GB2237387A.

Se encuentra disponible un equipo en línea para análisis colorimétrico en Hach Co. (Loveland, Colorado, Estados Unidos de América) y otros proveedores de equipos. Un tipo de ensayo colorimétrico que puede aplicarse por estos tipos de dispositivos de medición incluye el procedimiento conocido de DPD (diamina de N,N-dietil-fenileno). Este procedimiento es un ensayo no específico que simplemente detecta la presencia de cualquier agente oxidante en la muestra. Un ensayo colorimétrico más específico que se usa por parte de estos dispositivos incluye la reacción de monocloroamina con una solución alcalina de un fenol para formar un tipo de colorante indofenol azul. Nuevamente, en estos sistemas de medición hay varias soluciones que tendrían que reponerse de tiempo en tiempo, así como también un reemplazo periódico de la tubería de bombeo y de otras piezas prescindibles. Además, sería necesaria una dilución muy grande para algunos compuestos químicos oxidantes de interés comercial para alcanzar el intervalo de operación de los dispositivos de medición. Esta dilución puede introducir errores serios en la medición. Además,

no sería posible monitorear variaciones pequeñas en un nivel total de oxidante donde estos errores de dilución surgen y se vuelven un problema. Además, estos dispositivos colorimétricos pueden tener un alto coste unitario. Además, el equipo colorimétrico en línea puede requerir bombas para mantener una porción del fluido fluyendo a través de celdas ópticas, lo cual puede incluir piezas móviles adicionales que pueden estar sujetas a fallo.

También han sido investigadas las mediciones polarográficas que usan electrodos de platino y de carbón vidrioso se ha encontrado que la reproducibilidad y la deriva de señal son problemas serios que hacen que esta estrategia no sea factible. Además, los electrodos de platino se oxidan por compuestos que contienen halógeno tales como oxidantes que contienen halógeno, lo cual los hace una elección no deseable para el uso con tales compuestos químicos.

Los presentes investigadores han reconocido que existe una necesidad de técnicas y equipo para medición de las cantidades totales de una especie electroquímicamente activa en muestras de solución acuosa para proporcionar análisis rápidos y exactos de concentraciones de especie en muestras de fluidos de procedimiento, las cuales puedan usarse para mejorar el control de procedimiento y eviten o reduzcan los inconvenientes indicados de otros mecanismos químicos y equipos usados para esto.

Compendio de la presente invención

Una característica de la presente invención es proporcionar un procedimiento para medir y/o controlar la concentración total de una especie electroquímicamente activa en una solución acuosa.

Una característica adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento rápido y exacto para medir la concentración total de especies electroquímicamente activas en una solución acuosa para usar en el suministro de control mejorado de la concentración de la especie en una solución fuente de la misma.

Otra característica de la presente invención es proporcionar un procedimiento para medir y/o controlar la concentración de especies electroquímicamente activas en una solución acuosa proporcionando un procedimiento de medición coulombimétrico en el cual la especie puede reducirse u oxidarse de manera electroquímica y la frecuencia puede integrarse para generar una señal de retroalimentación que sea directamente proporcional a la cantidad de la especie en la solución, en donde la señal de retroalimentación pueda usarse para controlar una velocidad de alimentación de al menos un reactante a una mezcla de reacción en la cual se produce la especie electroquímicamente activa.

Una característica adicional de la presente invención es usar el procedimiento indicado para medir y controlar la concentración total del oxidante en soluciones acuosas.

Características y ventajas adicionales de la presente invención se expondrán en parte en la descripción que sigue y en partes serán evidentes partiendo de la descripción; o pueden aprenderse por la práctica de la presente invención. Los objetivos y otras ventajas de la presente invención se realizarán y lograrán por medio de los elementos y combinaciones particularmente señalados en la descripción y en las reivindicaciones adjuntas.

Para lograr estas y otras ventajas y de acuerdo con los propósitos de la presente invención tal como se realizan y se describen ampliamente en el presente documento, la presente invención se refiere, en parte, a un procedimiento para medir y/o controlar la concentración de una especie electroquímicamente activa en una solución acuosa, el cual comprende las etapas a)-d) de la reivindicación 1.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para medir y controlar la concentración de una especie electroquímicamente activa en una solución acuosa tratada con la especie electroquímicamente activa, el cual comprende las etapas a)-e). En la etapa a), un producto electroquímicamente activo, tal como un biocida u otro agente de tratamiento, se introduce en (o se forma en) un sistema acuoso (tal como una solución acuosa) u otro sistema o área que vaya a tratarse. El producto electroquímicamente activo puede formarse in situ o antes de la introducción en una solución acuosa para sonar una solución acuosa tratada. El producto electroquímicamente activo puede formarse donde al menos se combinan un primer reactante y un segundo reactante. En la etapa b), se introduce una muestra de la solución acuosa tratada (por ejemplo, en una cantidad seleccionada) en una celda de medición, en donde la celda de medición comprende un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar. En la etapa c), se aplica una corriente constante a la celda de medición, mientras el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar están en contacto con la muestra monitoreando la diferencia de voltaje a través del electrodo de trabajo y del electrodo auxiliar hasta que se detecta un cambio en la diferencia de voltaje al final de la duración medida de tiempo de aplicación de la corriente constante. En la etapa d), se genera una señal de retroalimentación usando la duración medida de tiempo de la etapa c), en donde la duración medida de tiempo es directamente proporcional a la cantidad de producto electroquímicamente activo en la muestra. En la etapa opcional), la señal de retroalimentación de la etapa d) puede usarse para controlar una velocidad de alimentación del producto electroquímicamente activo, componente del mismo o un precursor del mismo en la etapa a). La serie de etapas b)-e) puede usarse una vez o repetirse cualquier cantidad de veces.

Tal como se usa en el presente documento, una "corriente constante" se refiere a una corriente que se aplica a una celda de medición por una duración de tiempo con un intervalo de desviación de +5% o menos (0-5%) tal como se determina como la diferencia porcentual entre los valores más bajos y más altos de corriente en relación con el valor

más alto de corriente por la duración de tiempo en la que se aplica la corriente hasta el cambio en la diferencia de voltaje. Por ejemplo, una corriente aplicada en un intervalo de valores de 99 mA como el valor más bajo a 100 mA como el valor más alto tendrían un intervalo de desviación de 1 % $((100-99/100)*100)$, y, por lo tanto, se consideraría una corriente constante. Una corriente puede ser corriente constante que tiene un intervalo de desviación tal como 0-5 %, 0-4 %, 0-3 %, 0-2%, 0-1%, 0-0.5%, 0-0.1%, 0.1%-5%, 0.1%-4%, 0.1-3%, 0.1-2%, 0.1%-1%, 0.25%-5%, 0.25%-4%, 0.25%-3%, 0.25%-2%, 0.25%-1%, 0.5-5%, 0.5%-4%, 0.5%-3%, 0.5%-2%, u otros intervalos cualesquiera basados en estos valores, o el intervalo de desviación puede estar por debajo de límites detectables. El intervalo de desviación tendrá una influencia directa en la exactitud con la cual se determina la concentración de la especie electroquímicamente activa.

Tal como se usa en el presente documento, una "especie electroquímicamente activa" se refiere a una especie que puede experimentar una reacción electroquímica en solución acuosa en respuesta a una corriente aplicada a través de la solución.

Tal como se usa en el presente documento, "electroquímicamente activa" se refiere a la capacidad de una especie de oxidarse o reducirse cuando se conduce una corriente eléctrica a través de una solución acuosa que contiene la especie.

Tal como se usa el presente documento, "especie" puede referirse a compuestos en su forma seca en su forma al menos parcialmente solvatada. Por ejemplo, una especie puede ser una sal en forma seca o de alguna otra forma no solvatada (por ejemplo, no disuelta), una especie iónica o no iónica solvatada en solución acuosa, o combinaciones de estas. Tal como se indica, la especie puede ser no iónica, tal como monocloroamina (NH_2Cl).

Se entiende que tanto la descripción general anterior, como la siguiente descripción detallada son ejemplares y exploratorias solamente que tienen la intención de proporcionar una mayor explicación de la presente invención, tal como se reivindica.

Los dibujos acompañantes que se incorporan y constituyen una parte de esta solicitud ilustran algunas de las características de la presente invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama de bloques de un sistema para medir y controlar la concentración de una especie electroquímicamente activa en una solución acuosa de acuerdo con un ejemplo de la presente solicitud.

La FIG. 2 es una fotografía de una celda coulombimétrica típica según un ejemplo de la presente solicitud.

La FIG. 3 es un diagrama de circuito típico de un circuito de medición coulombimétrico del sistema según un ejemplo de la presente solicitud.

La FIG. 4 es un gráfico que muestra la concentración del producto de reacción de cloroamina como una función de los moles de hipoclorito de sodio (blanqueador) adicionados por mol de amoníaco en una mezcla de reacción según un ejemplo de la presente solicitud.

Descripción detallada de la presente invención

La presente invención se refiere en parte a un procedimiento para la medición rápida y exacta de la concentración de especies electroquímicamente activas en una solución fuente de las mismas. En el procedimiento, puede agregarse una muestra que contiene una especie electroquímicamente activa en una cantidad seleccionada a una celda de medición que tiene un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar y se aplica una corriente constante a la celda de medición mientras los electrodos de trabajo y auxiliar se encuentran en contacto con la muestra monitoreando la diferencia de voltaje a través de los electrodos hasta que ocurre un cambio detectable en la diferencia de voltaje. Se genera una señal de retroalimentación con base en un parámetro del cambio en la diferencia de voltaje que es directamente proporcional a la cantidad de la especie electroquímicamente activa en la cantidad seleccionada de la muestra. La señal de retroalimentación puede usarse para control de procedimiento. El parámetro medido un del cambio en la diferencia de voltaje es una duración de tiempo medida de la aplicación de la corriente constante a través de la muestra en la celda hasta que se detecta la diferencia de voltaje.

Fuera del alcance de la invención, también se proporciona un aparato que puede usarse para llevar a cabo el procedimiento indicado. El aparato tiene la celda de medición y un circuito de medición que es capaz de inter-operar con esta. La celda de medición puede configurarse como una celda de dos electrodos. Por ejemplo, la celda de dos electrodos puede tener un electrodo de trabajo, al como un cátodo, y un electrodo auxiliar contra-electrodo, tal como un ánodo, sin necesidad de electrodos adicionales cualesquiera para proporcionar las funciones de celda descritas en el presente documento. Cuando se aplica una corriente constante a la celda de medición, la caída de voltaje a través de los electrodos de trabajo y auxiliar puede ser relativamente pequeña siempre y cuando esté presente una especie

fácilmente reducible (o fácilmente oxidable, según sea aplicable) en la celda. Cuando toda la especie electrolíticamente activa en una muestra haya sido reducida (u oxidada, según sea aplicable), el voltaje aplicado tiene que incrementarse para mantener la corriente constante. El lapso de tiempo que transcurre entre la aplicación inicial de la corriente constante hasta que ocurre el incremento en el voltaje aplicado es directamente proporcional a la cantidad de oxidante (o agente reductor, según sea aplicable) en la celda específicamente, el circuito de medición puede detectar el cambio de la diferencia de voltaje correspondiente a un punto final de titulación coulombimétrica para la muestra en la celda y puede generar una señal de retroalimentación proporcional a un parámetro asociado con el cambio de diferencia de voltaje, tal como la duración de tiempo que transcurre entre la aplicación inicial de la corriente constante hasta que ocurre el incremento en el voltaje aplicado. El circuito de medición es robusto y se configura para proporcionar un nivel constante adecuado de corriente a la celda. Una medición de voltaje diferencial hecha a través de una celda de medición del aparato indicado que tiene sólo los electrodos de trabajo y auxiliar como electrodos puede ser suficiente para detectar el punto en el cual se ha agotado una especie electrolíticamente activa, tal como un oxidante, y el agua misma se descompone (formando hidrógeno y oxígeno) para mantener la corriente constante. No se requiere un electrodo de referencia para hacer estas mediciones y, por lo tanto, no se requiere una configuración de la celda de tres electrodos en un aparato de la presente invención.

Muchos productos oxidantes, los reactantes usados para hacerlos, o ambos, pueden tener una vida útil muy breve (y/o no son estables) con respecto a la potencia/eficacia. Por ejemplo, en el tratamiento de agua (u otros tratamientos de soluciones acuosas) con biocidas, por ejemplo, puede ser importante poder monitorear constantemente la concentración de oxidante en soluciones tratadas para mantener la potencia correcta del mismo. Los sistemas de la presente invención pueden usarse, por ejemplo, para monitorear constantemente la concentración total de oxidante en una solución que se está tratando o que ha sido tratada con un oxidante. El oxidante puede generarse in situ en la solución tratada o prepararse de antemano antes de adiciona la solución. Usando los sistemas de la presente invención, pueden obtenerse resultados de análisis en un período relativamente corto de tiempo con base en muestras extraídas de una solución fuente de interés, tal como agua tratada, y usarse para generar rápidamente señales de retroalimentación para el control de procedimiento basado en los resultados de análisis.

El sistema de medición coulombimétrico de la presente invención puede tener muchas ventajas, incluida la capacidad de medir rápida y exactamente la concentración de una especie electrolíticamente activa en una solución acuosa basada en muestras relativamente pequeñas extraídas o desviadas de un fluido fuente. Las capacidades de generación de señal de retroalimentación del procedimiento de la presente invención pueden usarse para mejorar el control de procedimiento, tal como en compuestos químicos de reacción relacionados con oxidantes en los mecanismos químicos de reacción, en los reactantes, o ambos. El procedimiento de medición coulombimétrico de la presente invención ofrece, además, varias ventajas sobre las técnicas alternativas indicadas para análisis cuantitativo de especies electrolíticamente activas. Por ejemplo, el procedimiento de medición del presente procedimiento no requiere adición alguna de químicos de análisis, tales como los reactivos de titulación o de desarrollo de color requeridos por algunos procedimientos analíticos existentes. Pueden reducirse significativamente o evitarse el mantenimiento rutinario y los costes químicos asociados con los análisis. Tampoco son necesarios los niveles múltiples de dilución en serie requeridos normalmente por los procedimientos colorimétricos. De esta manera pueden eliminarse errores por dilución. Además, puede ensamblarse un aparato con componentes de coste más bajo que los costes unitarios de dispositivos de titulación en línea o analíticos colorimétricos que se encuentran disponibles comercialmente. Además, con menos partes móviles que los normalmente encontrados en el equipo de titulación en línea o simétrico, la celda coulombimétrica usada en la presente invención puede tener menos modos de fallo, en consecuencia, puede ser más confiable.

Los procedimientos de la presente invención pueden tener amplias aplicaciones. Pueden usarse en cualquier parte que se necesite o se desee detección y control de procedimiento con respecto a los reactantes compuestos de tratamiento usados en soluciones acuosas o soluciones no acuosas. Los procedimientos pueden usarse, por ejemplo, en tratamiento industrial de agua (por ejemplo, agua de refrigeración, agua de calderas, tratamiento de afluentes/efluentes, tratamiento de agua de procedimiento (por ejemplo, pulpa, papel), desinfección de agua potable, desinfección para aplicaciones de tratamiento de alimento (por ejemplo, baños de esterilización de alimentos, baños de lavado/enjuague de alimentos, baños enfriadores de alimentos, baños calentadores de alimentos u otros sistemas acuosos que se pueden utilizar en el tratamiento de alimentos), tratamiento de aguas residuales, tratamiento de aguas municipales, y cualquier otro sistema o procedimiento en el cual se use blanqueador, cloro, bromo, u otros agentes oxidantes o en donde se usen agentes reductores. Las especies electrolíticamente activas que son oxidantes, por ejemplo, pueden usarse como biocidas y/o para otros propósitos en estos diversos sistemas acuosos. Se apreciará que algunos compuestos electrolíticamente activos puedan ser un agente oxidante en algunos mecanismos químicos de reacción y un agente reductor en otros mecanismos químicos de reacción.

En referencia a la FIG. 1, se muestra un sistema 100 que incluye, en esta ilustración no limitante, una celda coulombimétrica 101 (también denominada "celda de medición" en el presente documento) y un circuito de medición 102 usado para detectar y medir la cantidad total de especies electrolíticamente activas en una muestra 111 introducida en la celda coulombimétrica 101. El reactante 1 se alimenta de un suministro 106 y el reactante 2 se alimenta de un suministro 109 a un recipiente o conducto de flujo 108 para formar una mezcla, tal como una mezcla de reacción, a partir de la cual se produce en esta ilustración un producto de reacción electrolíticamente activo. Se apreciará que el sistema 100 pueda aplicarse, por ejemplo, al tratamiento de soluciones acuosas tales como aguas, pulpas, corrientes

de contenido acuoso y similares, con productos químicos oxidantes donde los reactantes usados para hacer el oxidante pueden combinarse directamente en la solución para una producción in situ del oxidante de tratamiento, de manera alternativa, los reactantes pueden combinarse antes de la solución que va a tratarse. Como otra alternativa, los reactantes pueden combinarse en un recipiente/reactor químico para la preparación del mismo producto químico oxidante. El sistema de medición y de control de la presente invención puede aplicarse a estas y otras aplicaciones. Además, por el bien de la simplificación de esta ilustración, también se ilustran el recipiente o el conducto en los cuales se muestra que los reactantes han de combinarse como el recipiente o el conducto a partir de los cuales se saca la muestra 111 para suministrarse a la celda coulombimétrica 101 para análisis. Se apreciará que la muestra puede sacarse de un conducto o recipiente separados en comunicación fluida con el recipiente o conducto que inicialmente recibieron los reactantes. El recipiente o conducto 108 pueden ser, por ejemplo, un tanque, un tubo, un conducto, un reactor, un baño, una corriente, un contenedor y similares. Los reactantes adicionales, no mostrados en esta ilustración, pueden usarse dependiendo del mecanismo químico de reacción involucrado. La muestra 111 es una muestra del producto de reacción que se saca o se desvía de la solución en el recipiente o conducto 108 hacia la celda coulombimétrica 101 para análisis cuantitativo. La celda 101 puede diseñarse para contener un volumen fijado de muestra de modo que una determinación coulombimétrica de la cantidad total de especies en la muestra envasada en la celda 101 también proporciona su valor de concentración (por ejemplo, masa/volumen o mol/volumen). El circuito de medición 102 puede producir una señal de retroalimentación 103 que es directamente proporcional a la cantidad del producto de reacción electroquímicamente activo en la cantidad seleccionada de la muestra alimentada y analizada en la celda de coulombimetría 101. El controlador 104 puede programarse, por ejemplo, para comparar la señal de retroalimentación 103 recibida o adquirida del circuito de medición 102 con una señal que puede corresponder a un nivel deseado de un reactante, tal como el reactante 1 mostrado en la figura, necesitado en combinación con una cantidad conocida de otro reactante, tal como una cantidad conocida de reactante 2, para producir una concentración deseada o seleccionada de producto de reacción en el recipiente o conducto 108. A este respecto, el controlador 104 puede enviar una señal de control 105 a una válvula o bomba 107 o un medio similar de control de flujo basado en la señal de retroalimentación 103 para hacer ajustes en la velocidad de alimentación del reactante 1 al recipiente o conducto 108. La velocidad de alimentación del reactante 2 al recipiente o conducto 108 pueden controlarse, por ejemplo, usando una válvula o bomba 110. Las mediciones en la celda 101 pueden hacerse en porciones bien mezcladas de la solución de reacción, por ejemplo, después de que la solución haya pasado por uno o más mezcladores estáticos y, opcionalmente, una sección de tubería que proporciona un tiempo específico de retraso (es decir, un serpentín de reacción), antes de introducirse en la celda 101. El sistema puede diseñarse para que la reacción deseada haya alcanzado su fin antes de que se analice la mezcla de reacción en la celda de coulombimetría 101. La muestra* 112 mostrada en la FIG. 1 es una opción donde una muestra de uno de los reactantes, por ejemplo, el reactante 1 o el reactante 2, puede alimentarse a la celda de coulombimetría 101 para análisis cuantitativo. Este análisis del reactante puede hacerse como el único tipo de muestra que se analiza con la celda 101 o en combinación con un análisis separado de una muestra del producto de reacción obtenido del recipiente o conducto 108.

En referencia a la FIG. 2, se muestra con más detalle una celda típica de coulombimetría 201. La celda de coulombimetría 201 puede tener una celda de cátodo 202 cerca de una válvula de entrada 206 en el extremo inferior de la celda y una celda de ánodo 203 antes de una válvula de salida 207. La válvula inferior 206 puede ser una válvula de tres vías, por ejemplo, que pueden permitir que una muestra se desvíe a la celda 201 desde una fuente de fluido (no mostradas) con la válvula inferior ajustada a una posición o ajuste de fluido abierta en relación con el fluido fuente y con una válvula superior 207 cerrada al flujo de modo que el espacio interior hueco definido por la estructura de la celda 201 pueda llenarse con la solución de muestra. La válvula inferior 206 puede cerrarse luego para atrapar volumen fijado de la muestra dentro de la celda 201 para análisis cuantitativo en el interior de la misma. El volumen fijado de la muestra corresponde a un volumen de celda 210 definido por la estructura de la celda 201. De esta manera, puede llevarse a cabo un análisis cuantitativo por lotes, sin conexión, de muestras tomadas del sistema. La celda de cátodo 202 puede comprender un cátodo en calidad de electrodo de trabajo 204 y una celda de ánodo 203 puede comprender un ánodo en calidad de electrodo auxiliar o contra electrodo 205. Los electrodos 204 y 205 pueden ser materiales que son inertes, materiales inoxidables durante el análisis de las especies electroquímicamente activas en las muestras. Los electrodos 204 y 205 pueden comprender, cada uno, un material que se usa comúnmente como un electrodo, tal como un tubo de grafito hueco con una barra de grafito concéntrica. El tipo de material de electrodo no se limita a grafito. Por ejemplo, pueden usarse carbón vidrioso u otros materiales adecuados en calidad de materiales de electrodo. El tubo y la barra de los electrodos se conectan al lado positivo y al lado negativo del suministro de voltaje aplicado, respectivamente, lo cual se sigue discutiendo en el presente documento con respecto a la celda de medición en la FIG. 3. El diseño de los electrodos mantiene a una muestra en contacto con los electrodos durante un análisis. Después de finalizar un análisis sobre una muestra particular, la muestra puede drenarse o lavarse del sistema y luego la celda 201 puede rellenarse de manera similar con muestra fresca para otro análisis y así sucesivamente. La celda coulombimétrica 201 puede drenarse opcionalmente abriendo la válvula inferior 206 para permitir que la muestra fluya fuera de la celda por gravedad. La celda de coulombimetría puede lavarse opcionalmente entre análisis sucesivos realizados con la celda de medición, por ejemplo, haciendo fluir agua desionizada u otro fluido de limpieza a través de la celda, por ejemplo, sujetando una fuente de fluido de limpieza bajo presión en un puerto de entrada de una de las válvulas 206 y 207, y permitiendo que el fluido de limpieza fluya a través de la celda y salga de la celda 201 × 1 puerto abierto en la otra válvula.

En referencia a la FIG. 3, se muestra un ejemplo de un circuito de medición 300 que pueden usarse en sistemas como los descritos anteriormente. Un circuito de medición de dos electrodos se suministra para producir una señal de salida

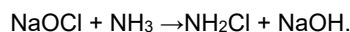
en el terminal JI, que pueden usarse como una señal de retroalimentación para un sistema de control (por ejemplo, como el mostrado en la FIG. 1). Un transistor NPN T1 puede controlar la corriente a través de la celda y la resistencia de 10Ω R1 en serie con este. El transistor T1 y la resistencia R1 pueden forzar desde alrededor de 10 mA a alrededor de 1 amperio de corriente constante por los electrodos E1 y E2 (es decir, el cátodo y el ánodo de la celda de medición, respectivamente). La resistencia T1, a su vez, puede controlarse para que se mantenga un voltaje constante a través de la resistencia R1. Este voltaje puede ser igual al voltaje aplicado a la entrada que no se invierte del amplificador operacional U1, de modo que 1/2 de un componente de amplificador operacional dual LM747 fabricado por Texas Instruments Incorporated. El relé 1 (que es controlado por el controlador TTL U6) aplica la corriente constante a los electrodos al inicio del período de medición y desconecta la celda de la fuente de corriente constante al final del período de medición. La señal de control para el relé y el controlador es proporcionada por el controlador 104 en la figura 1. El controlador TTL U6 puede comprender un componente SN7416N fabricado por Texas Instruments Incorporated. Puede usarse un condensador C1 para impedir la oscilación del amplificador operacional U1. Las resistencias R2 y R3 pueden formar un divisor de voltaje que pueden usarse para seleccionar el voltaje de entrada en el amplificador U1. Puede colocarse un diodo en el circuito entre el amplificador operacional U1 y el transistor T1. U2 puede ser un amplificador operacional de entrada FET de baja potencia, monolítico, con una máxima corriente de desviación de entrada, que puede ser un componente AD549 fabricado por Analog Devices (Norwood, Massachusetts, Estados Unidos de América). El amplificador operacional U3 puede ser un amplificador de instrumentación de precisión, tal como un componente AD524J fabricado por Analog Devices. U4 puede ser 1/4 de un comparador diferencial cuádruple, tal como un componente LM339 fabricado por Texas Instruments Incorporated. Las resistencias R4 y R5 pueden formar un divisor de voltaje que puede usarse para seleccionar el voltaje de entrada en el comparador diferencial U4. Los amplificadores U1, U2, U3, y U4 se muestran en la FIG. 3 con patillas numeradas de los mismos. Un circuito integrado (U5) transistor-lógico transistor (TTL) de la serie 7400 incluido en el circuito 300 puede incluir las tres puertas NAND G1, G2, y G3, cada una de las cuales puede llevar a cabo una función de NAND lógica relacionada con la medición de la duración del tiempo de la aplicación de la corriente constante. El circuito de TTL U5 puede comprender un componente SN7400N fabricado por Texas Instruments Incorporated. Cada una de las puertas de NAND G1, G2, y G3 pueden usar dos patillas para entrada y una patilla para su salida. Un reloj digital de TTL puede proporcionarse por integración del reloj digital CK1, puertas de NAND G1, G2, y G3, y contra CR1. Para chips de TTL de la serie 7400, "0" lógico puede ser bajo voltaje y "1" puede ser alto voltaje. Tal como se indica, cuando todas las especies electrolíticamente activas en una muestra se han reducido (u oxidado, según sea aplicable) en la celda de medición, el voltaje aplicado tiene que incrementarse para mantener la corriente constante y la duración de tiempo que transcurre entre la aplicación inicial de la corriente constante hasta que ocurre el incremento en el voltaje aplicado es directamente proporcional a la cantidad de oxidante en la celda. La duración del tiempo que transcurre desde la aplicación inicial de corriente constante usando el circuito de medición hasta que ocurre el cambio de voltaje puede cronometrarse por el circuito de medición que tiene la configuración ilustrada de los componentes. La información digital medida sobre la duración de tiempo medida de la aplicación de la corriente constante hasta el incremento en el voltaje aplicado puede convertirse en una señal análoga por un convertidor digital análogo DAC1, el cual puede ser generado en el terminal J1 del circuito. Tal como se ilustra, el circuito de medición basado en dos electrodos de la FIG. 3 proporciona un circuito que produce una señal de retroalimentación efectiva en el terminal J1 que puede usarse en un sistema de control de procedimiento.

El circuito de medición, tal como se ilustra en la FIG. 3, comprende esencialmente un módulo integrador que integra la corriente constante que pasa entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo, en donde la corriente integrada es una función de su duración de aplicación a un valor constante hasta que se detecta el incremento en el voltaje aplicado en la celda de medición, lo cual indica el punto final de la electrólisis de la especie. La corriente integrada es directamente proporcional a la cantidad total de especie electrolíticamente activa, electrolizadas en la celda de medición. Puesto que el volumen de la celda de medición puede fijarse a un valor constante, la concentración molar de la especie en la muestra también puede calcularse con base en la cantidad cuantificada de especie y la cantidad conocida fijada demuestra que fue analizada. El punto final del sistema de medición puede identificarse, por ejemplo, de la siguiente manera. La celda puede llenarse con una solución de blanco (es decir, una solución en la cual se ha agotado el oxidante u otra especie electrolíticamente activa) y se mide el voltaje necesario para mantener la corriente constante. Luego, el voltaje puede volverse el punto final de la medición coulombimétrica realizada sobre una muestra fresca.

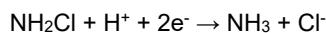
Una especie electrolíticamente reducible que puede analizarse por el sistema de la presente invención no se limita necesariamente. La especie electrolíticamente reducible puede ser, por ejemplo, un oxidante que contiene halógeno, un peróxido o una fuente de peróxido. Los oxidantes que contienen halógeno pueden ser, por ejemplo, una haloamina tal como monocloroamina (NH_2Cl), dicloroamina (NHCl_2), tricloroamina (NCl_3), monobromoamina (NH_2Br), dibromoamina (NHBr_2), tribromoamina (NBr_3), monoyodoamina (NH_2I), diyodoamina (NHI_2), triyodoamina (NI_3), monofluoroamina (NH_2F), difluoroamina (NHF_2), trifluoroamina (NF_3), o combinaciones cualesquiera de las mismas; una N-haloamina sulfonamida tal como cloroamina T (N-cloro-p-toluenosulfonamida de sodio), dicloroamina-T (N,N-dicloro-p-toluenosulfonamida), o combinaciones cualesquiera de las mismas; un hipoclorito de metal alcalino tal como hipoclorito de sodio (NaOCl), hipoclorito de potasio (KOCl), hipoclorito de litio (LiOCl), hipobromito de sodio (NaOBr), hipobromito de potasio (KOBBr), hipobromito de litio (LiOBr), hipoyodito de sodio (NaOI), hipoyodito de potasio (KOI), hipoyodito de litio (LiOI), hipofluorito de sodio (NaOF), hipofluorito de potasio (KOF), hipofluorito de litio (LiOF), o combinaciones cualesquiera de los mismos; un hipohalito de metal alcalinotérreo tal como hipoclorito de calcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$), hipobromito de calcio ($\text{Ca}(\text{BrO})_2$), hipoyodito de calcio ($\text{Ca}(\text{IO})_2$), hipofluorito de calcio ($\text{Ca}(\text{FO})_2$), hipoclorito

de magnesio (Mg(ClO)₂), hipobromito de magnesio (Mg(BrO)₂), hipoyodito de magnesio (Mg(IO)₂), hipofluorito de magnesio (Mg(FO)₂), o combinaciones cualesquiera de los mismos; un ácido hipohaloso tal como ácido hipocloroso (HOCl), ácido hipobromoso (HOBr), ácido hipoyodoso (HOI), ácido hipofluoroso (HOF), o combinaciones cualesquiera de los mismos; dióxido de cloro (ClO₂); un halógeno diatómico tal como cloro (Cl₂), bromo (Br₂), yodo (I₂), flúor (F₂), o combinaciones cualesquiera de los mismos. El peróxido y las fuentes de peróxido, a los cuales puede referirse aquí conjuntamente como un compuesto de peróxido, pueden ser, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, sal de peróxido, perborato, ter carbonato, persulfato, compuesto de peroxiurea, ácido persilícico, ácido percarboxílico, ácido peracético un producto de adición de peróxido de hidrógeno a urea, pirofosfato, fosfato, citrato, sulfato de sodio o silicato de sodio o combinaciones cualesquiera de los mismos. Ejemplos específicos de peroxi-compuestos incluyen, pero no se limitan a, peróxido de metal alcalino, peróxido de metal alcalinotérreo, sal perborato de metal alcalino, sal perborato de metal alcalinotérreo, sal percarbonato de metal alcalino, sal persulfato de metal alcalino, persulfato de metal alcalinotérreo, compuesto de peroxiurea, ácido persilícico, sal de ácido percarboxílico, sal de ácido peracético, producto de adición de peróxido de hidrógeno a urea, pirofosfato, fosfato, citrato, sulfato o silicato de sodio o combinaciones cualesquiera de los mismos. Ejemplos adicionales incluyen, sin limitación, percarbonatos como el percarbonato de sodio, perboratos como perborato de sodio, peróxidos como peróxido de sodio, de magnesio o de calcio, productos de adición de peróxido de hidrógeno a urea, tal como peróxido de hidrógeno de urea (peróxido de carbamida) y productos de adición de peróxido de hidrógeno a pirofosfato si fosfatos, tal como perhidrato de fosfato de sodio.

Como ilustraciones no limitantes, los sistemas pueden usarse para generar una señal que es directamente proporcional a un ensayo de blanqueador (hipoclorito de sodio) que pueden usarse (a) como una fuente de cloro en procedimientos industriales, o (b) para la generación en sitio de otros biocidas oxidantes tales como hipobromito de sodio o monocloraamina. El sistema también puede usarse para ensayar estos biocidas oxidantes a medida que se generan. En un ejemplo específico no limitante de una aplicación, el sistema puede usarse para proporcionar un ensayo de la solución de monocloraamina producido por un sistema que combina blanqueador con una solución de amoníaco. Esta reacción puede proceder mediante la siguiente ecuación general:



La señal de retroalimentación para esta reacción puede monitorearse mediante un controlador de procedimiento digital inteligente que puede ajustar la velocidad de alimentación del blanqueador de modo que pueda maximizarse el nivel de monocloraamina en la salida del sistema. Puede usarse un procedimiento de medición coulombimétrica, por ejemplo, en el cual el producto de reacción (NH₂Cl), el cual es un oxidante, se reduce electroquímicamente en el sistema de medición de la presente invención y la corriente catódica se integra para generar un valor que es directamente proporcional a la cantidad de monocloraamina en la solución. Si la electrólisis se lleva a cabo usando una corriente constante de C amperios, entonces:



y la cantidad de cloroamina en una muestra analizada puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

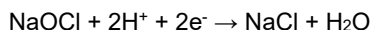
$$\text{g NH}_2\text{Cl} = \frac{\text{Tiempo (segundos)}}{\text{segundo}} \times \frac{C \text{ culombios}}{\text{segundo}} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96,500 \text{ culombios}} \times \frac{1 \text{ Mole NH}_2\text{Cl}}{2 \text{ moles e}^-} \times \frac{51.5 \text{ gm NH}_2\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_2\text{Cl}}$$

en donde C = corriente catódica constante en amperios. Tal como se indica, puesto que el análisis se realiza en un volumen fijado y conocido de la muestra, entonces una determinación de la cantidad de masa de monocloraamina en la muestra también permite que se calcule la concentración de la monocloraamina en la muestra.

La concentración total de oxidante del producto de monocloraamina en las mezclas de reacción puede ser independiente de la proporción molar de blanqueador y amoníaco usados para preparar la mezcla. En referencia a la FIG. 4, se prepararon varias mezclas de blanqueador y amoníaco a diferentes proporciones de mezcla y los productos de reacción (es decir, monocloraamina) producidos por las mezclas fueron analizados usando un procedimiento de titulación yodométrica y fueron graficados. Los resultados mostraron que puede usarse una medición de contenido total de oxidante, por ejemplo, monocloraamina total, para optimizar el rendimiento de monocloraamina. Tal como se muestra en la FIG. 4, la concentración de oxidante total (monocloraamina) en el producto de reacción hecho a partir de la reacción de blanqueador y amoníaco puede ser muy sensible a la proporción de mezcla molar de los reactantes con respecto al logro de la fuerza óptima. Tal como se muestra en la curva de datos de la FIG. 4 de esta ilustración, la concentración del oxidante de producto de reacción (monocloraamina) tiene un valor máximo cercano a las mezclas equimolares de los reactantes, en donde la potencia a significativamente y de manera rápida si la cantidad relativa de blanqueador es demasiado alta demasiado baja en relación con la cantidad de amoníaco usada en la reacción. El sistema puede proporcionar control de procedimiento mejorado para mantener la proporción de mezcla de reactante en o cerca de la proporción ideal de mezcla, tal como se muestra en la FIG. 4, para proporcionar producto oxidante en altas concentraciones. Por ejemplo, si la velocidad de alimentación de amoníaco se fija, la velocidad de alimentación de blanqueador puede ajustarse hacia arriba o hacia abajo hasta que se maximice el nivel total de oxidante en la solución de producto de reacción. El ajuste del reactante blanqueador puede basarse en una señal de

retroalimentación generada por la celda de medición indicada a partir de un análisis de una muestra de la solución de producto de reacción en la celda culombimétrica indicada. Como otro ejemplo, si se fija la velocidad de alimentación de blanqueador, la velocidad de alimentación de amoníaco puede ajustarse hacia arriba o hacia abajo hasta que se maximice el nivel de oxidante total en la solución de producto de reacción con base en el uso de una correlación proporcionada de manera similar con la cantidad de amoníaco usada como la variable reactante. El ajuste del reactante de amoníaco también puede basarse en una señal de retroalimentación generada por la celda de medición indicada a partir de un análisis de una muestra de la solución de producto de reacción en la celda culombimétrica indicada.

Igualmente, una solución de hipoclorito de sodio (blanqueador) puede analizarse directamente de una manera similar, en donde:



y la cantidad de blanqueador en una muestra analizada puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$\text{g NaOCl} = \frac{\text{Tiempo (segundos)}}{\text{segundo}} \times \frac{\text{C culombios}}{\text{segundo}} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96,500 \text{ culombios}} \times \frac{1 \text{ mol NaOCl}}{2 \text{ moles e}^-} \times \frac{74.5 \text{ g NaOCl}}{1 \text{ mol NaOCl}}$$

en donde C = corriente catódica constante en amperios.

Las corrientes de celda y los tiempos de análisis pueden determinarse mediante el volumen de solución en la celda, así como también como la concentración de oxidante en la solución. Puede haber varias consideraciones prácticas en el diseño del equipo. La corriente aplicada usada en los procedimientos de la presente invención puede estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 10 mA a aproximadamente 1 A, o desde aproximadamente 25 mA a aproximadamente 750 mA, o desde aproximadamente 50 mA a aproximadamente 500 mA, o desde aproximadamente 100 mA a aproximadamente 250 mA, u otros intervalos. Altos niveles de corriente pueden generar calor en el contenido de la celda, incluso a niveles suficientemente altos para dañar la celda. Cuanto más pequeño es el volumen de solución analizado, más baja la corriente requerida para el análisis. Sin embargo, algunas soluciones para análisis pueden contener sólidos suspendidos que pueden obstruir la tubería de diámetro muy pequeño o celdas de flujo muy delgado si se usan en la celda de medición o en los conductos de flujo relacionados. Por lo tanto, existen compensaciones que pueden ser tomadas en cuenta en el diseño de un dispositivo práctico. Un ejemplo de un diseño de sistema de análisis de muestra para el sistema de reacción indicado para producir monocloroamina con reactantes de blanqueador y amoníaco es un diseño que tiene una duración de ensayo de aproximadamente 100 segundos para una solución al 1% de monocloroamina. Si el volumen de celda es de 6 ml (que pueden ser, por ejemplo, aproximadamente 15 cm de tubería con ID de 0.95 cm (3/8") con un electrodo de grafito coaxial de 0.635 cm (1/4")), una corriente de celda de 100 mA puede requerir alrededor de 37 minutos para electrólisis dar toda la monocloroamina en la celda, mientras que una corriente de celda de un amperio puede durar solamente alrededor de 3.7 minutos. Un volumen de celda más pequeño puede reducir, por lo tanto, los tiempos de análisis y ser más conveniente.

La presente invención se refiere, por lo tanto, en parte a un aparato robusto, de poco mantenimiento, de bajo coste para la determinación de niveles totales de especies electroquímicamente activas en soluciones acuosas y para usar una señal de salida desde este aparato para controlar la alimentación de productos químicos de tratamiento de agua a sistemas de agua industrial, municipal y comercial, o a otros sistemas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para medir y controlar la concentración de una especie electroquímicamente activa en una solución acuosa, el cual comprende:
- 5 a) hacer reaccionar al menos un reactante para producir una mezcla de reacción, en donde la mezcla de reacción comprende un producto de reacción electroquímicamente activo en solución acuosa;
- 10 b) introducir una muestra de la mezcla de reacción a una celda de medición, en donde la celda de medición comprende un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar;
- 15 c) aplicar una corriente constante a la celda de medición mientras el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar se encuentran en contacto con la muestra con monitoreo de la diferencia de voltaje a través del electrodo de trabajo y del electrodo auxiliar hasta que se detecta un cambio en la diferencia de voltaje, caracterizado por
- 20 en donde el parámetro medido del cambio en la diferencia de voltaje es una duración de tiempo medida de la aplicación de la corriente constante en la etapa c) hasta que se detecta la diferencia de voltaje, y la generación de la señal de retroalimentación comprende generar una señal de retroalimentación usando la duración de tiempo medida, en donde la duración de tiempo medida es directamente proporcional a una cantidad del producto de reacción electroquímicamente activo en la muestra o una cantidad de un reactante en la muestra.
- 25 2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además usar la señal de retroalimentación para controlar una velocidad de alimentación del al menos un reactante a una unidad de procedimiento en donde ocurren la reacción.
- 30 3. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende combinar al menos un primer reactante y un segundo reactante para producir la mezcla de reacción, en donde la duración de tiempo medida es directamente proporcional a una cantidad del producto de reacción electroquímicamente activo en la muestra; y usar la señal de retroalimentación de la etapa d) para controlar una velocidad de alimentación de al menos uno del primer reactante y el segundo reactante.
- 35 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde el producto de reacción electroquímicamente activo es un oxidante, preferiblemente un oxidante que contiene halógeno, un peróxido o una fuente de peróxido.
5. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde el primer reactante es un agente oxidante en solución acuosa.
- 40 6. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde el primer reactante es un hipoclorito de metal alcalino, el segundo reactante es amoníaco y el oxidante producto de reacción electroquímicamente activo es cloroamina.
7. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde la corriente constante se encuentra en el intervalo de 10 miliamperios (mA) a 1 amperio (A).
- 45 8. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar independientemente comprenden grafito, carbón o vidrioso o combinaciones cualesquiera de los mismos.
9. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde la cantidad seleccionada de la muestra es de 1 ml a 10 ml, donde la celda de medición tiene un volumen fijado de celda que define la cantidad seleccionada de la muestra.
- 50 10. El procedimiento de la reivindicación 3, que comprende, además:
- i) introducir una segunda muestra compuesta por el primer reactivo en la celda de medición;
- 55 ii) aplicar una segunda corriente constante a la celda de medición mientras que el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar se encuentran en contacto con la segunda muestra con monitoreo de la diferencia de voltaje a través del electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar hasta detectar un cambio en la diferencia de voltaje a una duración de tiempo medida de aplicación de la segunda corriente constante;
- 60 iii) generar una señal de retroalimentación usando la duración de tiempo medida de la etapa ii), en donde la duración de tiempo medida es directamente proporcional a la cantidad del agente oxidante en la segunda muestra; y
- iv) usar la señal de retroalimentación de la etapa iii) para controlar una velocidad de alimentación del primer reactante en la etapa a).
- 65 11. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende:

- 5 a) combinar al menos un primer reactante y un segundo reactante para producir un producto de reacción electrolíticamente activo que se forma in situ o antes de la introducción en una solución acuosa para proporcionar una solución acuosa tratada;
- 10 b) introducir una muestra de la solución acuosa tratada en una cantidad seleccionada en una celda de medición, en donde la celda de medición comprende un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar;
- 15 c) aplicar una corriente constante a la celda de medición mientras el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar están en contacto con la muestra con monitoreo de la diferencia de voltaje a través del electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar hasta detectar un cambio en la diferencia de voltaje a una duración de tiempo medida de aplicación de la corriente constante;
- 20 d) generar una señal de retroalimentación usando la duración de tiempo medida de la etapa c), en donde la duración de tiempo medida es directamente proporcional a la cantidad del producto de reacción electrolíticamente activo en la muestra; y
- 25 e) usar la señal de retroalimentación de la etapa d) para controlar una velocidad de alimentación de al menos uno del primer reactante y el segundo reactante en la etapa a).
- 30 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en donde la solución acuosa que se trata es agua de procedimiento industrial, agua residual, agua de refrigeración, agua de caldera, agua municipal, agua de tratamiento de alimento, o pulpa.
- 35 13. Un procedimiento para medir y/o controlar la concentración de una especie electrolíticamente activa en una solución acuosa tratada con la especie electrolíticamente activa, el cual comprende:
- 40 a) adicionar al menos un producto electrolíticamente activo a una solución acuosa para proporcionar una solución acuosa tratada;
- 45 b) introducir una muestra de la solución acuosa tratada en una celda de medición, en donde la celda de medición comprende un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar;
- 50 c) aplicar una corriente constante a la celda de medición mientras el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar están en contacto con la muestra con monitoreo de la diferencia de voltaje a través del electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar hasta detectar un cambio en la diferencia de voltaje a una duración de tiempo medida de aplicación de la corriente constante, caracterizado por
- d) generar una señal de retroalimentación usando la duración de tiempo medida de la etapa c), en donde la duración de tiempo medida es directamente proporcional a la cantidad del producto electrolíticamente activo en la muestra; y opcionalmente,
- e) usar la señal de retroalimentación de la etapa d) para controlar la cantidad de producto electrolíticamente activo, o un precursor del mismo, o un componente del mismo en la solución acuosa.
14. El procedimiento de la reivindicación 13, en donde la solución acuosa que se trata es agua de procedimiento industrial, agua residual, agua de refrigeración, agua de caldera, agua municipal, agua de tratamiento de alimento, o pulpa.
15. El procedimiento de la reivindicación 13, en donde el producto electrolíticamente activo es un biocida.

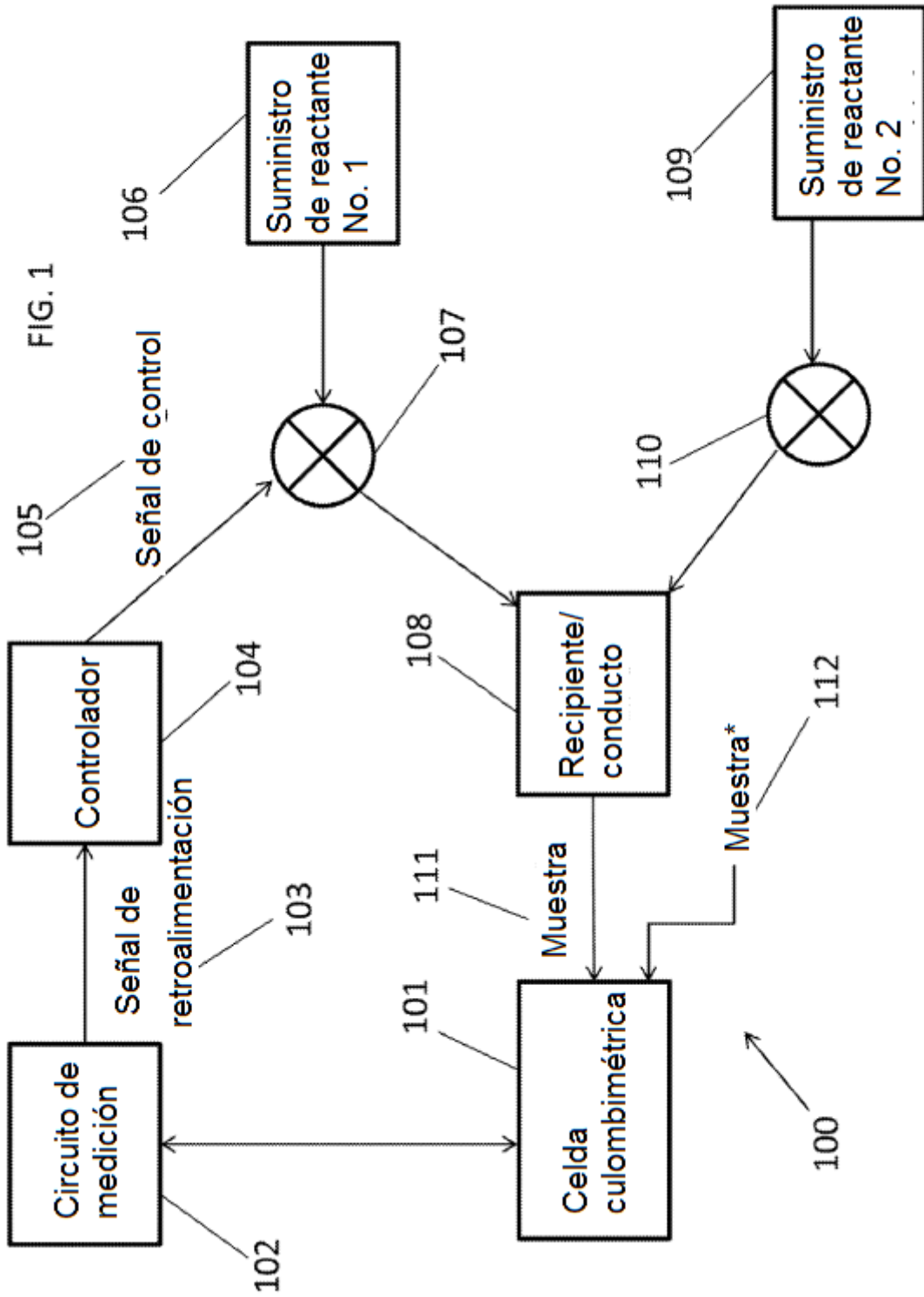
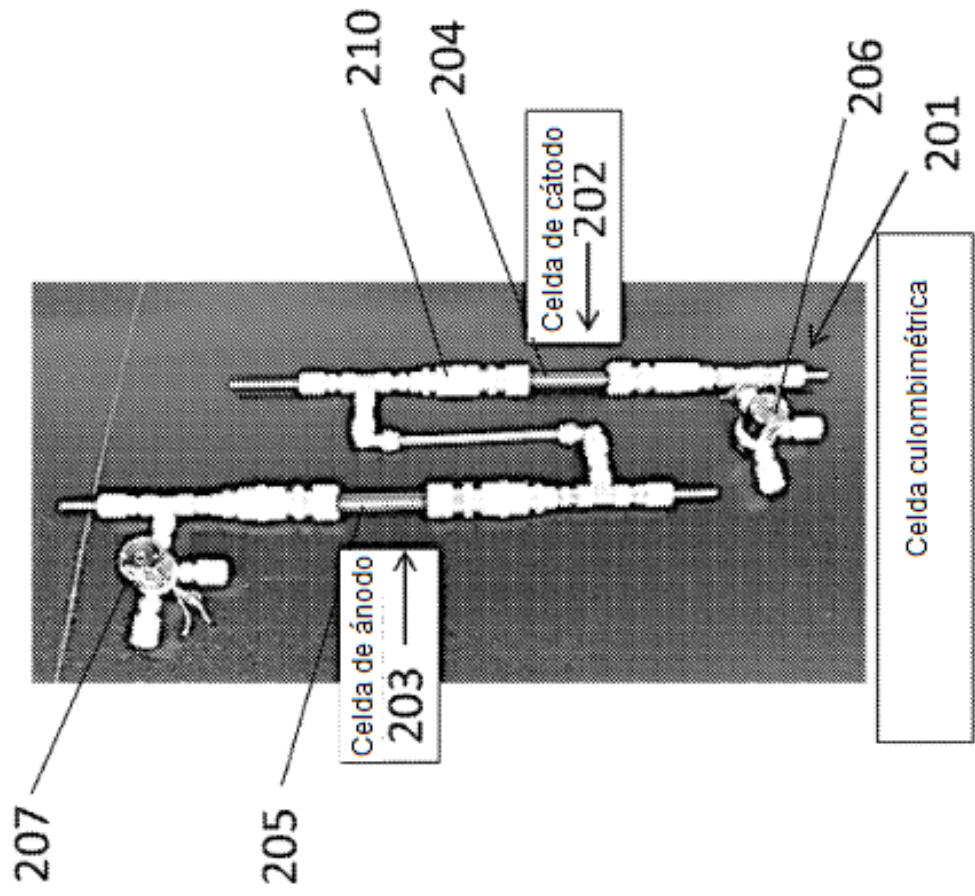


FIG. 2



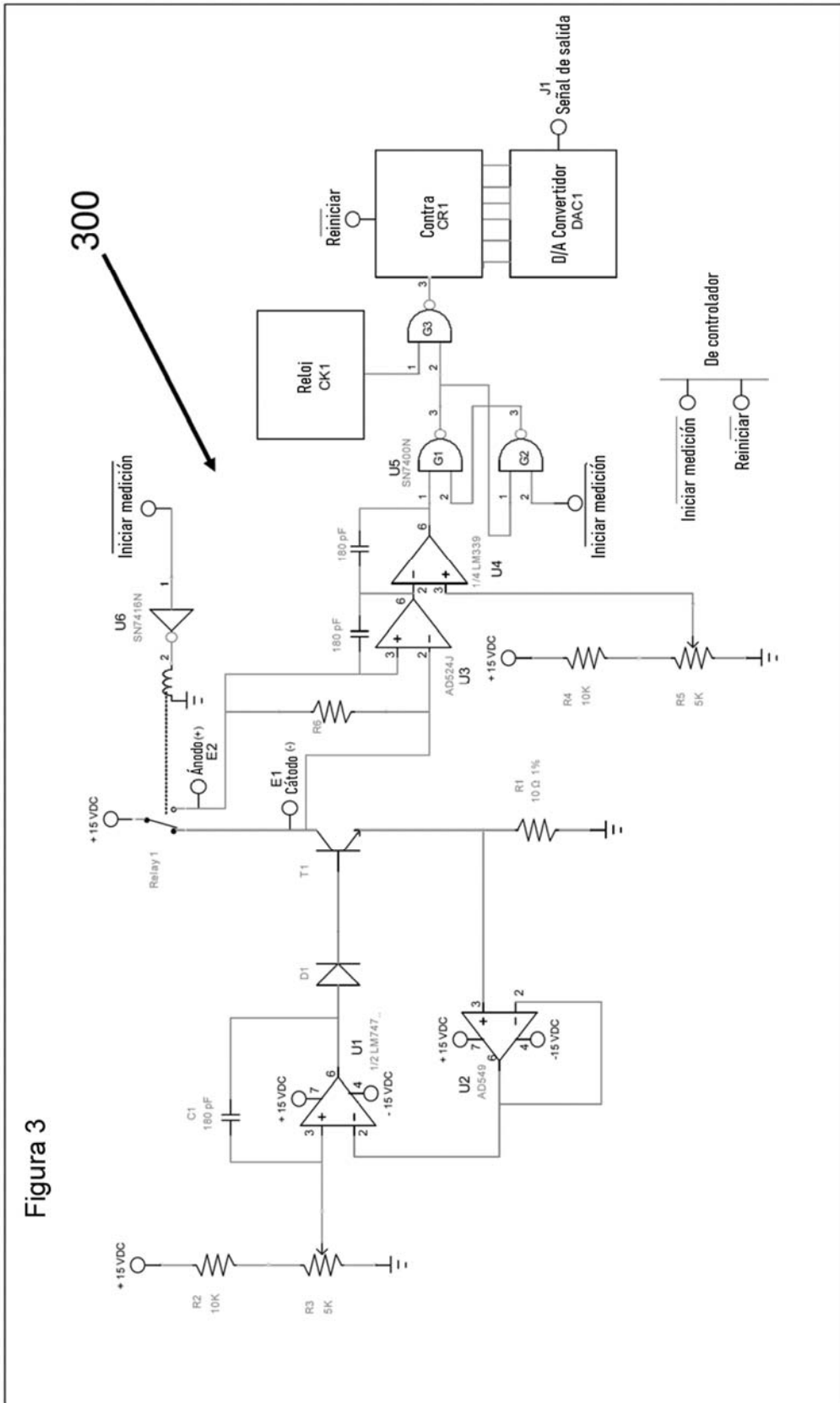


Figura 3

FIG. 4

