

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	478.536
FECHA DE PRESENTACION	12-Marzo-1.979

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 885.499	32 FECHA 13-3-78	33 PAIS E.U.A.
-----------------------------------------	---------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL G01N 27/56; C07D 25/34	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	----------------------------------------------------------	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
 "UN ELECTRODO ESPECIFICO PARA EL ION ISOCIANURATO"

71 SOLICITANTE (S) (O.L. 1753)
 FMC CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
 2000 Market Street, Filadelfia, Pensilvania 19103, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
 Michael Lester Pinsky

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
 DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.346)

MCS/.

1 Esta invención se refiere a un electrodo capaz de determinar la actividad de ión isocianurato en disoluciones.

5 Se ha necesitado durante mucho tiempo un método rápido, sencillo y eficaz de determinar la concentración de compuestos de cianurato en disolución. Tal información es útil en el mantenimiento de piscinas, en la automatización de operaciones de fabricación de cianuratos y el control de corrientes residuales. Aunque se han usado técnicas electroquímicas tales como la cronopotenciometría para analizar ácido cianúrico, todas ellas implican la aplicación de un voltaje a la disolución a través de un electrodo, y la medida de la corriente que atraviesa la disolución. La intensidad de la corriente es proporcional a la concentración de iones y no hay nada de particular en el aparato que 10 haga que la medida sea específica para cualquier componente de la disolución.

15 La velocidad con la que se hacen las determinaciones electroquímicas representa una ventaja única en la determinación cualitativa y cuantitativa de diversos materiales. Como es sabido, la exactitud de una pila electroquímica para el trabajo analítico depende de la interrelación de los electrodos que constituyen la pila, el electrolito, y en gran medida de la sustancia que se está ensayando. Sin 20 embargo, como se ha indicado antes, el uso de una pila electroquímica en análisis químico se complica por el hecho de que las sustancias que interfieren pueden dar una indicación eléctrica errónea.

25 Se han hecho numerosos intentos para evitar el efecto perjudicial de los materiales que interfieren inhe-

30

1 -rentemente con la medida eléctrica de una pila, es decir,
que dan una lectura falsa de la corriente.

L. G. Clark, Jr. describe, en la patente Británica nº 1.167.317 y en la patente de los EE.UU. nº 3.539.455,
5 una pila polarográfica compensada útil en la determinación
de una sustancia electroquímicamente inactiva tal como la
glucosa, en presencia de iones que interfieren.

Se describen pilas electroquímicas para la medida de componentes seleccionados, tales como dióxido de azufre,
10 fre, en la patente de los EE.UU. nº 3.795.589, de Harold Dahms.

"Ion Selective Electrodes", de Jiri Koryta, Cambridge Monographs Physical Chemistry 2, Editores generales J.W. Linnet y J. H. Purnell, Cambridge University Press,
15 Cambridge, 1975, proporciona un tratamiento exhaustivo de la teoría, propiedades, construcción y aplicación de electrodos selectivos para iones.

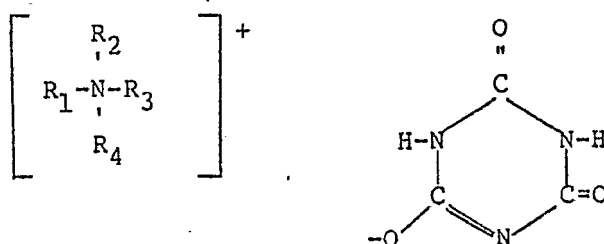
El que un alambre de platino recubierto con una disolución de poli(cloruro de vinilo) de didodecilsulfato de calcio actúa como electrodo selectivo del ión calcio se describe por Cattrall y Freiser, en Analytical Chemistry, 43, 1905 (1971). Este método se extendió más tarde a otros aniones de interés orgánico y bioquímico, Analytical Chemistry, 44, 856 (1972).

25 Se describe un electrodo de alambre de platino recubierto con una disolución de poli(cloruro de vinilo) y una sal ALIQUAT (marca de fábrica) en decanol en Research and Development, págs. 28-33, diciembre 1976, por Henry Freiser. Sin embargo, ninguno de los electrodos descritos
30 por los investigadores anteriores en esta técnica tienen

1 -utilidad alguna en la determinación de iones isocianurato.

Según la presente invención, se prepara un electrodo específico para el ión isocianurato, y capaz de determinar la actividad de isocianurato en disolución, cubriendo un conductor de platino con una composición de poli(cloruro de vinilo) plastificada que contiene una sal de isocianurato de amonio cuaternario. Las sales de amonio cuaternario adecuadas para uso en la práctica de esta invención son las que tienen la fórmula:

10



15

donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono, y el número total de átomos de carbono en todos los radicales alcohilo es tal que la sal de amonio cuaternario es soluble en decanol. Preferiblemente, el número total de átomos de carbono en todos los radicales alcohilo no es menor de ocho.

20

Las sales de amonio cuaternario no tienen que aislarse. Pueden prepararse por cambio entre dos fases inmiscibles y aislarse en un plastificante para el poli(cloruro de vinilo). El mezclado posterior de este plastificante con una disolución de poli(cloruro de vinilo) dará como resultado una composición de recubrimiento adecuada para la preparación de un electrodo de platino específico para el ión isocianurato. Alternativamente, la sal de amonio

25

30

1 -cuaternario puede molerse con el poli(cloruro de vinilo)
para dispersar la sal uniformemente en toda la masa de re-
sina de poli(cloruro de vinilo). El electrodo de la presen-
te invención puede usarse en un método electroquímico de
5 analizar una disolución para determinar el ión isocianura-
to.

La sensibilidad del nuevo método electroquímico
para el análisis de isocianurato puede demostrarse midien-
do el potencial desarrollado por la disolución a lo largo
10 de cuatro órdenes de magnitud de la concentración de iso-
cianurato. El electrodo da una respuesta lineal para la
concentración más alta posible (una disolución saturada) y
hasta sólo 10 partes por millón, e incluso concentraciones
menores están dentro de un intervalo útil de trabajo. El
15 tiempo de respuesta es muy corto, desde sólo unos segundos
hasta minutos en algunos casos. Los iones típicos que in-
terfieren, tales como el cloruro, no suponen un problema,
y el efecto de otros puede determinarse fácilmente según
se precise. El método analítico que se describirá es capaz
20 de detectar ácido cianúrico a pH próximo al neutro cuando
la forma predominante es el monoanión.

La medida real por el electrodo es la de la acti-
vidad del anión isocianurato. Esto significa que sólo es
detectable ión isocianurato libre o no combinado. Esto se
25 diferencia de otras medidas existentes que interfieren con
los equilibrios en disolución y pretenden medir todo el áci-
do cianúrico, sin que importe en que forma está o cómo está
combinado con otros iones, metales o compuestos orgánicos
en disolución. La medida no destructiva o pasiva de la ac-
30 tividad del ión libre abre posibilidades completamente nue-

1 vas para investigar equilibrios químicos en disoluciones
reales, y automatizar los largos y pesados métodos analíti-
cos que actualmente se usan.

5 Por consiguiente, es un objeto primario de la
presente invención proporcionar un electrodo mejorado para
las determinaciones cuantitativas rápidas y precisas del
ión isocianurato en disolución.

10 Otros objetos y ventajas de la presente invención
se pondrán de manifiesto en la siguiente descripción, los
dibujos anexos y las reivindicaciones adjuntas.

En los dibujos:

la Figura 1 es un dibujo esquemático de un elec-
trodo específico de isocianurato de la presente invención;

15 la Figura 2 es un dibujo esquemático de un elec-
trodo redox de platino disponible en el comercio, modifica-
do según la presente invención para responder específicamen-
te al anión isocianurato;

la Figura 3 es una curva de calibración del elec-
trodo ilustrado en la figura 1;

20 la Figura 4 es una curva de calibración del elec-
trodo ilustrado en la Figura 2, en el que la membrana con-
tiene isocianurato de yoduro de tetrabutyl-amonio, como se
describe más adelante en el Ejemplo 2;

25 la Figura 5 es una curva de calibración del elec-
trodo ilustrado en la figura 2, en el que la membrana con-
tiene isocianurato de tricaprilil-metil-amonio preparado
como se describe más adelante en el Ejemplo 3;

30 la Figura 6 es una gráfica que muestra el tiempo
de respuesta cuando se sumerge en un agua sintética de pis-
cina a un pH 7,5, del electrodo descrito en el Ejemplo 3, y

1 la Figura 7 es una gráfica que muestra la respues
ta de electrodo cuando se sumerge en un agua sintética de
piscina a pH 7,5, del electrodo descrito en el Ejemplo 3.

5 En las figuras 3 a 7, el significado de las magni
tudes representadas en los diversos ejes es el siguiente:

Figura 3:

Eje vertical = respuesta del electrodo, milivoltios;

10 Eje horizontal = -log. de las concentraciones molares de
isocianurato.

Figura 4:

Eje vertical = respuesta del electrodo, milivoltios;

15 Eje horizontal = -log. de concentración molar de isocianu-
rato.

Figura 5:

Eje vertical = respuesta del electrodo, milivoltios;

20 Eje horizontal superior = calibración de electrodo de alam-
bre recubierto

Eje horizontal inferior = -log. de la concentración molar
de isocianurato.

Figura 6:

25 Eje vertical = respuesta del electrodo, milivoltios;

Eje horizontal superior = tiempos de respuesta a pH 7,5;

Eje horizontal inferior = tiempo, segundos.

Figura 7:

30 Eje vertical = respuesta del electrodo, milivoltios;

1 Eje horizontal superior = respuesta del electrodo a pH 7,5,
contenidos totales de ácido cianúrico entre paréntesis;

5 Eje horizontal inferior = $-\log.$ de concentración de isocianurato.

En esta figura 47,5 mV corresponde a la pendiente.

Los Ejemplos que siguen sirven para ilustrar más la preparación de los electrodos de esta invención.

10 Ejemplo 1

Se prepara una disolución de una sal de isocianurato cuaternaria en decanol disolviendo 60 partes en peso de cloruro de tricaprilil-metil-amonio (ALIQAT 336S, fabricado por Pfaltz y Bauer, 375 Fairfield Avenue, Stamford, Connecticut 06902) en 40 partes en peso de decanol.

15 Se prepara una disolución saturada de isocianurato de sodio agitando un exceso de isocianurato de sodio con agua destilada a temperatura ambiente, manteniendo el pH en 9,0. El isocianurato de sodio no disuelto se deja sedimentar y la disolución saturada se decanta y separa de los sólidos residuales. A 15 mililitros de esta disolución saturada de isocianurato de sodio se le añaden, en un embudo de decantación, 5 gramos de la disolución en decanol de cloruro de tricaprilil-metil-amonio preparada como se ha descrito en el párrafo anterior.

25 El embudo de decantación se agita por sacudidas a mano durante 15 minutos y se deja que la disolución acuosa se separe de la disolución en etanol. La fase acuosa se retira del embudo de decantación y se sustituye por una porción de 15 mililitros de nueva aportación de disolución sa-

1 turada de isocianurato de sodio. Se continúa la agitación
por sacudidas durante otros 15 minutos y la disolución acuosa
inferior se separa de nuevo de la capa superior de decanol
que contiene la sal cuaternaria del ión isocianurato,
5 y se desecha.

Se prepara una disolución de poli(cloruro de vinilo) en ciclohexanona disolviendo 8 gramos de poli(cloruro de vinilo) caracterizado por un peso molecular de alrededor de 5.000 (GEON 121, marca de fábrica, fabricado por
10 B. F. Goodrich Company de Akron, Ohio) en 92 mililitros de ciclohexanona (J.T. Baker, calidad analítica). A 3 gramos de esta disolución de poli(cloruro de vinilo) se le añade con agitación 1 gramo de la disolución en decanol del isocianurato de tricaprilil-metil-amonio preparada como se ha
15 descrito antes. La mezcla viscosa resultante se agita bien y se usa para recubrir el electrodo ilustrado en la Figura 1.

Haciendo ahora referencia a la Figura 1, se muestra un electrodo específico de isocianurato construido soldando con plata un alambre de platino 10 (de diámetro de
20 0,25 mm) a un cable coaxial 11 blindado que termina por el otro extremo en un conector de enchufe de pH típico. Se muestra una conexión soldada en el punto 12. Se coloca una sección de tubo de plástico 13 de poli(cloruro de vinilo)
25 de marca TYGON (de fábrica), que tiene un diámetro interior de 0,25 mm, sobre el alambre de platino, para aislar éste de cualquier disolución en la que pudiera colocarse el electrodo. La longitud del tubo 13 es tal que el extremo distal
14 del alambre de platino sobresale del extremo del tubo una distancia de alrededor de 5 mm.

1 El extremo del alambre de platino que sobresale
del tubo de TYGON (marca de fábrica) se sumerge en la mez-
cla viscosa de poli(cloruro de vinilo) en ciclohexanona y
cloruro de tricaprilil-metil-amonio en decanol preparada
5 como se ha descrito antes, para formar un recubrimiento o
membrana de resina alrededor del extremo del alambre
que sobresale del tubo de TYGON. Una vez que la membrana
se seca, puede almacenarse al aire indefinidamente. El
simple acondicionamiento por inmersión en la disolución con
10 centrada de isocianurato durante unos 15 minutos hace al
electrodo sensible a todas las disoluciones de ensayo. Pue-
den hacerse curvas de calibración diarias para comprobar
que el electrodo está en estado aceptable.

15 Un electrodo de referencia de doble unión (ORION
marca de fábrica, modelo 90-02), cuya cámara interior con-
tiene una disolución que iguala las características de un
electrodo patrón KCl de calomelanos (Disolución ORION
90-00-02) y cuya cámara exterior contiene una disolución
de KNO_3 al 10% (disolución ORION 90-00-03) se coloca en un
20 vaso de 100 mililitros lleno con una disolución de isocia-
nurato de sodio en agua destilada (pH 9,0) que contiene
 5×10^{-2} moles de anión isocianurato por litro. El electro-
do preparado como se ha descrito anteriormente en este Ejem-
plo 1 se sumerge también en la disolución de isocianurato,
25 y se mide el voltaje diferencial con un pHmetro digital
(Modelo 701, fabricado por Orion Research, Inc., 380 Putnam
Avenue, Cambridge, Massachussetts 02139). El voltaje dife-
rencial en el equilibrio es de 64 milivoltios.

30 Las diluciones sucesivas de la disolución de iso-
cianurato de sodio con agua destilada dieron los siguientes

1 -valores de voltaje en condiciones de equilibrio

TABLA I

5	<u>Concentraciones de isocianurato</u>	<u>Milivoltios</u>
	Moles de anión por litro	
	5×10^{-2}	64
	5×10^{-3}	120
	5×10^{-4}	179
10	5×10^{-5}	213

La curva de calibración de este electrodo se muestra en la Figura 3.

Ejemplo 2

15 Se prepara una disolución saturada de una sal cuaternaria de isocianurato en decanol agitando mecánicamente un exceso de yoduro de tetrabutyl-amonio con 40 partes en peso de decanol a temperatura ambiente y durante 15 minutos, y filtrando para separar los sólidos no disueltos.

20 Se prepara una disolución saturada de isocianurato de sodio agitando un exceso de isocianurato de sodio con agua destilada a temperatura ambiente, manteniendo al mismo tiempo un pH de 9,0. El isocianurato de sodio no disuelto se deja sedimentar y los sólidos residuales se separan por decantación de la disolución saturada. A 20 mililitros de
25 esta disolución saturada de isocianurato de sodio se le añaden, en un embudo de decantación, 3 gramos de la disolución en decanol de yoduro de tetrabutyl-amonio preparada como se ha descrito en el párrafo anterior.

30 El embudo de decantación se sacude mecánicamente

1 durante 15 minutos y se deja que la disolución acuosa se
separe de la disolución en decanol. La fase acuosa se reti-
ra del embudo de decantación y se sustituye por una porción
nueva de 20 mililitros de disolución saturada de isocianu-
5 rato de sodio. La agitación se continúa durante otros 15
minutos, y la disolución acuosa inferior se separa de nue-
vo de la capa superior de decanol que contiene la sal cua-
ternaria del ión isocianurato, y se desecha.

10 Se prepara una disolución de poli(cloruro de vi-
nilo) en ciclohexanona disolviendo 8 gramos de poli(cloru-
ro de vinilo) caracterizado por un peso molecular de alre-
dedor de 5.000 (GEON 121, marca de fábrica, fabricado por
B. F. Goodrich Company de Akron, Ohio) en 92 mililitros de
15 ciclohexanona (J. T. Baker, calidad analítica). A 3 gramos
de esta disolución de poli(cloruro de vinilo) se le añaden
con agitación 2 gramos de la disolución en decanol de iso-
cianurato de tetrabutyl-amonio preparada como se ha descri-
to antes. La mezcla viscosa resultante se agita bien, se
vierte en una bandeja de aluminio y se seca para formar
20 una membrana. La membrana así obtenida se usa para modifi-
car un electrodo redox disponible en el comercio del tipo
ilustrado en la Figura 2.

Haciendo ahora referencia a la Figura 2, se mues-
tra un electrodo redox de platino que tiene colocado en uno
25 de sus extremos un disco de platino 16 que tiene un contac-
to eléctrico con un alambre de platino 10. Un cable coaxial
11 blindado está soldado con plata al otro extremo del
alambre de platino y provisto en su extremo alejado con un
conector típico de pH de tipo enchufe. Una pequeña pieza
30 de la membrana de poli(cloruro de vinilo) plastificado 17

1 que contiene isocianurato de tetrabutyl-amonio, preparada
como se ha descrito antes, se corta de modo que solape el
disco de platino 16 sobre el cuerpo del electrodo. La
membrana 17 está apretada fuertemente contra el platino y
5 se mantiene en tal posición con una caperuza de plástico
18 y una cinta eléctrica 19. Una abertura circular 20 en
el extremo de la caperuza 18 permite el contacto de la
membrana con cualquier disolución en la que se sumerja el
electrodo. El tipo de electrodo ilustrado en la Figura 2
10 es más resistente que el electrodo ilustrado en la Figura
1, ya que la membrana 17 de poli(cloruro de vinilo) está
protegida contra el abuso mecánico por la caperuza de plás-
tico.

El electrodo preparado como se ha descrito antes
15 en este ejemplo se calibra frente a un electrodo de doble
unión en una disolución de isocianurato de sodio (pH 9,0)
según el procedimiento del anterior Ejemplo 1. Las dilu-
ciones sucesivas de las disoluciones de isocianurato con
agua destilada dieron los siguientes valores de voltaje en
20 condiciones de equilibrio:

TABLA II

Concentraciones de isocianurato.

	<u>Moles de anión por litro</u>	<u>Milivoltios</u>
25	5×10^{-2}	179
	5×10^{-3}	214
	5×10^{-4}	260
	5×10^{-5}	270

30 La curva de calibración de este electrodo se mues

1 tra en la Figura 4.

Ejemplo 3

5 Se prepara una disolución de sal cuaternaria de isocianurato en decanol disolviendo 60 partes en peso de cloruro de tricaprilil-metil-amonio en 40 partes en peso de decanol.

10 Se prepara una disolución saturada de isocianurato de sodio agitando un exceso de isocianurato de sodio con agua destilada a temperatura ambiente, manteniendo al mismo tiempo un pH de 9,0. El isocianurato de sodio no disuelto se deja sedimentar y se decantan los sólidos residuales de la disolución saturada. A 15 mililitros de esta disolución saturada de isocianurato de sodio se les añaden, en un
15 embudo de decantación, 5 gramos de la disolución en decanol de cloruro de tricaprilil-metil-amonio preparada como se ha descrito en el párrafo anterior.

20 El embudo de decantación se sacude a mano durante 15 minutos y se deja que la disolución acuosa se separe de la disolución en decanol. La fase acuosa se retira del embudo de decantación y se sustituye por una nueva porción de 15 mililitros de disolución saturada de isocianurato de sodio. La agitación se continúa durante 15 minutos más y
25 la disolución acuosa inferior se separa de nuevo de la capa superior de decanol que contiene la sal cuaternaria del ión isocianurato.

30 Se prepara una disolución de poli(cloruro de vinilo) en ciclohexanona disolviendo 8 gramos de poli(cloruro de vinilo) caracterizado por un peso molecular de alrededor de 5.000 (GEON 121, marca de fábrica, fabricado por B.F.

1 Goodrich Company de Akron, Ohio) en 92 mililitros de ciclo-
 hexanona (J.T. Baker, calidad analítica). A 5 gramos de es-
 ta disolución de poli(cloruro de vinilo) se le añade con
 5 agitación 1 gramo de la disolución en decanol de isocianu-
 rato de tricaprilil-metil-amonio preparada como se ha des-
 crito antes en este Ejemplo. La mezcla viscosa resultante
 se agita bien, se vierte en una bandeja de aluminio y se
 seca para formar una membrana. La membrana así obtenida se
 usa para modificar un electrodo redox disponible en el co-
 10 mercio del tipo ilustrado en la Figura 2, como se ha des-
 crito en el Ejemplo 2 anterior.

El electrodo preparado como se ha descrito en es-
 te ejemplo se calibra frente a un electrodo de doble unión
 en una disolución de isocianurato de sodio (pH 9,0) según
 15 el procedimiento detallado en el Ejemplo 1 anterior. Las
 sucesivas diluciones de las disoluciones de isocianurato de
 sodio con agua destilada dieron los siguientes valores de
 voltaje en condiciones de equilibrio:

20 TABLA III

Concentraciones de isocianurato.

	<u>Moles de anión por litro</u>	<u>Milivoltios</u>
	5×10^{-2}	96
25	5×10^{-3}	150
	5×10^{-4}	178
	5×10^{-5}	206
	5×10^{-6}	218

30 La curva de calibración de este electrodo se mues-
 tra en la Figura 5.

1 Ejemplo 4

5 Se prepara una disolución de agua sintética de
piscina disolviendo 0,05 moles de cianurato de sodio en un
litro de agua destilada que contiene 80 ppm de carbonato
de sodio y 80 ppm de cloruro de calcio. El pH se ajusta a
7,5 con hidróxido de sodio 0,1 normal. Un mililitro de es-
ta disolución madre se diluye con agua destilada hasta 200
mililitros (32 ppm de ión cianurato) y se determina el vol-
taje diferencial como se ha descrito antes en el Ejemplo 1,
10 con una muestra de 50 mililitros de la disolución madre di-
luída. El tiempo de respuesta (tiempo transcurrido requeri-
do tras la inmersión para obtener el 95% del valor de vol-
taje constante final) es de alrededor de 200 segundos.

15 Como se ve mejor en las Figuras 6 y 7, la adición
de 0,25 mililitros de la disolución madre no diluída a la
muestra de 50 mililitros aumenta la concentración de ión
cianurato a 64 ppm y reduce el voltaje diferencial de 235
milivoltios a 222 milivoltios. El tiempo de respuesta es de
menos de 70 segundos. Una segunda adición de 0,25 mililitros
20 de la disolución madre no diluída a la muestra de 50 mili-
litros aumenta la concentración de ión cianurato a 96 ppm
y reduce el voltaje diferencial a 213 milivoltios. El tiem-
po de respuesta es menos de 10 segundos.

25 Se ha encontrado que el tiempo de respuesta (en
segundos) del electrodo descrito en los Ejemplos 1-3 varía
con la concentración de iones isocianurato como se resume
en la Tabla IV.

1

TABLA IV

Tiempo de respuesta en segundos a pH 9,0

Electrodo	Concentración de ión isocianurato, moles/litro				
	5×10^{-2}	5×10^{-3}	5×10^{-4}	5×10^{-5}	5×10^{-6}
Ejemplo 1	300	1000	200	700	700
Ejemplo 2	30	30	30	30	-
Ejemplo 3	50	50	30	30	20

10

El tiempo de respuesta aumenta considerablemente cuando hay presente cloruro de sodio a una concentración 0,05 molar.

Ejemplo 5

15

El coeficiente de selectividad $K_{CA,I}$ es una medida de la capacidad de un electrodo para responder de modo preciso a un ión específico en presencia de otro ión potencialmente interferente, y se define por la ecuación

20

$$E = \text{constante} + \text{PENDIENTE} \cdot \text{LOG} \left[A_{CA} + K_{CA,I} (A_I)^{1/Z} \right]$$

25

donde A_{CA} es la actividad molar de ión isocianurato, A_I es la actividad molar del ión interferente, y Z es la valencia del ión interferente. Se determinan valores de $K_{CA,I}$ para cloruro de sodio y bicarbonato/carbonato de sodio, que son electrolitos e interferentes potenciales típicos en el agua de piscinas en que se usa ácido cianúrico como estabilizante de cloro. Se preparan disoluciones de diversa actividad molar de ácido isocianúrico, que contienen una concentración constante de ión interferente (cloruro de sodio 0,050 molar).

30

29039

1 Se prepara una segunda serie de disoluciones de diversa actividad molar de ácido isocianúrico, que contienen una concentración constante de ión interferente (bicarbonato/carbonato de sodio 0,0050 molar).

5 Los voltajes diferenciales observados determinados como se ha descrito en el Ejemplo 1 anterior, sumergiendo el electrodo de ese Ejemplo en las disoluciones descritas en los dos párrafos anteriores, se resumen en la Tabla V.

10 Sustituyendo estos valores en la ecuación

$$E = \text{Constante} + \text{PENDIENTE} \cdot \text{LOG} \left[A_{\text{CA}} + K_{\text{CA,I}} (A_{\text{I}})^{1/2} \right]$$

15 y resolviendo para obtener K, se obtienen los coeficientes de selectividad resumidos en la Tabla VI.

TABLA V

Concentración de isocianurato	0,050 moles de cloruro de sodio-Milivoltios	0,0050 moles de bicarbonato/carbonato-Milivoltios
-------------------------------	---------------------------------------------	---------------------------------------------------

5 x 10 ⁻²	162	125
5 x 10 ⁻³	225	177
5 x 10 ⁻⁴	277	202
5 x 10 ⁻⁵	285	201

TABLA VI

Coefficientes de selectividad, K

Concentración de isocianurato, moles/litro

<u>Ión interferente</u>	<u>5 x 10⁻²</u>	<u>5 x 10⁻³</u>	<u>5 x 10⁻⁴</u>
Cloruro (0,0500 molar)	0,325	0,0031	0,0027
Bicarbonato (0,0050 molar)	1,9	0,022	0,23

1

Ejemplo 6

5

La concentración de ácido cianúrico en agua de piscinas se determina como se ha descrito antes en el Ejemplo 1, colocando el electrodo y el electrodo de referencia de ese Ejemplo en un vaso de 500 mililitros que contiene una muestra de 250 mililitros del agua a ensayar con pH ajustado a 7,5. El voltaje diferencial entre electrodos es constante al cabo de 4 minutos, en un valor de 220 milivoltios.

10

El electrodo y el electrodo de referencia se calibran después frente a un agua sintética de piscinas preparada como se ha descrito antes en el Ejemplo 4, a 32 ppm, 64 ppm y 96 ppm de concentración de ión cianurato, y se preparó una curva de calibración como se ilustra en la Figura 6. El log negativo de la concentración de ácido cianúrico en el agua de piscina se toma en la intersección del voltaje observado y la curva de calibración, y la concentración de ión cianurato se calcula a partir del log negativo, y es de 67 ppm.

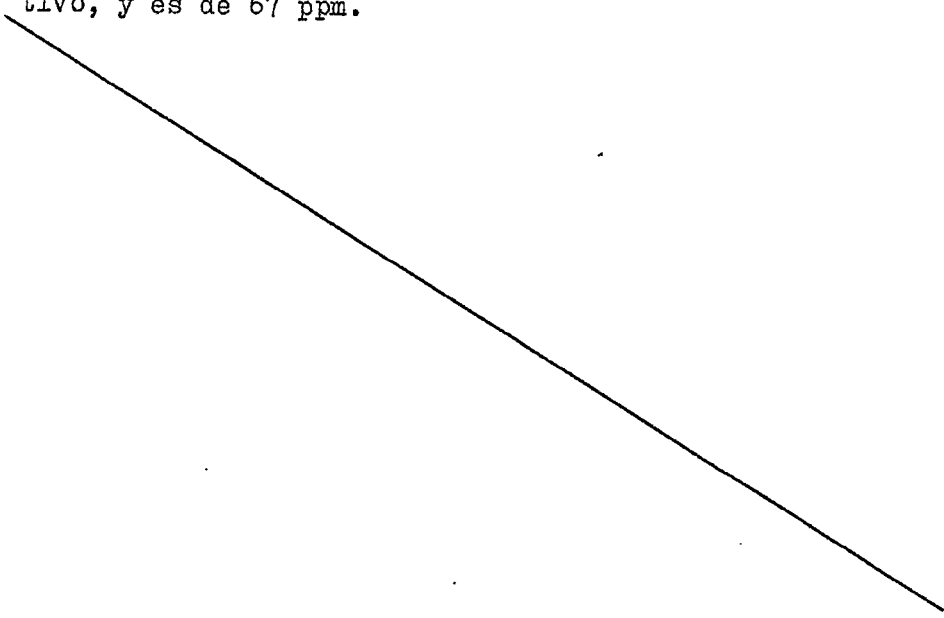
15

20

25

30

29039



1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un electrodo específico para el ión isocianurato, y capaz de determinar la actividad de ión isocianurato en disoluciones, caracterizado por (a) un conductor de platino recubierto en uno de sus extremos con una composición de poli(cloruro de vinilo) plastificado que contiene una sal de isocianurato de amonio cuaternario, (b) medios para conectar eléctricamente el conductor de platino a un medidor de pH, y (c) medios para aislar dicho conductor de platino de dicha disolución.

15

20

2ª.- Un electrodo según la reivindicación 1ª, en donde dichos medios de aislamiento están constituidos por una sustancia que es impermeable al agua.

3ª.- Un electrodo según la reivindicación 1ª, en el que dichos medios para conectar eléctricamente el conductor de platino al medidor de pH es un cable coaxial blindado.

25

4ª.- Un electrodo según la reivindicación 1ª, en donde dicho conductor de platino es un alambre de platino centralmente localizado.

30

5ª.- Un electrodo según la reivindicación 4ª, en donde dicho alambre de platino está rodeado desde el extremo revestido en una distancia a lo largo del alambre por una

1 sustancia que es impermeable al agua.

6ª.- Un electrodo según la reivindicación 1ª, obtenido revistiendo el conductor de platino que se extiende desde un electrodo redox con una composición plastificada de poli(cloruro de vinilo) que contiene una sal de isocianurato de amonio cuaternario.

7ª.- Un electrodo específico para el ión isocianurato.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

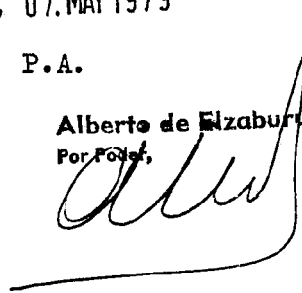
Esta Memoria consta de VEINTE hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 07.MAY 1979

15

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Fco. J. J.



20

25

30

24049

VAL

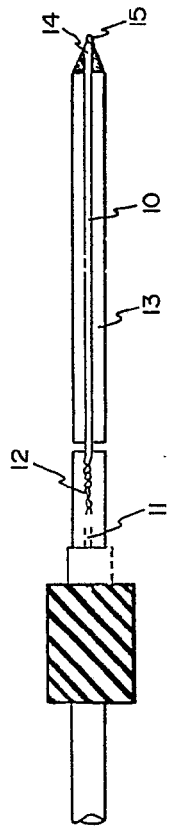


Fig. 1.

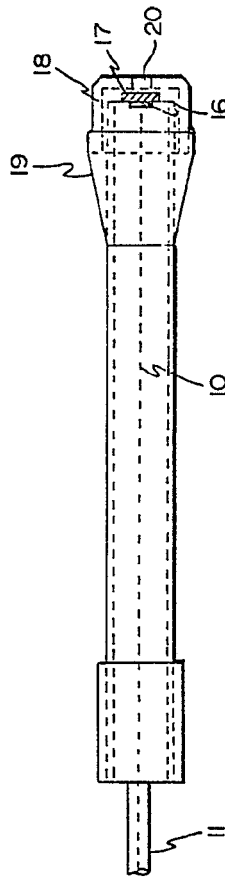


Fig. 2.

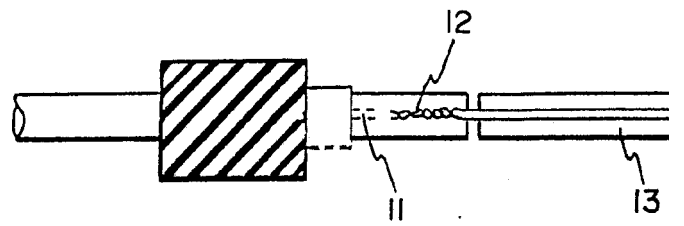


Fig. 1.

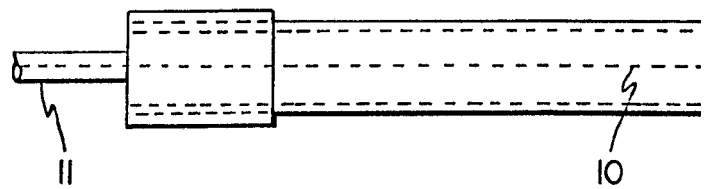
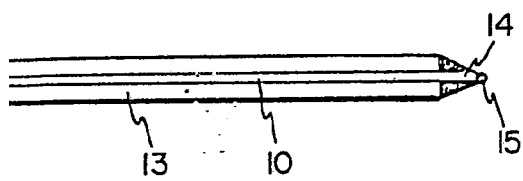
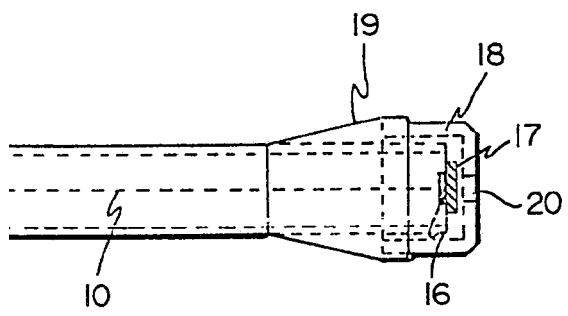


Fig. 2

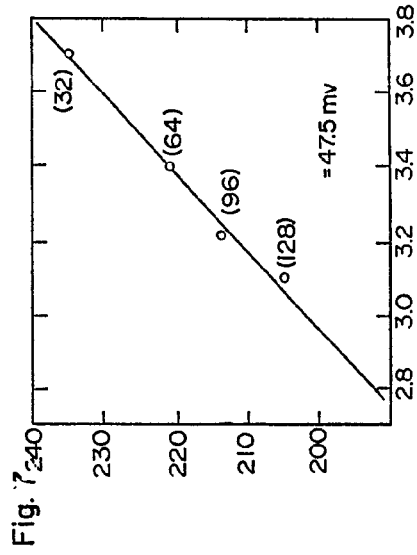
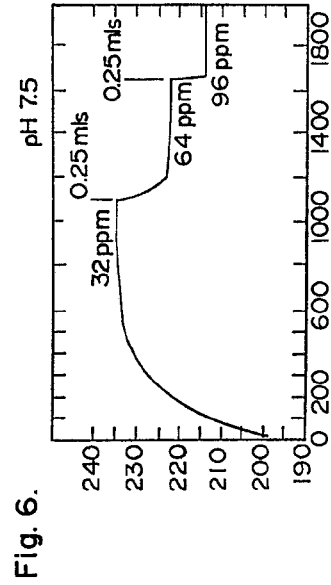
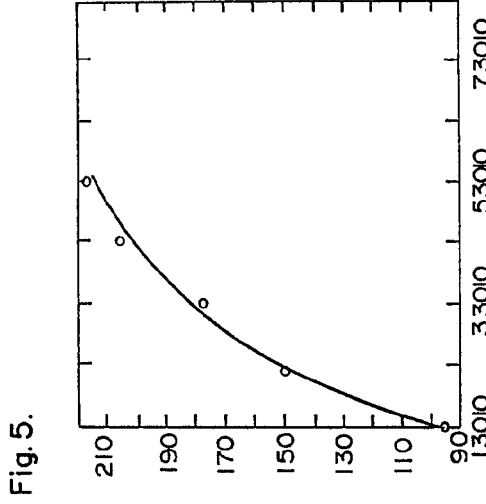
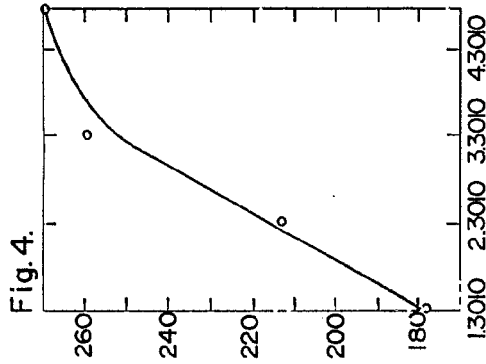
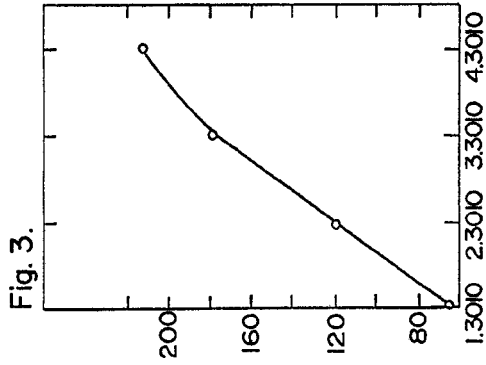


ig. 1.



2

Alberto de Siza
Por Poder



aw

Fig. 3.

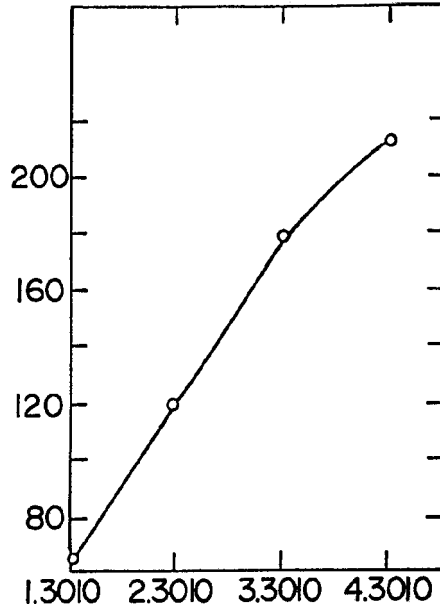
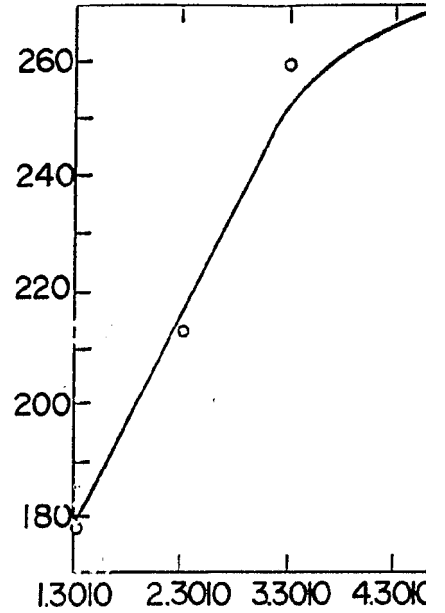


Fig. 4.



Fig

Fig. 6.

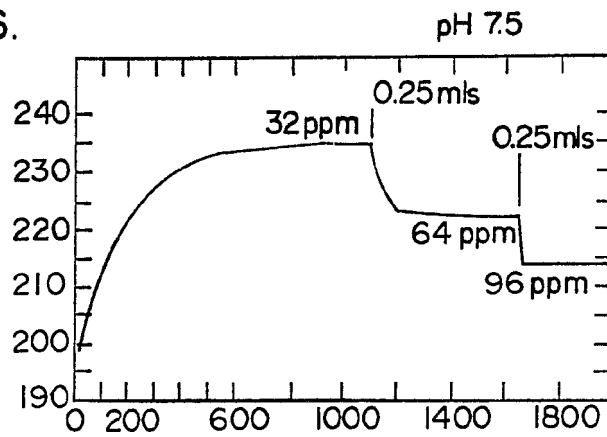


Fig. 5.

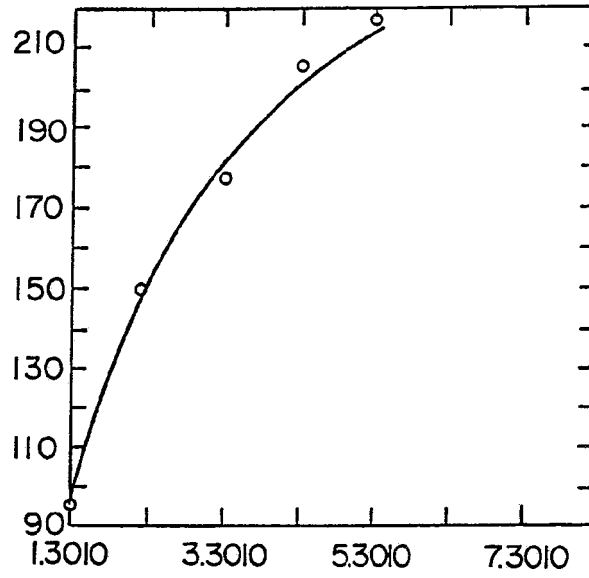
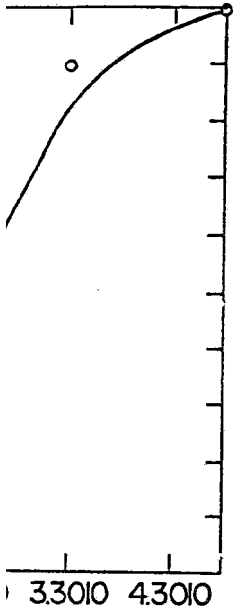
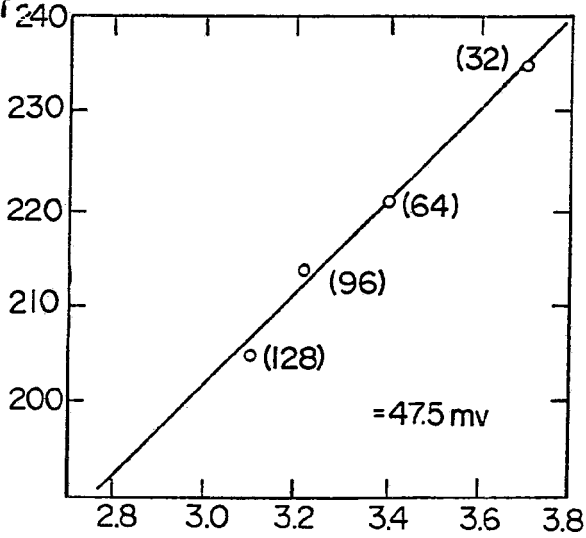


Fig. 7



Approved for release
[Signature]