

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 882 912**

51 Int. Cl.:

G01N 31/12 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2019** **E 19162103 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.05.2021** **EP 3540432**

54 Título: **Disposición de medición y procedimiento de medición para la determinación de una sustancia constitutiva o parámetro de calidad de agua o agua residual**

30 Prioridad:

12.03.2018 DE 102018105611

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2021

73 Titular/es:

LAR PROCESS ANALYSERS AG (100.0%)
Neuköllnische Allee 134
12057 Berlin, DE

72 Inventor/es:

ARTS, WERNER y
GENTHE, WOLFGANG

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 882 912 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

Disposición de medición y procedimiento de medición para la determinación de una sustancia constitutiva o parámetro de calidad de agua o agua residual

5 La invención se refiere a una disposición de medición y/o un procedimiento de medición para la determinación de una sustancia constitutiva o parámetro de calidad de agua o agua residual.

10 Se conoce, para la determinación del contenido en sustancias constitutivas de agua determinadas - y con ello de la calidad de agua potable, agua de proceso o también agua marina y de agua residual cargada con sustancias orgánicas, compuestos de nitrógeno o similares - evaporar y quemar una muestra en una atmósfera de un gas transportador (gas portador) inerte enriquecido con oxígeno y alimentar la mezcla de gas de combustión obtenida en este sentido a un detector adecuado para la detección de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno.

15 Como detectores han dado buen resultado (junto a otros) detectores de infrarrojo para el contenido en carbono, detectores de quimioluminiscencia especiales o bien sensores electroquímicos para el contenido en nitrógeno y los detectores coulométricos para el contenido en haluro.

20 Han conseguido gran expansión los procedimientos de detección que se basan en la combustión de una muestra de agua para el registro del contenido en sustancias constitutivas orgánicas - del denominado TOC (total organic carbon). En este sentido se alimenta habitualmente una cantidad de agua pequeña con el gas transportador a un horno calentado con una calefacción por resistencia hasta una temperatura predeterminada, donde ésta se evapora y se quema de manera casi repentina, y el gas de combustión se alimenta a un detector de NDIR-CO₂, cuya indicación del contenido en CO₂ forma una medida del contenido en C de la muestra de agua. Una realización avanzada de este procedimiento y un correspondiente aparato se han descrito en el documento DE 43 44 441 C2. Una disposición modificada para la medición de valores de TOC muy bajos - por ejemplo en agua altamente pura o bien soluciones altamente puras para aplicaciones médicas - se ha descrito en el documento EP 0 684 471 A2.

30 La parte solicitante ha propuesto procedimientos de este tipo perfeccionados y reactores o bien disposiciones totales configurados de manera conveniente en el documento EP 0 887 643 B1 y el documento EP 1 055 927 B1. Una alimentación de muestras mejorada en una disposición de medición de este tipo es objeto del documento WO 2016/091252 A2 de la parte solicitante.

35 El documento US 5702954 describe un procedimiento de disgregación de múltiples etapas para muestras que contienen fósforo vegetales o animales del contenido en fosfato, que incluye una combustión en presencia de un agente de reducción (por ejemplo hidrógeno) y una reacción posterior con ozono en otra cámara de reacción a temperatura ambiente. También el documento US 2003/0032194 A1 describe un procedimiento de oxidación de múltiples etapas, que se desarrolló en primer lugar para la determinación de nitrógeno y azufre, sin embargo también de fósforo, en una muestra que contiene estos elementos. Se conocen procedimientos de disgregación térmica con el uso de catalizadores especiales o bien de ozono por ejemplo también por el documento JP 59154358 A o JP 61140863 A.

45 Una disposición de medición y un procedimiento de medición para la determinación del contenido en fósforo de muestras de agua residual, que se basa en las patentes/solicitudes anteriormente mencionadas de la parte solicitante, se ha descrito en el documento EP 2 115 453 B1 de la parte solicitante, que divulga una disposición de medición con las características del preámbulo de la reivindicación 1.

50 Por el documento DE 26 00 659 A1 se conoce dotar un denominado cuerpo de inyección de muestras como parte esencial de un cromatógrafo de gases de un dispositivo de soporte y cubierta de membranas mejorado y usar en este caso como elemento de obturación un anillo en forma de O de caucho de silicona revestido con teflón.

55 La invención se basa en el objetivo de indicar una disposición de medición mejorada y un procedimiento de medición mejorado, que pueden usarse para distintas sustancias constitutivas de agua o bien distintos parámetros de calidad, permiten una disgregación económica de las muestras y pueden manipularse en la práctica de manera sencilla y segura.

60 Este objetivo se soluciona en su aspecto de dispositivo mediante una disposición con las características de la reivindicación 1 y en su aspecto de procedimiento mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 11. Perfeccionamientos convenientes de la idea de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

65 La invención incluye las ideas de reducir las pérdidas de calor en el módulo de reacción de la disposición de medición mediante medidas adecuadas constructivas y de control y limitar en particular las temperaturas de la carcasa del módulo de reacción en su zona de cabeza y de fondo crítica en procesos de manejo. Al mismo tiempo debe garantizarse la temperatura máxima necesaria para una disgregación de muestras eficaz en la zona de reacción.

De acuerdo con una idea esencial de la invención, la sección de cabeza del módulo de reacción presenta un puerto de inyección para la introducción temporal de una aguja de inyección o para la sujeción duradera de un tubito de alimentación, que comprende en particular un anillo en forma de O amortiguado en el interior mediante una pieza intercalada de silicona o un resorte incrustado.

5 En la adaptación a esta realización comprende la disposición de medición especialmente una jeringuilla accionada mediante un resorte de compresión o un motor paso a paso para la introducción de la muestra en el módulo de reacción. Este tipo de alimentación del módulo de reacción con una muestra se conoce como tal, en particular por derechos de protección/solicitudes previos de la parte solicitante. Para detalles de este método de alimentación puede remitirse por tanto al estado de la técnica, por ejemplo, el documento WO 2016/091252 A2. En este sentido está asignado, en particular, al resorte de compresión o al motor paso a paso un detector para la detección del inicio de un proceso de inyección de la muestra en el módulo de reacción. Esta idea de una detección del proceso de inyección, en unión con el uso descrito a continuación de la señal de detección, es nueva.

15 Una realización no de acuerdo con la reivindicación del módulo de reacción presenta una válvula de tres vías conectada con el tubito de alimentación para la introducción opcional de muestra o de un líquido de lavado en el módulo de reacción. También en este caso está asignado al elemento que provoca la alimentación de muestras, o sea la válvula de tres vías, preferentemente un detector para la detección del inicio de un proceso de inyección de la muestra en el módulo de reacción. Esta realización tiene ventajas, según estudios de la parte inventora, con respecto a la estabilidad frente al desgaste de la(s) obturación (obturaciones) y con ello con respecto al gasto de mantenimiento para la disposición de medición, sin embargo, puede ser ventajosa también con respecto a la rapidez de la alimentación de muestras y la realización alterna rápida de procesos de medición y lavado.

20 En otras realizaciones están previstos en el puerto de inyección medios de ajuste para el ajuste de la posición del extremo de la aguja de inyección o del tubito de alimentación en el módulo de reacción. Mediante ajustes de este tipo pueden influirse en cierto alcance el desarrollo de la temperatura en el módulo de reacción y en particular también las temperaturas en su zona de cabeza y de fondo.

25 Igualmente, para el objetivo de un ajuste dirigido del desarrollo de la temperatura sirve una realización, en la que la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos comprende una pluralidad de elementos de calefacción enfilados verticalmente, controlados por separado, en particular módulos de calefacción por resistencia/de aislamiento cerámico separados. En particular, en este caso a al menos uno de los elementos de calefacción está asignado un detector de temperatura y un correspondiente acceso de control de un dispositivo de control de calentamiento y el dispositivo de control de calentamiento está configurado de manera que pueden solicitarse con corriente de caldeo los elementos de calefacción, en particular de manera individual, dependiendo de una señal de salida del detector de temperatura y de acuerdo con un perfil de temperatura predeterminado del módulo de reacción.

30 En otra realización, un dispositivo de control de calentamiento de la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos tiene un acceso del detector para la recepción de una señal de entrada de inyección que representa un proceso de introducción en curso de una muestra, y el dispositivo de control de calentamiento está configurado de manera que éste debido a la señal de entrada de inyección varía la potencia de calentamiento de la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos. Esta medida puede estar combinada en particular de manera ventajosa con la medida mencionada anteriormente de un control del detector de temperatura de la calefacción por resistencia o bien por rayos infrarrojos, para considerar, por consiguiente, de manera diferenciada la influencia del proceso de inyección de muestra sobre la distribución de la temperatura en el módulo de reacción.

35 Según los estudios de la parte inventora está implementado de manera ventajosa en el dispositivo de control de calentamiento un algoritmo de regulación de PID, que aprovecha al menos la señal de salida de un detector de temperatura y opcionalmente la señal de entrada de inyección para la regulación de la temperatura en el módulo de reacción.

40 El control de la disposición de medición puede estar configurado por otro lado en el sentido de que los medios para la alimentación de muestra y gas portador presentan un dispositivo de control de alimentación para la alimentación de muestra y gas portador controlada de manera automática, que presenta en particular al menos una conexión de entrada para la recepción de una señal de entrada proporcionada por el dispositivo de control de calentamiento para influir en la alimentación de muestra y gas portador automatizada. En este sentido se controla por tanto en cierto modo la inyección de muestra con consideración de las relaciones de temperatura actuales en el módulo de reacción y dado el caso varía en comparación con un régimen estándar.

45 Especialmente se caracteriza el módulo de reacción propuesto y su procedimiento de funcionamiento también por que el módulo de reacción, la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos y los medios para la alimentación de muestra y gas portador están configurados de manera que en el funcionamiento de la disposición de medición asciende una temperatura de cabeza exterior a $T_H \leq 80 \text{ °C}$ y una temperatura de fondo exterior a $T_F \leq 150 \text{ °C}$ a una temperatura máxima en la zona de reacción de $T_{MÁX} \geq 1150 \text{ °C}$.

50

55

60

65

Con las medidas mencionadas se consigue por un lado una reducción considerable del consumo de energía del módulo de reacción y con ello en total de la disposición de medición, lo que representa en particular en el caso de un funcionamiento móvil con acumuladores o baterías una ventaja de valor útil considerable para los usuarios. Por otro lado, el manejo de la disposición de medición se vuelve debido a ello aún más seguro y más sencillo, y también esto representa una considerable ventaja para el usuario.

En una realización de la invención están configurados el módulo de reacción, la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos y los medios para la alimentación de muestra y gas portador de manera que en el funcionamiento de la disposición de medición asciende una temperatura de cabeza a $T_H \leq 70 \text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura de fondo a $T_F \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$, en particular a $\leq 120 \text{ }^\circ\text{C}$, donde en particular la temperatura máxima en la zona de reacción asciende a $T_{M\acute{A}X} \geq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

El módulo de reacción y el procedimiento de funcionamiento propuestos pueden usarse de manera modular en distintas disposiciones de medición, que están configuradas entre otras cosas para la determinación de nitrógeno y/o fósforo y/o del contenido en carbono orgánico, TOC, o de la demanda de oxígeno químico, CSB.

En realizaciones constructivas ventajosas de la invención está previsto que el módulo de reacción presente un aislamiento térmico de dos o más capas, que comprende una capa macroporosa y una capa microporosa. En este sentido, en particular una de las capas del aislamiento térmico está formada por módulos de calefacción por resistencia/de aislamiento de fibras cerámicas en forma de anillo prefabricados, que se conocen por ejemplo con el nombre comercial Fibrothal® y son habituales en el comercio.

En otra realización conveniente, el módulo de reacción está relleno en parte predominante con una carga de esferas cerámicas porosas. Mediante la elección de esferas cerámicas adecuadas, con tamaño y porosidad adaptados al caso de aplicación, puede optimizarse el flujo o bien el tiempo de permanencia de la muestra en la zona de reacción y dado el caso especialmente también el tiempo de permanencia en distintos intervalos de temperatura de la zona de reacción y con ello en total el régimen T del módulo de reacción. En realizaciones prácticas se usan esferas de Al_2O_3 , que tienen especialmente diámetros promedio de 6, 4,5, 2,7 y 1,2 mm, donde al menos dos, preferentemente cuatro capas de esferas con en cada caso distintos diámetros se encuentran una sobre otra y el espesor de las capas individuales se selecciona en cuanto a las condiciones concretas de aplicación y procedimiento de manera que se garantice de forma segura la oxidación de las sustancias constitutivas de agua para dar los analitos en el gas de medición en las distintas zonas de temperatura del reactor.

En la práctica han resultado convenientes realizaciones, en las que el módulo de reacción presenta una pared interna que se extiende al menos por la longitud de la zona de reacción (o bien un recipiente de reacción separador) de Al_2O_3 y en la zona de cabeza y fondo en cada caso una pieza insertada de FCKW con un anillo en forma de O que presenta un revestimiento de teflón como elemento de obturación.

El óxido de aluminio como material de reactor tiene una estabilidad frente a la temperatura suficiente para las condiciones de funcionamiento y presenta conductividad térmica y además una estabilidad frente al cambio de temperatura suficiente para un funcionamiento práctico. En caso de una posible reducción de la temperatura de disgregación puede usarse también un acero inoxidable de alta potencia. La cabeza del horno está constituida en particular por un fluorohidrocarburo reforzado mecánicamente para el aislamiento térmico. El fondo del horno está constituido de manera condicionada por la aplicación o bien por un fluorohidrocarburo reforzado mecánicamente, o por un fondo de vidrio con placa desviadora de cerámica para la desviación de calor del gas de reacción caliente.

Los aspectos del procedimiento de la invención resultan en gran parte de los aspectos del dispositivo explicados anteriormente y en este sentido no se describen otra vez en este caso de manera más exacta.

Sin embargo, se indica el aspecto de que durante el proceso de introducción de una muestra en el módulo de reacción se genera una señal de entrada de inyección para un dispositivo de control de calentamiento de la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos y se hace funcionar el dispositivo de control de calentamiento de manera que éste, debido a la señal de entrada de inyección, varíe la potencia de calentamiento de la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos.

Además se indica el aspecto de que a los elementos de calefacción de la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos se ha asignado al menos un detector de temperatura y las señales del o de cada detector de temperatura se alimentan a correspondientes accesos de control del dispositivo de control de calentamiento y se hace funcionar el dispositivo de control de calentamiento de manera que los elementos de calefacción se soliciten con corriente de caldeo dependiendo de una señal de salida del correspondiente detector de temperatura y de acuerdo con un perfil de temperatura predeterminado del módulo de reacción.

Se indica además que ventajosamente en el dispositivo de control de calentamiento se acciona un algoritmo de regulación de PID de manera que éste aprovecha al menos la señal de salida de un detector de temperatura y opcionalmente la señal de entrada de inyección para la regulación de la temperatura en el módulo de reacción. Finalmente puede estar previsto que los medios para la alimentación de muestra y gas portador presenten un

dispositivo de control de alimentación para la alimentación de muestra y gas portador controlada de manera automática y se hagan funcionar de manera que se minimicen oscilaciones de la temperatura en la zona de reacción.

5 Ventajas y utilidades de la invención resultan por lo demás de la siguiente descripción de un ejemplo de realización y de aspectos de realización esenciales de la invención por medio de las figuras. De éstas muestran:

la figura 1 una representación completa a modo de diagrama de una disposición de acuerdo con la invención,
 la figura 2 una representación de sección transversal esquemática de las secciones esenciales de un módulo
 de reacción de una disposición de medición de acuerdo con una forma de realización de la invención,
 10 la figura 3 una representación de sección longitudinal esquemática de una jeringuilla con aguja de inyección
 introducida en el puerto de inyección de acuerdo con una forma de realización a modo de ejemplo de la disposición
 de análisis y
 la figura 4 un diagrama esquemático de otra realización de la alimentación de muestra de una disposición de
 medición no de acuerdo con las reivindicaciones.

15 La figura 1 muestra a modo de un diagrama esquemático la estructura total de una disposición de medición 10 a modo
 de ejemplo para la determinación de distintas sustancias constitutivas de agua de agua residual o bien agua industrial.
 El componente principal de la disposición 10 es un módulo de reacción 11 descrito a continuación; sin embargo puede
 usarse también otro tipo de hornos de combustión (por ejemplo con calefacción por superficies radiantes) en su lugar.
 20 En el interés de una mejor claridad de la representación están suprimidas las partes no esenciales de la invención,
 que sirven por ejemplo para la calibración y purificación de la disposición de medición, en esta representación a modo
 de diagrama.

25 Una unidad de control (controlador) 12 representada de manera simbólica controla el desarrollo total de la disgregación
 de muestras y de los procesos de medición y está conectada para estos fines lógicamente con los dispositivos
 esenciales de bloqueo, transporte, calentamiento y detección de la disposición. La implementación, conexión y
 funcionamiento de un dispositivo de control de este tipo se encuentran en el contexto de actuación del experto,
 basándose en la descripción del procedimiento dada a continuación y de la estructura del dispositivo que se explica a
 continuación.

30 Al módulo de reacción 11 se ha asignado en el lado de entrada un depósito de gas portador 14 para la facilitación de
 gas portador para los procesos de medición, con dispositivo de válvula de entrada 15 asignado. Además tiene el horno
 una unidad de control de calentamiento 17 para el control de la calefacción por estufa eléctrica y un dispositivo de
 alimentación de muestra 18 para la alimentación de muestra en una válvula de inyección de muestra 19 del horno.

35 El dispositivo de alimentación de muestra 18 comprende un depósito de muestra 20, que puede estar dispuesto por
 ejemplo en la entrada de una instalación de depuración, una unidad de inyección 21, que está colocada de manera
 que puede desplazarse en una conducción de transporte 22 y un correspondiente control de transporte 23. La unidad
 de inyección 21 comprende una jeringuilla de dosificación 24 y un motor paso a paso 25 para su accionamiento
 40 controlable preciso y con ello dosificación de un volumen de muestra predeterminado.

45 En la salida del módulo de reacción 11 está dispuesta una primera etapa de enfriamiento 26, que comprende una
 unidad de trampa de enfriamiento 27, un refrigerador Peltier 28 y un correspondiente control de temperatura 29 con
 detector de T 29a junto a o en la unidad de trampa de enfriamiento 27. Aguas abajo de la primera etapa de enfriamiento
 26 está dispuesta una segunda etapa de enfriamiento 30, que comprende un bloque de enfriamiento 31 con
 refrigerador Peltier 32 asignado y una unidad de control de temperatura 33 que controla a éste con detector de T 33a.

50 A la primera etapa de enfriamiento 26 está asignada otra unidad de inyección 34, que presenta - de manera análoga
 a la unidad de inyección 21 para la alimentación del horno de combustión 1 - una jeringuilla 35 con motor paso a paso
 36 para su activación controlada precisa. Además está colocada también esta unidad de inyección 34 en una
 conducción de transporte 37, a la que está asignada una unidad de control de transporte 38 para el desplazamiento
 de la unidad de inyección hacia una segunda posición de funcionamiento. Esta se encuentra por encima de una cubeta
 de flujo 39, en la que puede engranar la aguja de la jeringuilla 35 al igual que en la trampa de enfriamiento 27. Esta
 55 segunda posición de funcionamiento está representada de manera rayada en la figura, al igual que la posición de
 funcionamiento de partida de la unidad de inyección 21.

60 Con una entrada de la cubeta de flujo 39 está en contacto a través de una bomba 40 un recipiente de reactivo 41, en
 el que está almacenado un producto químico necesario para la detección fotométrica de fósforo. La cubeta de flujo 39
 sobresale hacia el interior de una unidad fotométrica 42, que está configurada para el análisis fotométrico de una
 muestra acuosa que atraviesa la cubeta de flujo 39 y su salida está conectada con una etapa de evaluación de fósforo
 43.

65 En la salida de la segunda etapa de enfriamiento 30 se ramifica la conducción de salida 44 del horno de combustión
 1 hacia un detector de NO 45, que está conectado en el lado de salida con una etapa de evaluación de nitrógeno (TN)
 46, y hacia un detector de CO₂ 47, que está conectado en el lado de salida con una etapa de evaluación de carbono
 (TOC) 48.

El modo de funcionamiento de la disposición de medición 13 resulta parcialmente de las explicaciones anteriores con respecto al procedimiento de acuerdo con la invención, sin embargo se resumirá de manera escueta otra vez a continuación.

Por medio de la primera unidad de inyección 21 se toma una muestra acuosa del depósito 20, se transporta hacia el horno de combustión 1 y se inyecta en éste. Ésta se evapora y se quema de manera instantánea a las temperaturas allí ajustadas, y el gas de combustión producido se conduce, con un flujo de gas portador alimentado desde el depósito de gas portador 14, desde el horno hacia la conducción de partida 44. En el condensador se enfría el flujo de gas de combustión/gas portador hasta una primera temperatura de enfriamiento, a la que se separa en la trampa de enfriamiento 27 un condensado. De este condensado se retira por medio de la segunda unidad de inyección 34 una cantidad predeterminada y se lleva a la cubeta de flujo 39, donde se mezcla con el reactivo transportado a través de la bomba 40 para provocar un proceso de detección fotométrico y se alimenta a la unidad fotométrica 42 para la detección de fósforo.

En la segunda etapa de enfriamiento 30 se enfría el flujo de gas de combustión/gas portador hasta una segunda temperatura de enfriamiento que se encuentra próxima a 0 °C y en el lado de salida de la etapa de enfriamiento se alimenta a los detectores de gas 45 y 46 para la detección de NO y CO₂. Como resultado de los procesos de detección en los detectores 42, 45 y 47 determinan las correspondientes etapas de evaluación 43, 46 y 48 el contenido en fósforo total (TP), el contenido en nitrógeno total (TN) y el contenido total en carbono orgánico (TOC) de la muestra acuosa, que se tomó del depósito 20 y se disgregó en el horno de combustión 1.

La figura 2 muestra en una representación de sección transversal esquemática secciones esenciales de un horno de combustión de muestras (módulo de reacción) 11 en una realización de acuerdo con la invención, en la que puede usarse un recipiente de reacción de acero inoxidable 13 cilíndrico esencialmente alargado (dibujado de manera contorneada en la figura con una línea discontinua). Éste tiene en el extremo inferior (extremo de fondo) una salida tubular, que puede limpiarse para eliminar deposiciones de sal fácilmente desde abajo.

El horno 11 presenta en la configuración de dos zonas especial mostrada (que se explica en este caso sólo a modo de ejemplo) una primera zona de calentamiento superior 11a, en la que en esta realización puede alcanzarse una temperatura máxima de 800 °C y una segunda zona de calentamiento inferior 11b, en la que se consigue una temperatura máxima de 1250 °C. Ambas zonas de calentamiento se calientan a través de módulos de calefacción 11c, 11d dispuestos a modo de cilindro hueco alrededor de la correspondiente sección del recipiente de reacción 13, constituidos por una aleación especial resistente a altas temperaturas, por ejemplo el material Kanthal-Fibrothal®.

Los módulos de calefacción 11c, 11d presentan aislamientos de fibra cerámica 11e o bien 11f microporosos - de distinto espesor debido a las distintas temperaturas máximas - y también la zona de fondo 11g, la zona 11h entre las zonas de calentamiento y la zona de cabeza 11i, 11j por debajo de una cubierta de aluminio 11k están aisladas con fibras cerámicas. Un dispositivo de alimentación de muestra y de alimentación de gas portador (no representado en la figura) está previsto en la zona por encima de la cubierta 11k. Todo el módulo de reacción 11 está revestido adicionalmente con un aislamiento exterior 11l macroporoso, que reduce claramente tanto la temperatura en el perímetro exterior del horno como también en su cabeza y fondo, y concretamente en el funcionamiento normal del horno hasta los valores mencionados anteriormente.

El horno de combustión 11 presenta un dispositivo de detección de temperatura complejo, que igualmente puede contribuir a la obtención de este objetivo. Éste comprende en cada caso un detector de T 11m, 11n dispuesto en la zona de cabeza y de fondo así como en cada caso un detector de T 11o, 11p asignado a los módulos de calefacción 11c, 11d. Todos los detectores de T están conectados con correspondientes entradas de un dispositivo de regulación y control de calentamiento, que se designa de acuerdo con la designación del controlador 12 en la figura 1 con 12A. En el dispositivo de regulación y control de calentamiento 12A se procesan las señales de detección de los detectores de T de acuerdo con un algoritmo de optimización almacenado (dado el caso junto con señales S_{INJ}, que caracterizan un proceso de inyección de muestra (véase a continuación)) para dar señales de control para los módulos de calefacción 11c, 11d, que controlan la alimentación de flujo a éstos y con ello de manera temporalmente dependiente el calentamiento de las zonas de calefacción 11a, 11b. Ventajosamente está implementado en el dispositivo de regulación y control de calentamiento 12a un algoritmo de regulación de PID.

La estructura de horno mostrada en la figura 2 y descrita anteriormente contribuye junto con el calentamiento selectivo y regulado descrito de manera ventajosa a la realización duradera especialmente de las altas temperaturas de más de 1200 °C generadas en la segunda zona de calentamiento inferior 11c, donde el aislamiento especial contribuye tanto a un gasto de energía justificable como también excluye riesgos al ambiente.

La figura 3 muestra a modo de diagrama en una representación de sección longitudinal un ejemplo de realización de la estructura de acuerdo con la invención y de la configuración geométrica adaptada de la jeringuilla MM y del puerto de inyección P del horno 11 (figura 2) de la disposición de medición 10 (figura 1).

5 El puerto de inyección P comprende un manguito guía P1 configurado de manera esencialmente cilíndrica en su desarrollo longitudinal, cuyo diámetro y longitud están adaptados a las correspondientes dimensiones de una aguja de inyección MM1 de la jeringuilla MM y cuyo eje longitudinal coincide con un eje longitudinal LA1 del horno realizado de manera cilíndrica en su forma básica. En el lado superior del puerto de inyección P está prevista una perforación P2 con diámetro aumentado, cuyas dimensiones están adaptadas a aquellas de una pieza añadida de aguja MM2 de la jeringuilla y cuya superficie frontal inferior actúa durante la introducción de la jeringuilla como tope para la delimitación de la profundidad. En el lado frontal inferior de la perforación P2 se encuentra como obturación un anillo en forma de O P3, que puede estar realizado en particular como anillo de silicona con revestimiento de teflón. Con este tope se garantiza una posición predeterminada de manera exacta del extremo de aguja cortado de manera perpendicular al eje longitudinal de la aguja LA2 de la jeringuilla en el horno 11 y por consiguiente un punto de inyección predeterminado de manera exacta.

15 En el depósito de inyección MM3 está colocado de manera longitudinalmente desplazable un émbolo de inyección MM4, cuyo extremo libre está configurado de manera habitual para la extracción manual de una muestra. En el extremo superior del depósito de inyección está incrustado en éste un resorte de compresión MM5, cuyo extremo superior se apoya contra la pared frontal superior del depósito de inyección y cuyo extremo inferior actúa sobre el extremo del émbolo de inyección MM4. Tras la extracción de la inyección se retiene por medio de una palanca de bloqueo MM6 el émbolo de inyección con resorte MM5 tensado. Tras soltar el bloqueo MM6 se presiona el émbolo de inyección MM4 mediante la fuerza del resorte de compresión MM5 hacia abajo y la muestra contenida en el depósito de inyección MM3 se inyecta en el horno en un intervalo de tiempo predeterminado o bien con velocidad de descarga predeterminada.

25 Esta descarga de la cantidad de muestra predeterminada con velocidad predeterminada de manera exacta o bien en un intervalo de tiempo definido de manera exacta es importante para resultados de análisis reproducibles al igual que la posición y dirección de inyección exacta, que se garantizan mediante la configuración especial de la aguja de inyección y del puerto de inyección. En una realización no representada puede estar previsto un tope regulable o también un dispositivo de otro tipo para el ajuste de la posición del extremo de la aguja de inyección en el horno, lo que puede desempeñar un papel en el contexto de un control de la temperatura optimizado.

30 En este contexto se encuentra también la previsión de un detector de posición D_{INJ} junto a la palanca de bloqueo MM6 de la jeringuilla MM, que detecta la posición de la palanca de bloqueo y por consiguiente la liberación realizada del resorte de compresión MM5 y por consiguiente a su vez un proceso de inyección iniciado. El detector D_{INJ} proporciona una señal de entrada de inyección S_{INJ} al dispositivo de regulación y control del calentamiento 12A (figura 2), que puede procesar esta señal para la facilitación de una señal de control (momento e intensidad de corriente) para los módulos de calefacción del horno. El calentamiento regulado o bien controlado temporalmente del horno considera por consiguiente procesos de inyección, que pueden conducir a "golpes de temperatura" en el horno, en el sentido de un aplanamiento del desarrollo de temperatura temporal y de la evitación de picos de temperatura por encima de los valores máximos deseados en el fondo del horno.

40 De manera similar funciona una alimentación de muestra representada a modo de diagrama en la figura 4, no de acuerdo con las reivindicaciones del módulo de reacción (horno de combustión). En ésta se usa, en lugar de una jeringuilla desplazable, un tubito de alimentación T instalado de manera permanente en el puerto de inyección P' en conexión con una válvula de cierre o de tres vías V. En este caso puede detectarse la posición de válvula y por consiguiente un proceso de inyección que tiene lugar por medio de un detector de posición D'_{INJ} similar tal como en la figura 3, o está previsto en el tubito de alimentación T un detector de flujo, que igualmente detecta un proceso de inyección y proporciona una correspondiente señal de entrada de inyección para el dispositivo de regulación y control del calentamiento de la disposición de medición.

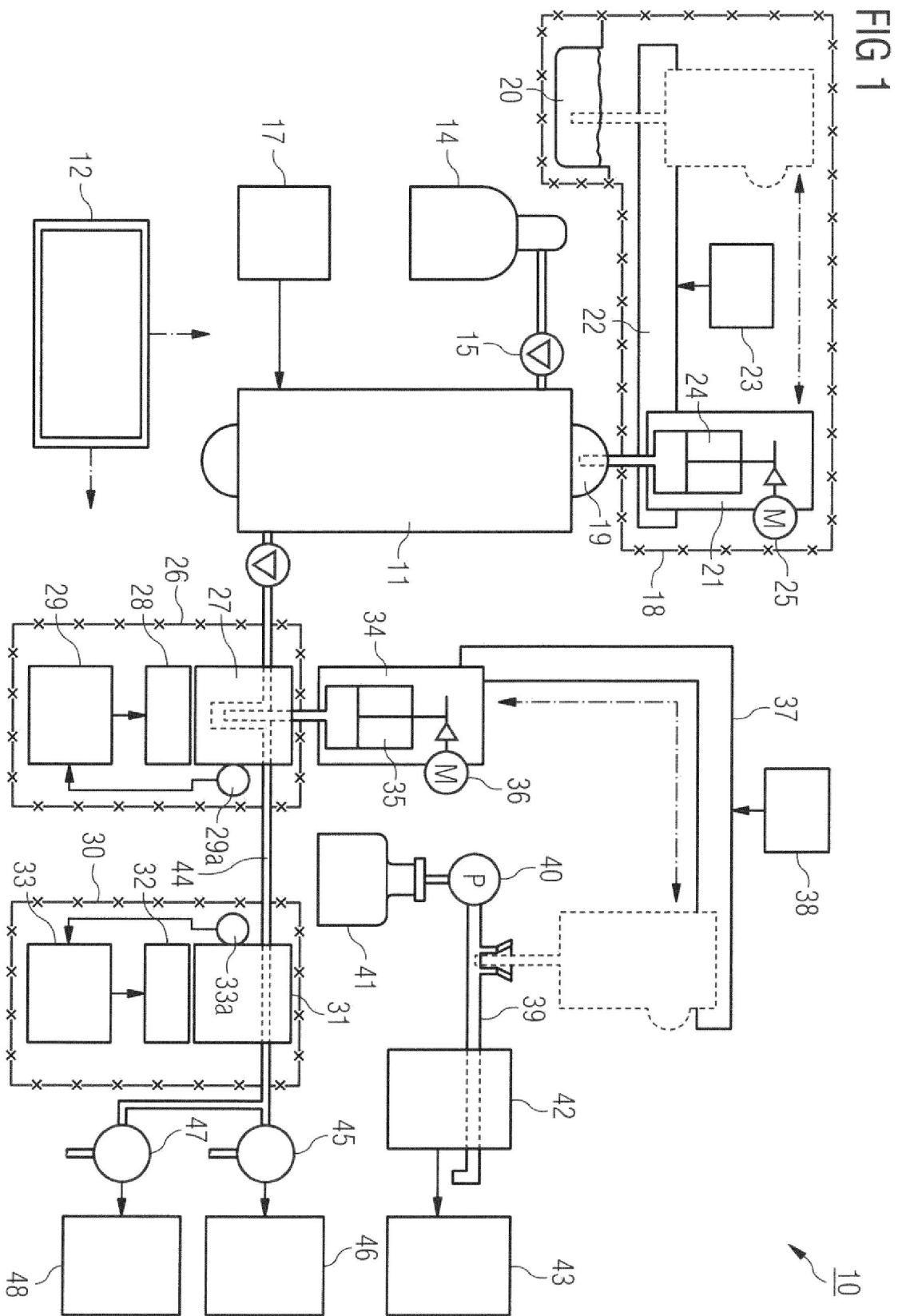
50 Por lo demás muestra la figura 4 esquemáticamente que la disposición de medición puede comprender un dispositivo de control de alimentación para controlar la inyección de muestra, que se designa de acuerdo con la designación del controlador 12 en la figura 1 con el número 12B. A este pueden alimentarse las señales de temperatura de detectores de T individuales o todos 11m a 11p (figura 2), para controlar, dependiendo de las señales de T, o sea del estado actual de la temperatura del horno de combustión 11, de manera diferenciada los procesos de inyección mediante accionamiento de la válvula V.

55

REIVINDICACIONES

1. Disposición de medición (1) para la determinación de una sustancia constitutiva y/o de un parámetro de calidad de agua o agua residual, con:
- 5 - un módulo de reacción (11) para la disgregación térmica de una muestra del agua o agua residual;
- medios para la alimentación del producto de reacción a un detector en un flujo de gas portador;
- el detector (42, 45, 47); y
- 10 - un dispositivo de evaluación (43, 46, 48) para la evaluación de una señal del detector para la diferenciación de un valor de la sustancia constitutiva o parámetro de calidad, donde el módulo de reacción es un recipiente alargado, orientado verticalmente en el funcionamiento con calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos y tiene una sección de cabeza (11i, 11j), en la que se introduce la muestra, una zona de reacción (13), en la que se realiza la disgregación térmica, así como una sección de fondo (11g), de la que se descarga el producto de reacción en el flujo de gas portador, donde la sección de cabeza del módulo de reacción presenta un puerto de inyección (P) para la introducción
- 15 temporal de una aguja de inyección (MM1),
- caracterizada por que
- el puerto de inyección comprende un anillo en forma de O (P3) amortiguado en el interior por una pieza intercalada de
- 20 silicona o resorte incrustado, de manera que el puerto de inyección (P) presenta una perforación (P2) con diámetro aumentado, cuyas dimensiones están adaptadas a aquellas de una pieza añadida de aguja (MM2) de la jeringuilla y cuya superficie frontal inferior actúa durante la introducción de la jeringuilla como tope para la delimitación de la profundidad, donde el anillo en forma de O se apoya sobre la superficie frontal inferior de la perforación (P2) como obturación.
- 25 2. Disposición de medición según la reivindicación 1, que presenta una jeringuilla accionada mediante un resorte de compresión o un motor paso a paso para la introducción de la muestra en el módulo de reacción, donde en particular al resorte de compresión o al motor paso a paso se asigna un detector para la detección del inicio de un proceso de inyección de la muestra en el módulo de reacción.
- 30 3. Disposición de medición según la reivindicación 1, que presenta una válvula de tres vías conectada con el tubito de alimentación para la introducción opcional de muestra o de un líquido de lavado en el módulo de reacción, a la que se ha asignado en particular un detector para la detección del inicio de un proceso de inyección de la muestra en el módulo de reacción.
- 35 4. Disposición de medición según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde en el puerto de inyección están previstos medios de ajuste para el ajuste de la posición del extremo de la aguja de inyección en el módulo de reacción.
5. Disposición de medición según una de las reivindicaciones anteriores, donde la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos comprende una pluralidad de elementos de calefacción enfilados verticalmente, controlados por
- 40 separado, en particular módulos de calefacción por resistencia/de aislamiento cerámico separados.
6. Disposición de medición según la reivindicación 5, donde al menos a uno de los elementos de calefacción se ha asignado un detector de temperatura y un correspondiente acceso de control de un dispositivo de control de calentamiento y está configurado el dispositivo de control de calentamiento de manera que los elementos de
- 45 calefacción pueden solicitarse con corriente de caldeo, en particular de manera individual dependiendo de una señal de salida del detector de temperatura y de acuerdo con un perfil de temperatura predeterminado del módulo de reacción.
7. Disposición de medición según una de las reivindicaciones anteriores, donde un dispositivo de control de calentamiento de la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos presenta un acceso del detector para la
- 50 recepción de una señal de entrada de inyección que representa un proceso de introducción en curso de una muestra y el dispositivo de control de calentamiento está configurado de manera que éste varía, debido a la señal de entrada de inyección, la potencia de calentamiento de la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos.
- 55 8. Disposición de medición según la reivindicación 6 o 7, donde en el dispositivo de control de calentamiento está implementado un algoritmo de regulación de PID, que aprovecha al menos la señal de salida de un detector de temperatura y opcionalmente la señal de entrada de inyección para la regulación de la temperatura en el módulo de reacción.
- 60 9. Disposición de medición según una de las reivindicaciones anteriores, donde los medios para la alimentación del producto de reacción a un detector en un flujo de gas portador presentan un dispositivo de control de la alimentación para la alimentación de muestra y gas portador controlada de manera automática.
- 65 10. Disposición de medición según la reivindicación 9, donde el dispositivo de control de la alimentación presenta una conexión de entrada para la recepción de una señal de entrada proporcionada por el dispositivo de control de calentamiento para la influencia de la alimentación de muestra y gas portador automatizada.

11. Procedimiento de medición para la determinación de una sustancia constitutiva y/o de un parámetro de calidad de agua o agua residual mediante disgregación térmica de una muestra del agua o agua residual con cantidad definida en una disposición de medición según una de las reivindicaciones anteriores,
- 5 donde durante el proceso de introducción de una muestra en el módulo de reacción se genera una señal de entrada de inyección para un dispositivo de control de calentamiento de la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos y el dispositivo de control de calentamiento se hace funcionar de manera que éste varía, debido a la señal de entrada de inyección, la potencia de calentamiento de la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos.
- 10 12. Procedimiento de medición según la reivindicación 11, configurado para la determinación de nitrógeno y/o fósforo y/o del contenido en carbono orgánico, TOC, o de la demanda de oxígeno químico, CSB.
13. Procedimiento de medición según la reivindicación 11 o 12, donde a elementos de calentamiento de la calefacción por resistencia o por rayos infrarrojos se ha asignado al menos un detector de temperatura y las señales del o de cada
- 15 detector de temperatura se alimentan a correspondientes accesos de control del dispositivo de control de calentamiento y el dispositivo de control de calentamiento se hace funcionar de manera que los elementos de calefacción se solicitan con corriente de caldeo dependiendo de una señal de salida del respectivo detector de temperatura y de acuerdo con un perfil de temperatura predeterminado del módulo de reacción.
- 20 14. Procedimiento de medición según una de las reivindicaciones 11 a 13, donde en el dispositivo de control de calentamiento se hace funcionar un algoritmo de regulación de PID de manera que éste aprovecha al menos la señal de salida de un detector de temperatura y opcionalmente la señal de entrada de inyección para la regulación de la temperatura en el módulo de reacción.
- 25 15. Procedimiento de medición según una de las reivindicaciones 11 a 14, donde los medios para la alimentación de muestra y gas portador presentan un dispositivo de control de la alimentación para la alimentación de muestra y gas portador controlada de manera automática y se hacen funcionar de manera que se minimizan oscilaciones de la temperatura en la zona de reacción.



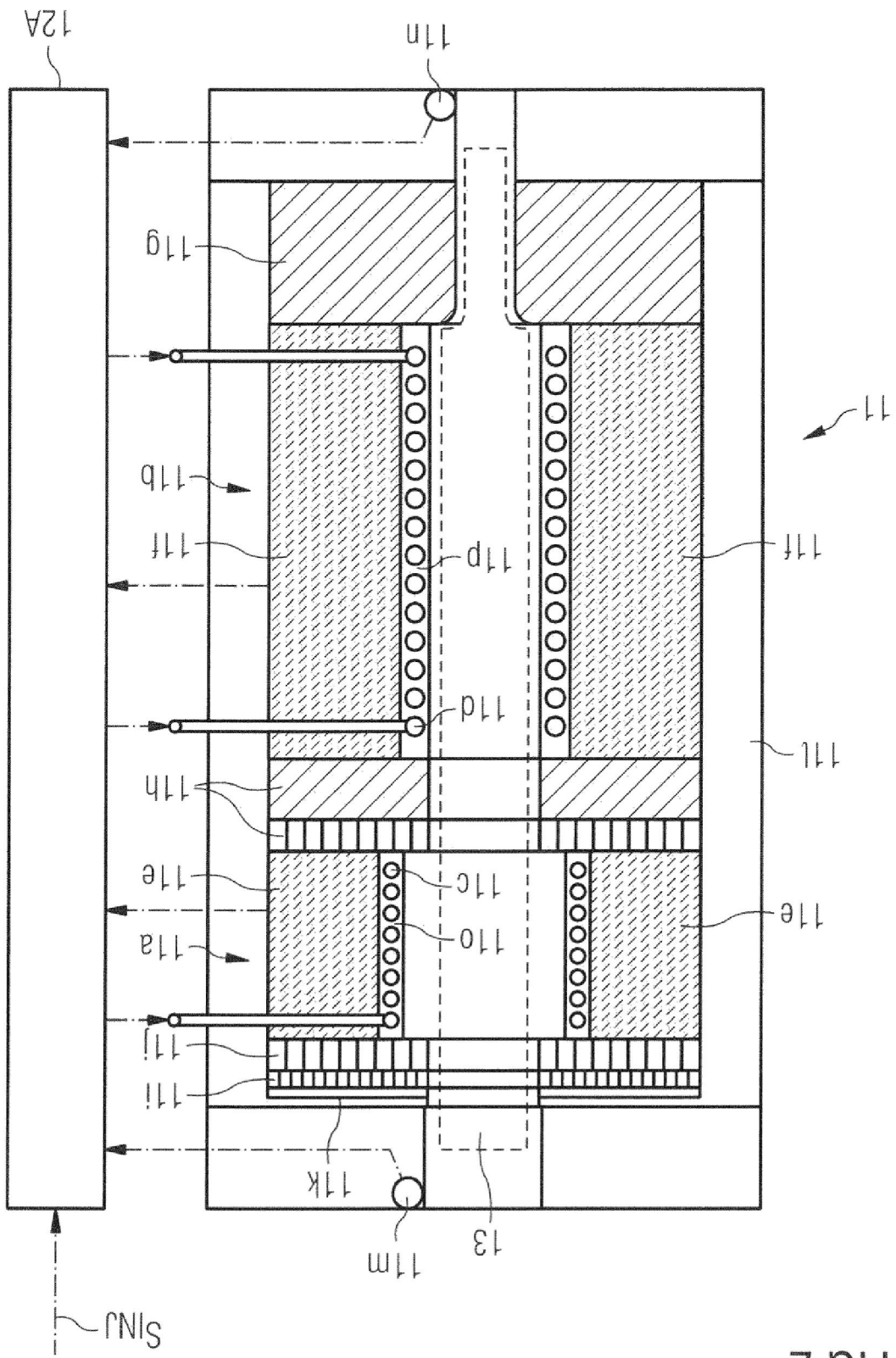


FIG 2

FIG 3

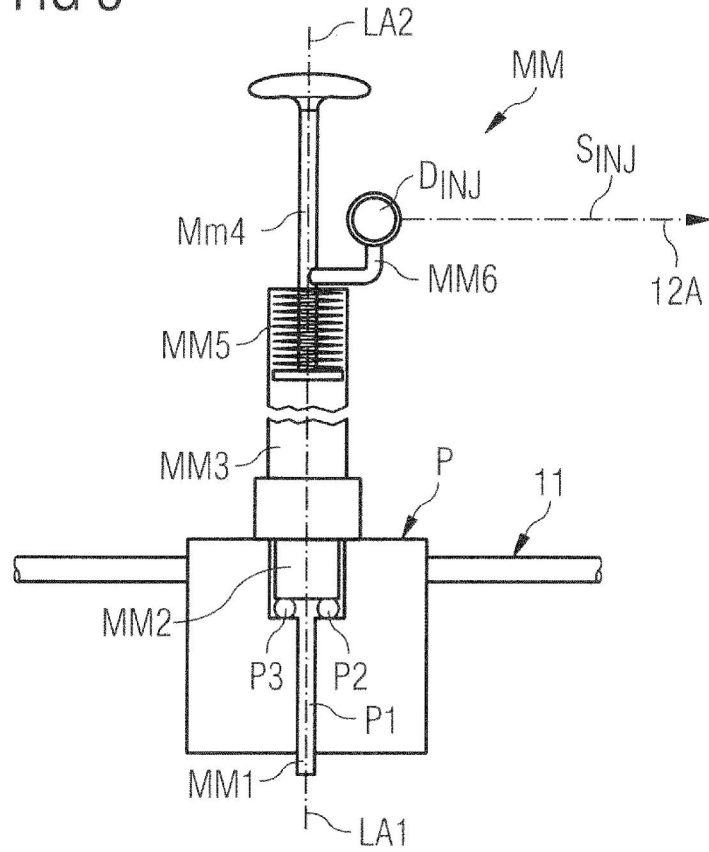


FIG 4

