

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 1998.06.09	(73) Titular(es): NALCO CHEMICAL COMPANY ONE NALCO CENTER NAPERVILLE, IL 60563-1198 US
(30) Prioridade(s): 1997.06.11 US 873046 1997.06.17 US 877452 1998.05.28 US 87466	(72) Inventor(es): JOHN E. HOOTS KEVIN J. MOEGGENBORG KAREN R. TUBERGEN MICHAEL J. FEHR JOSEPH C. ALFANO US US US US US
(43) Data de publicação do pedido: 2005.01.12	(74) Mandatário: ÁLVARO ALBANO DUARTE CATANA AVENIDA MARQUÊS DE TOMAR, Nº 44, 6º 1069-229 LISBOA PT
(45) Data e BPI da concessão: 2013.03.27 078/2013	

(54) Epígrafe: **MONITORIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE UM PRODUTO DE TRATAMENTO QUÍMICO NUMA AMOSTRA DE SUSPENSÃO OU DE PÓ UTILIZANDO UM FLUORÓMETRO**

(57) Resumo:

A FLUORESCÊNCIA DE UMA CÉLULA DE AMOSTRA 20, 120, RESULTANTE DE UMA EXCITAÇÃO POR UM LASER DE DÍODO 12 OU UM FONTE DE EXCITAÇÃO LED, 112 É CONVERTIDA EM IMAGEM, OPCIONALMENTE COM UMA LENTE, 14, 114, SOBRE UM DETECTOR DE FOTO DÍODO DE SILÍCIO 16, 116. UM FILTRO ÓPTICO 18, 118 É COLOCADO ENTRE A CÉLULA DE AMOSTRA E O DETECTOR DE FOTODÍODO PARA REJEITAR A LUZ DISPERSA PROVENIENTE DA FONTE DE EXCITAÇÃO. A SAÍDA DOS DÍODOS É AMPLIFICADA PARA PRODUZIR UMA TENSÃO DE SAÍDA PROPORCIONAL À QUANTIDADE DE FLUORESCÊNCIA QUE A TINGE O DETECTOR DE FOTODÍODO. UMA VEZ QUE A FLUORESCÊNCIA É PROPORCIONAL À CONCENTRAÇÃO DE UM FLUORÓFORO PRESENTE NUMA CORRENTE DE AMOSTRA ATRAVÉS DA CÉLULAS DE AMOSTRA, E A CONCENTRAÇÃO DO FLUORÓFORO É AINDA PROPORCIONAL A UMA CONCENTRAÇÃO DE UM AGENTE DE TRATAMENTO QUÍMICO OU OUTRO ADITIVO PRESENTE, ENTÃO A MONITORIZAÇÃO CONTÍNUA DE UMA SAÍDA DE TENSÃO PERMITE MEDIÇÕES EM TEMPO REAL DA QUANTIDADE DE AGENTE DE TRATAMENTO QUÍMICO OU OUTRO ADITIVO PRESENTE NA CORRENTE DE AMOSTRA.

RESUMO

"MONITORIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE UM PRODUTO DE TRATAMENTO QUÍMICO NUMA AMOSTRA DE SUSPENSÃO OU DE PÓ UTILIZANDO UM FLUORÓMETRO"

A fluorescência de uma célula de amostra 20, 120, resultante de uma excitação por um laser de diodo 12 ou um fonte de excitação LED, 112 é convertida em imagem, opcionalmente com uma lente, 14, 114, sobre um detector de foto diodo de silício 16, 116. Um filtro óptico 18, 118 é colocado entre a célula de amostra e o detector de fotodiodo para rejeitar a luz dispersa proveniente da fonte de excitação. A saída dos diodos é amplificada para produzir uma tensão de saída proporcional à quantidade de fluorescência que a tingem o detector de fotodiodo. Uma vez que a fluorescência é proporcional à concentração de um fluoróforo presente numa corrente de amostra através da células de amostra, e a concentração do fluoróforo é ainda proporcional a uma concentração de um agente de tratamento químico ou outro aditivo presente, então a monitorização contínua de uma saída de tensão permite medições em tempo real da quantidade de agente de tratamento químico ou outro aditivo presente na corrente de amostra.

DESCRIÇÃO**"MONITORIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE UM PRODUTO DE TRATAMENTO QUÍMICO NUMA AMOSTRA DE SUSPENSÃO OU DE PÓ UTILIZANDO UM FLUORÓMETRO"**

A presente invenção relaciona-se com a utilização de um fluorómetro de estado sólido para monitorizar a fluorescência de uma suspensão ou de um pó.

Em geral, é conhecido o uso de lasers de díodo ou díodos emissores de luz (LED) como fontes de excitação de estado sólido para fluorescência. No entanto, a combinação de fontes de excitação com detectores de fotodíodo não é tão comum. Já em 1988 foi construído um fluorómetro de um díodo emissor de luz e um detector de fotodíodo. Ver, por exemplo, um artigo por Jones et al. intitulado "*High Precision Fluorimetry with a Light-Emitting Diode Source*", *Appl. Spectroscopy* 42, 1469 (1988). Em 1989, um laser de díodo de 670 nanómetros (daqui por diante designado "nm") foi usado como uma fonte de excitação e um fotomultiplicador (PMT), como detector. Ver Imasaka et al. "*Visible Semiconductor Laser Fluorometry*", *Anal. Chem.* 61, 2285 (1989). São conhecidos outros exemplos em que lasers semicondutores foram combinados com detectores PMT convencionais. Ver, por exemplo, Patonay et al. "*Semiconductor Lasers in Analytical Chemistry*" Actas da SPIE-A Sociedade Internacional de Engenharia Óptica 1435, 42 (1991); Higashijima et al. "*Determination of Amino Acid By Capillary Zone Electrophoresis Based on Semiconductor Laser Fluorescence Detection*", *Anal. Chem.* 64, 711 (1992); e Mank et al. "*Visible Díodo Laser Induced Fluorescence Detection in Liquid Cromatography after Derivatization of Tiols*" *Anal. Chem.* 65, 2197 (1993).

Além disso, várias publicações mais recentes lidaram com medições de fluorescência, utilizando LEDs ou lasers de

díodo como fontes de excitação e fotodíodos de silício como detectores. Ver, por exemplo, Hauser et al., "A Solid-State Instrument for Fluorescence Chemical Sensors Using a Blue Light-emitting diode of High Intensity", *Meas. Sci. Technol.* 6, 1081 (1995); Wengatz et al., "Immunoassays for Pesticide Monitoring", *Actas da SPIE-A Sociedade Internacional de Engenharia Óptica* 2388, 408 (1995); Williams et al., "Instrument to Detect Near-Infrared Fluorescence in Solid Phase Immunoassay", *Anal. Chem.* 66, 3102 (1994); e Kawazumi et al., "Laser Fluorimetry Using A Visible Semiconductor Laser and an Avalanche Photodiode for Capillary Electrophoresis", *Anal. Sci.* 11, 587 (1995).

Do acima mencionado, a maioria das poucas referências conhecidas na literatura demonstra o princípio de fluorometria utilizando fontes de excitação de estado sólido, de baixo custo. Apenas alguns dos documentos existentes, no entanto, lidam com aplicações desta instrumentação. Por exemplo, Higashijima et al. de uma maneira genérica divulgam a utilização de detectores de fluorescência por electroforese; Mank et al. de uma maneira genérica revelam a utilização de detectores de fluorescência por cromatografia líquida; e Hauser et al. referem ao uso de detectores de fluorescência para membranas sensoras de químicos. Além disso, Wengatz et al. exploram a utilização de detectores de fluorescência para monitoramento de pesticidas.

Inúmeras outras técnicas são conhecidas para a monitorização de fluorescência, por exemplo, de resíduos de óleo sobre chapas de aço (por exemplo, como ensinado por Montan et al. em "A System for Industrial Surface Monitoring Utilizing Laser-Induced Fluorescence", *Appl. Phys.* 838, 241 (1985)) e para análise de fluorescência de

moléculas biologicamente importantes em amostras de tecido turvas ou opacas (por exemplo, tal como demonstrado por Winkleman *et al.* em "*Quantitative fluorescence Analysis in Opaque suspensions Using Front Face Optics*", *Anal. Chem.* 39, 1007 (1967)). Além disso, o uso de um laser de excímero para efectuar imagem fluorescente de superfícies de papel é geralmente ensinado por Hakkanen *et al.* em "*Laser-Induced Fluorescence Imaging of Paper Surfaces*", *Appl. Spectroscopy* 47, 2122 (1993); e a utilização de um laser de díodo em geometria de fluorescência da superfície também é geralmente ensinado, por exemplo, através da Patente Alemã N° DE4300723 A1.

A patente US-A-5411889 divulga um método para regular a concentração em sistema de um agente de tratamento de água num sistema de fluido industrial que compreende: adicionar um marcador inerte a um sistema de fluido industrial, o marcador inerte sendo adicionado em proporção conhecida em relação a uma espécie alvo que é também adicionada ao sistema, em que o consumo do sistema da espécie alvo é realizado pelo agente de tratamento de água; retirar uma amostra de fluido do sistema; monitorizar a espécie alvo por meio de análise da amostra para determinar pelo menos uma característica que possa ser correlacionada a uma concentração no sistema da espécie alvo; monitorizar o marcador inerte por meio de análise da amostra para determinar a concentração do marcador no sistema; determinar o consumo do sistema da espécie alvo a partir da concentração medida no sistema da espécie alvo e marcador inerte; e regular a concentração no sistema do agente de tratamento de água no sistema de fluido com base no consumo do sistema da espécie alvo. Normalmente, a espécie alvo pode ser monitorizada por meio de análise de fluorescência da amostra para determinar pelo menos um

valor de emissão de fluorescência que possa ser correlacionado à concentração no sistema da espécie alvo. Em combinação com o marcador inerte, pode ser determinado o consumo do sistema da espécie alvo e pode ser feito um ajuste activo da concentração no sistema de um agente de tratamento de água.

Os fluorómetros actualmente em utilização para a monitorização e controlo de processos industriais são baseados em fontes de excitação de lâmpada de gás e detectores de tubo fotomultiplicador que exigem alta corrente, fontes de alimentação de alta tensão. Estas fontes de excitação e detecção não têm a fiabilidade intrínseca dos dispositivos semicondutores de estado sólido.

Existe, portanto, uma necessidade, de um fluorómetro melhorado construído como um fluorómetro totalmente de estado sólido, que inclui um sistema e método para a utilização de tal fluorómetro para monitorizar a fluorescência de sistemas aquosos industriais ou sistemas não aquosos industriais, ou de uma mistura de um sistema aquoso industrial e de um sistema não aquoso industrial, ou de uma suspensão ou de um sólido.

A presente invenção contempla a utilização de um fluorómetro de estado sólido para a monitorização da fluorescência numa amostra de uma suspensão ou um pó, o referido fluorómetro compreendendo:

- a) uma fonte de excitação de estado sólido, com a referida fonte de excitação sendo seleccionada do grupo que consiste num laser de diodo e um diodo emissor de luz;
- b) uma fonte de energia para alimentar a fonte de excitação e outros componentes do fluorómetro;
- c) um detector de fotodiodo para receber a fluorescência emitida da referida amostra e para produzir um sinal de

saída proporcional à quantidade de fluorescência recebida no detector;

d) um filtro construído e disposto entre a referida amostra e o detector para rejeitar a luz dispersa a partir da fonte de excitação;

e) um dispositivo capaz de converter o referido sinal de saída do referido detector de fotodíodo em que o referido dispositivo é seleccionado do grupo que consiste num amplificador e um integrador; e

f) opcionalmente, uma lente construída e disposta entre a referida amostra e o referido detector para converter em imagem a fluorescência emitida pela referida amostra sobre o detector.

Desse modo, a presente invenção proporciona um método para monitorizar a concentração de um produto de tratamento químico ou outro aditivo numa amostra, o método compreendendo as etapas de:

(I) utilizar um fluorómetro de estado sólido tal como aqui definido anteriormente para monitorizar a fluorescência emitida pela referida amostra, em que a referida fluorescência é monitorizada por meio da selecção de uma amostra de uma suspensão ou um pó com a referida amostra compreendendo

(i) um produto de tratamento químico ou outro aditivo; e

(ii) moléculas de marcador fluorescente;

e dirigir a luz da fonte de excitação na referida amostra de tal modo que a luz excita as moléculas do referido marcador fluorescente produzindo fluorescência, com a referida fluorescência sendo recebida pelo detector de fotodíodo, em que o ângulo entre a fonte de excitação e o detector no referido fluorómetro de estado sólido é de cerca de 77° , para detectar a fluorescência sobre a superfície da referida amostra;

(II) utilizar a fluorescência detectada na Etapa I para determinar a concentração do referido produto de tratamento químico ou outro aditivo presente sobre a superfície da referida amostra.

Um outro aspecto da presente invenção é quando uma fonte de alimentação é fornecida ao referido fluorómetro de tal modo que a fonte de alimentação permite a portabilidade do fluorómetro.

Num aspecto da presente invenção, o produto de tratamento químico ou outro aditivo compreende um produto de tratamento químico ou outro aditivo não fluorescente.

Em outro aspecto da presente invenção, o produto de tratamento químico ou outro aditivo e as moléculas do marcador fluorescente compreendem um produto de tratamento químico fluorescente ou outro aditivo fluorescente ou um produto de tratamento químico com marcador fluorescente ou um outro aditivo com marcador fluorescente.

A invenção detalhada neste pedido é distinta da técnica anterior. Enquanto a técnica anterior divulga a existência de certos fluorómetros de estado sólido para medições de fluorescência, não ensina a utilização da tecnologia de acordo com o método aqui definido anteriormente para a monitorização e controlo de um produto de tratamento químico ou outro aditivo numa amostra de suspensão ou de um pó.

A Figura 1 ilustra um diagrama esquemático de uma forma de realização de um fluorómetro, usando uma fonte de excitação de laser de díodo.

A Figura 2 ilustra os dados de fluorescência para Rodamina 800 de um fluorómetro de laser de díodo da presente invenção, em comparação com os dados de fluorescência de um fluorómetro convencional (Hitachi).

A Figura 3 ilustra um gráfico da fluorescência de um fluorómetro de laser de diódo com diferentes concentrações de Rodamina 800 aquosa em função do tempo.

A Figura 4 ilustra um gráfico de um sinal de fluorescência do azul de metileno aquoso como função da concentração da solução medida utilizando um fluorómetro de laser de diódo.

A Figura 5 ilustra um diagrama esquemático da forma de realização de um fluorómetro, utilizando um diódo emissor de luz como uma fonte de excitação de luz, utilizado na presente invenção.

A Figura 6 ilustra um gráfico de fluorescência de fluoresceína de uma caldeira de teste de 4,14 MPa (600 psig) utilizando um fluorómetro à base de diódo emissor de luz da presente invenção vs. um fluorómetro convencional.

A Figura 7 ilustra um diagrama esquemático de uma forma de realização de um fluorómetro utilizado para a detecção de fluorescência de superfície de suspensões ou sólidos.

A Figura 8 ilustra um gráfico de fluorescência de amostras de suspensão de cerâmica opaca contendo diferentes concentrações de fluoresceína de sódio, utilizando um fluorómetro de diódo emissor de luz da presente invenção; em que foi utilizado um filtro de vidro Schott de 485 nm na trajectória de excitação e um filtro de vidro Schott de 515 nm foi utilizado na trajectória de emissão.

A Figura 9 ilustra um gráfico da fluorescência que utiliza azul de metileno numa amostra de resíduos sólidos/líquidos túrbidos utilizando um fluorómetro de laser de diódo de 670 nm da presente invenção.

A Figura 10 ilustra um gráfico de fluorescência de uma suspensão de pasta opaca a 2,5% contendo diferentes concentrações de azul de metileno, utilizando um

fluorómetro de laser de díodo de 670 nm da presente invenção.

A Figura 11 ilustra um gráfico que compara os dados obtidos utilizando um díodo emissor de luz azul de alto brilho Panasonic 450 nm e fluoresceína numa suspensão de alumina cerâmica. Os resultados de dois ensaios diferentes são mostrados, com a diferença entre os dois sendo a escolha de filtro de emissão de vidro Schott.

Por todo este pedido os termos seguintes são utilizados para descrever certas gamas de comprimentos de onda de luz (com o intervalo de comprimento de onda, expresso em nanómetros "nm" ou metros "m"):

Raio-X	0,1 nm a 10 nm
Ultravioleta	10 nm a 400 nm
Visível	400 nm a 70 nm
Infravermelho	7×10^{-7} m a 0,05 m

A presente invenção proporciona um fluorómetro melhorado e método de detecção de fluorescência de sistemas industriais aquosos ou industriais sistemas não aquosos, ou de uma mistura de um sistema industrial aquoso e de um sistema industrial não aquoso, ou de uma suspensão ou de um sólido. A quantidade de fluorescência detectada é útil na monitorização da concentração de agentes químicos de tratamento ou de outros aditivos em sistemas industriais aquosos, sistemas industriais não-aquosos, uma mistura de um sistema industrial aquoso e de um sistema não aquoso, industrial, em suspensões e em sólidos.

Para este fim, é proporcionado um fluorómetro com uma fonte de excitação de estado sólido para dirigir a luz numa direcção especificada. É proporcionada uma amostra com uma concentração de moléculas de marcador

fluorescente, em que a luz proveniente da fonte de excitação é dirigida para a amostra de tal modo que a luz excita as referidas moléculas de marcador fluorescente na amostra e produz fluorescência. Um detector recebe a fluorescência proveniente da excitação da amostra e produz um sinal de saída proporcional à quantidade de fluorescência recebida no detector, em que a quantidade de fluorescência é ainda proporcional à concentração das moléculas de marcador fluorescente na amostra e em que a referida quantidade de moléculas de marcador fluorescente presente é ainda proporcional à quantidade do referido produto de tratamento químico não-fluorescente ou outro aditivo na referida amostra. Devido ao facto da concentração da molécula de marcador fluorescente ser proporcional aos tratamentos químicos não-fluorescentes ou outros aditivos, a concentração do produto de tratamento não-fluorescente ou outro aditivo químico pode ser monitorada.

Este fluorómetro também funciona para sistemas em que moléculas de tratamento fluorescentes estão presentes como parte de um produto de tratamento químico fluorescente ou outro aditivo fluorescente ou de um produto de tratamento químico com marcador fluorescente ou outro aditivo com marcador fluorescente.

Opcionalmente, uma lente pode ser proporcionada entre a amostra e o detector para converter em imagem a fluorescência excitada da amostra para o detector.

Uma fonte de alimentação é necessária para alimentar a fonte de excitação e outros componentes do fluorómetro. Uma fonte de alimentação CC (corrente contínua) a partir de um transformador de CA-CC é capaz de fornecer a energia necessária. Num outro aspecto da presente invenção, uma fonte de alimentação (por exemplo, uma bateria) é

proporcionada para o fluorómetro de tal modo que a fonte de alimentação permite a portabilidade do fluorómetro.

A fonte de excitação pode ser um laser de diodo, incluindo laser de diodo infravermelho visível e próximo, ou pode um LED ou uma outra fonte de estado sólido. Os LEDs são dispositivos de estado sólido que são conhecidos por produzir luz visível e infravermelha (~420 a 1000 nm). Certos LEDs, descritos no texto a seguir, são capazes de produzir luz ultravioleta e infravermelha a partir de cerca de 365 nm a cerca de 425 nm.

As propriedades desejáveis desses LEDs incluem baixo consumo de energia, vida útil extremamente longa (20.000 horas), baixa dissipação de calor, comprimentos de onda de emissão relativamente discretos, e tamanho compacto. Estes dispositivos são capazes de operar em métodos contínuos (CC) ou pulsados, que podem afectar tanto o tempo de vida como a potência de saída dos dispositivos.

Há muitos tipos de LEDs que são conhecidos na técnica. O fabrico dos dispositivos envolve dopagem selectiva de semicondutores inorgânicos para produzir materiais com as propriedades espectrais desejadas. Por exemplo, LEDs com base em GaN (nitreto de gálio) podem ser formados para operar entre 420 nm e 650 nm, se o GaN for selectivamente dopado com Al (alumínio) ou In (índio). Além disso, os LEDs com base em GaP (fosforeto de gálio) operam na região verde (530-565 nm) e os dispositivos com base em GaAlAs (arsenieto de gálio e alumínio) operam na região vermelha (620 nm). O ponto importante do fabrico destes dispositivos é que um ou dois substratos de base podem ser adaptados com dopantes vestigiais para proporcionar luz em toda a região do visível e do infravermelho.

Para além desses LEDs anteriormente descritos, estão disponíveis unidades LED laboratoriais com base em

polímeros orgânicos que podem ser utilizados como fontes de luz na região do visível e do infravermelho.

Um LED, fabricado pela Nichia Chemical Industries, Ltd., 491 Oka, Kaminaka-Cho, Anan-Shi, TOKUSHIMA 774-8601, Japão (telefone +81-884-22-2311, telefax +81-884-21-0148) usa unicamente GaN não dopado. Este dispositivo opera na região ultravioleta do seguinte modo: uma corrente directa de cerca de 10 miliamperes (daqui por diante designada "mA"), o comprimento de onda de pico para este LED é de cerca de 370 nm de acordo com a folha de especificações do "High Power Can Type LED" fornecida pela Hitachi .

A uma corrente directa de cerca de 20 mA, o comprimento de onda da luz proveniente deste LED é emitida a numa largura de banda de cerca de 365 nm a cerca de 425 nm, com o ponto central desta largura de banda de cerca de 390 nm, de acordo com a referência de Sato *et al.* "*Properties of Full-Color Fluorescent Display Devices Excited by a UV Light-Emitting Diode*", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37 pp. L129-L131 (1998). Este dispositivo proporciona uma fonte de luz de estado sólido económica, não disponível anteriormente como uma fonte de excitação para instrumentação de fluorescência. Além disso, as propriedades espectrais deste dispositivo são tais que a característica de emissão não se prolonga em relação à região superior de comprimentos de onda. Este aspecto torna-o particularmente atraente como uma fonte de luz num instrumento de fluorescência em estado sólido, uma vez que requisitos de filtragem espectral tornam-se menos rigorosos.

Uma outra fonte de luz ultravioleta proveniente de um LED pode ser obtida através da operação de um LED de uma forma não convencional. Constatou-se que os LEDs azuis que operam a correntes contínuas mais elevadas do que o

especificado emitem uma porção da sua saída óptica na região do ultravioleta e infravermelho inferior do espectro, isto é, na gama desde cerca de 370 nm a cerca de 410 nm. Por exemplo, T. H. Araki e Misawa ("*Light-Emitting Diode Bases Nanosecond Ultraviolet Light Sources for fluorescence Lifetime Measurements*", *Rev. Sci. Instrum.* 66,5469 (1995)) demonstraram que um LED nominal de 450 nm de nitreto de índio gálio/nitreto de alumínio e gálio (InGaN/AlGaN) operando a correntes superiores a 50 mA emite um pico de 380 nm por satélite que cresce em intensidade com o aumento da corrente. Emissões por satélite de 380-390 nm foram observadas a partir de uma variedade de LEDs azuis a correntes e tensões de funcionamento maiores do que as especificadas. Este pico de satélite pode ser utilizado para excitar a fluorescência de fluoróforos absorventes UV próximo para aplicações industriais de corrente de água, tais como o ácido pireno tetrasulfônico (PTSA). O LED pode ser operado em modo contínuo ou pulsado. O modo pulsado pode ser desejável para aumentar a vida útil do diodo emissor de luz ou para permitir que seja alcançada uma saída óptica de pico mais elevado.

Lasers de diodo emissores de luz com comprimentos de onda compreendidos entre cerca de 635 nm a cerca de 1600 nm, estão disponíveis comercialmente para uso como uma fonte de excitação nos fluorímetros da presente invenção. Além disso, os lasers de diodo com comprimentos de onda curtos tal como 405 nm, foram demonstrados em condições de laboratório.

Além disso, a fonte de excitação de estado sólido pode:

a) ser pulsada, para permitir a medição dos tempos de vida da espécie química fluorescente ou fosforescente no sistema industrial aquoso ou no sistema industrial não

aquoso ou numa mistura de sistema industrial aquoso e sistema industrial não aquoso; ou

b) ser pulsada, para permitir potência de saída de pico mais elevado a uma determinada região espectral sem danificar a fonte de excitação; ou

c) ser pulsada e o circuito detector "bloqueado por fase" com a frequência da fonte de excitação para obter maior sensibilidade, ou para distinguir entre várias fontes de excitação.

Quando o díodo de laser ou um LED é utilizado como fonte de excitação, o fluorómetro pode ter um detector de fotodíodo adicional opcional para monitorizar a intensidade da fonte de excitação.

Sabe-se que é teoricamente possível medir a fluorescência, em que a fonte de excitação e a amostra e o detector estão dispostos num ângulo de cerca de 0° até cerca de 180° .

Para a medição da fluorescência na superfície externa de uma mistura pastosa ou sólida a fonte de excitação é disposta de tal modo que atinge a célula de amostra no lado da célula de amostra que está voltada para o detector. Além disso, a fonte de excitação é disposta em relação ao detector de fotodíodo de tal modo que o ângulo formado pelo desenho de uma linha a partir da fonte de excitação até a amostra e, em seguida, até o detector é de cerca de 20° até cerca de 77° . De preferência, este ângulo é de cerca de 30° a cerca de 60° , e mais preferivelmente, este ângulo é de cerca de 45° . Isto permite que a fluorescência seja detectada a partir da superfície externa de amostras turvas ou opacas, que incluem suspensões e pós, uma vez que não é necessário que a luz de excitação penetre na amostra.

Quando a fonte de excitação e um detector estão separados por um ângulo de cerca de 20° a cerca de 77° , podem ser

utilizados filtros múltiplos para suprimir a luz de excitação dispersa. A natureza polarizada da luz de laser de díodo também pode ser aproveitada para rejeitar luz de excitação dispersa usando polarização cruzada no caminho de detecção. Além disso, a luz do LED pode ser polarizada por meio de um filtro de polarização e a fluorescência de polarização cruzada detectada o que minimiza a detecção de luz difusa.

É também possível ter várias fontes de excitação e detectores empilhados para medir um número correspondente de analitos múltiplos no fluxo de amostra.

O filtro utilizado neste fluorómetro é conhecido na técnica de espectroscopia óptica.

O detector de fotodíodo utilizado na presente invenção pode ser qualquer um dos conhecidos na técnica, tais como, mas não limitado a silicene, carboneto de silício, arsenieto de gálio ou fosforeto de gálio. O detector de fotodíodo preferido depende da fonte de excitação com detectores de fotodíodo de silício preferidos para as fontes de excitação que emitem luz fora da gama ultravioleta e fotodíodos de silício melhorados e detectores de fotodíodo de fosforeto de gálio sendo preferidos para as fontes de excitação que emitem luz na gama ultravioleta. Além disso, há regiões do espectro que são passíveis de várias classes de fotodíodos.

O dispositivo capaz de lidar com o sinal de saída do detector de fotodíodo é seleccionado do grupo que consiste num amplificador e um integrador. Um amplificador actua para tratar o sinal de saída através da conversão da fotocorrente de saída para uma tensão amplificada correspondente. A magnitude de amplificação é controlada pelo uso de resistências de realimentação com o amplificador. Um integrador actua para tratar o sinal de

saída por adição directa da fotocorrente de saída. A magnitude do valor integrado é controlada pela adição de vários períodos de tempo de tal modo que são obtidos níveis de contagem adequados. Amplificadores e integradores adequados para utilização na presente invenção são bem conhecidos na técnica e estão disponíveis comercialmente.

A lente que pode ser utilizada neste fluorómetro é também conhecida na técnica de espectroscopia óptica.

O fluorómetro da presente invenção é construído para ser utilizado em suspensão ou amostras sólidas dispondo a fonte de excitação, amostra, e detector descrito anteriormente de cerca de um ângulo de 20° a cerca de 77° . Tanto a amostragem líquida como sólida pode ser feita em ou fora de linha.

Com esta invenção a concentração de um produto de tratamento químico não-fluorescente ou outro aditivo num sistema industrial aquoso ou num sistema industrial não aquoso ou uma mistura de um sistema industrial aquoso e de um sistema industrial não aquoso, ou uma suspensão ou um pó, pode ser medida e controlada quando é alimentada em proporção conhecida a um agente marcador fluorescente que pode ser directamente medido e controlado pelo fluorómetro. É também possível utilizar o fluorómetro desta invenção para medir e controlar a concentração de um produto de tratamento químico fluorescente ou marcado por fluorescência ou outro aditivo do mesmo modo. Além disso, é possível, e preferido, que a monitorização da fluorescência seja realizada em tempo real, quer com realimentação ou controle antecipado da dose de produto químico de tratamento ou outro aditivo para o sistema a ser tratado.

Para os fins desta invenção, as moléculas marcadoras fluorescentes, incluem aquelas que são inertes e aquelas que são reactivas no sistema. Moléculas marcadoras fluorescentes são bem conhecidos na técnica, ver por exemplo, Patentes U.S. Nos. 4,783,314; 4,992,380 e 5,041,386. É necessário coincidir o comprimento de onda da emissão da fonte de excitação com o comprimento de onda de excitação fluorescente conhecido na técnica de cada molécula marcadora fluorescente, a fim de ter uma medida fluorescente viável. Por exemplo, a fonte de excitação ultravioleta de LED anteriormente descrita de Nichia é ideal para ser utilizada na medição da fluorescência do ácido pirenotetrassulfónico (PTSA), uma conhecida molécula marcadora fluorescente.

Produtos de tratamento químicos com marcador fluorescente e outros aditivos com marcador fluorescente são também bem conhecidos na técnica. Veja, por exemplo, 5,128,419; 5,171,450; 5,216,086; 5,260,386; 5,279,967 e 5,705,394. Tal como acontece com as próprias moléculas de marcadores fluorescentes, é necessário coincidir o comprimento de onda de emissão da fonte de excitação com o comprimento de onda de excitação fluorescente conhecido na técnica de cada produto de tratamento químico com marcador fluorescente ou outro aditivo com marcador fluorescente a fim de ter uma medição fluorescente viável.

Os produtos de tratamento químicos fluorescentes ou outros aditivos fluorescentes incluem, mas não estão limitados aos compostos descritos na Patente U.S. N° 5,278,074. Outros possíveis produtos de tratamento químico fluorescentes ou outros aditivos fluorescentes são contemplados como sendo qualquer material fluorescente que é tipicamente adicionado ou que poderia ser adicionado a um sistema industrial aquoso, um sistema industrial não

aquoso, uma mistura de um sistema industrial aquoso e sistema industrial não aquoso, uma suspensão e um pó para qualquer finalidade. Tal como acontece com as próprias moléculas de traçadores fluorescentes, que é necessário coincidir o comprimento de onda de emissão da fonte de excitação com o comprimento de onda de excitação fluorescente conhecido na técnica de cada produto de tratamento químico fluorescente ou outro aditivo fluorescente, a fim de ter uma medida fluorescente viável. Produtos de tratamento químico não fluorescentes incluem, mas não estão limitados a floculantes, coagulantes, inibidores de formação de incrustação, inibidores de corrosão, biocidas, agentes tensioactivos e produtos antiespumantes. Estes produtos são bem conhecidos na técnica. Outros aditivos possíveis são contemplados como sendo qualquer material que é tipicamente adicionado a um sistema industrial aquoso, um sistema industrial não aquoso, uma mistura de um sistema industrial aquoso e industrial não aquoso, uma suspensão e um pó para qualquer finalidade. Por exemplo, inúmeros diferentes aditivos de processo são utilizadas na produção de materiais cerâmicos. Ligantes, plastificantes, dispersantes, auxiliares de prensagem (lubrificantes), e antiespumantes estão entre os aditivos orgânicos utilizados em aplicações cerâmicas. Além disso, pequenas quantidades (<10%) de aditivos inorgânicos ou dopantes podem ser adicionados para melhorar as propriedades de sinterização, mecânicas ou eléctricas do material de cerâmica.

Sistemas industriais aquosos, nos quais esta invenção poderia ser utilizada incluem, mas não estão limitados a: torres de arrefecimento, caldeiras, permutadores de calor, sistemas abertos de resfriamento com recirculação de água, desaeradores, sistemas fechados de aquecimento com

recirculação, sistemas de resfriamento/aquecimento de circuito fechado, radiadores, sistemas de resfriamento aberto de uma passagem, e as correntes do processo de papel e pasta de celulose.

Os sistemas industriais não aquosos, nos quais a presente invenção poderia ser utilizada incluem, mas não estão limitados a: fluxos de processo de campo de petróleo, fluidos de trabalho com metais, tintas à base de óleo, correntes de processo de refinaria de hidrocarbonetos, correntes de processo de destilação em coluna, gasolina, querosene e outros produtos à base de petróleo.

As misturas de sistemas industriais aquosos e sistemas industriais não-aquosos incluem, mas não estão limitados a: tinta de látex, compostos de fita de junta, champôs, cosméticos, e produtos alimentares.

As suspensões em que esta invenção poderia ser utilizada incluem, mas não estão limitadas a: cerâmica, pasta de celulose, pigmentos, as águas residuais, lamas, lamas minerais de processamento tais como floculação de carvão e lamas de tratamento de alumina, gesso para o fabrico de painéis de parede, cimento e betão. A fluorescência nas suspensões pode ser medida de diferentes maneiras. A fluorescência de suspensões turvas pode ser medida utilizando um fluorómetro desta invenção configurado para medir a fluorescência da superfície externa da suspensão. Se a suspensão for transparente ou translúcida ou tiver turvação muito baixa, a fluorescência pode ser medida utilizando o fluorómetro configurado para medir líquidos transparentes ou translúcidos. Além disso, qualquer suspensão pode ser separada num componente líquido sobrenadante e um componente sólido, pela utilização de qualquer técnica de separação adequada conhecida na técnica, tal como, mas não limitado a, filtração ou

centrifugação. Em seguida, a fluorescência do sobrenadante do líquido pode ser medida usando um fluorómetro desta invenção configurado para medir um líquido transparente ou translúcido ou um líquido de baixa turbidez.

Os pós nos quais esta invenção poderia ser utilizada incluem, mas não estão limitados a: pós cerâmicos, pós cosméticos, revestimentos em pó, pós farmacêuticos e pigmentos.

Outras características e vantagens da presente invenção são descritas, e ficarão evidentes a partir da descrição pormenorizada das formas de realização presentemente preferidas e a partir dos desenhos. Ao longo desta divulgação, o termo "fluorescência" pretende abranger tanto a fluorescência como a fosforescência. O termo "fluoróforo" refere-se a um átomo ou molécula que emite luz de um comprimento de onda específico ou um intervalo de comprimentos de onda quando radiactivamente excitado por luz de um comprimento de onda mais curto.

Com referência agora à Figura 1, uma vista esquemática de um instrumento 10 da presente invenção é geralmente ilustrado. No instrumento 10, um laser de díodo em estado sólido, incluindo um fotodíodo integrante 12 é utilizado como uma fonte de excitação para excitar as moléculas de marcadores fluorescentes, ou um produto de tratamento químico com marcador fluorescente ou um outro aditivo com marcador fluorescente ou um produto químico com marcador fluorescente ou um outro aditivo com marcador fluorescente.

A fluorescência resultante da excitação do laser de díodo 12, pode ser formada em imagem com uma lente 14 sobre um detector de fotodíodo de silício 16. Um filtro óptico 18 pode ser colocado entre uma célula de amostra 20 e o detector de fotodíodo 16 para rejeitar a luz de laser

dispersa. Uma saída do detector de fotodíodo 16 pode ser amplificada por um amplificador de precisão 22 operacional de entrada FET que é capaz de produzir um sinal de tensão de saída proporcional à quantidade de fluorescência marcante do detector de fotodíodo 16.

Uma vez que esta fluorescência é proporcional à concentração de um fluoróforo presente numa amostra aquosa ou não-aquosa ou um fluoróforo presente sobre a superfície de uma suspensão ou de um pó, é possível a monitorização contínua de uma saída de tensão, e pode ser determinada a medição em tempo real da concentração de um marcador fluorescente presente na amostra. Além disso, o sinal de tensão do detector de fotodíodo 16 pode ser comparado a valores pré-definidos. Esta comparação pode ser efectuada quer por via electrónica quer por meio de um microcomputador. Com essas comparações, o sinal de tensão pode ser utilizado para controlar um relê de bomba que seja capaz de controlar a dosagem de um produto de tratamento químico ou outro aditivo que contém um marcador fluorescente inerte ou um produto de tratamento químico fluorescente ou um outro aditivo ou um produto de tratamento químico com marcador fluorescente ou um outro aditivo com marcador fluorescente.

A Figura 2 ilustra o sinal de fluorescência do instrumento fluorómetro a laser de díodo 10, em comparação com o sinal fluorescente de um fluorómetro Hitachi convencional na medição da fluorescência de Rodamina 800. Os dois sinais são bastante congruentes.

A Figura 3 ilustra o sinal de fluorescência do instrumento fluorómetro a laser de díodo 10, como uma função do tempo, para várias concentrações de corante Rodamina 800. O limite de detecção para este corante com o instrumento 10 é medido para ser de 1,5 partes por mil milhões (ppb), que

é suficiente para que os tipos de aplicações estabelecidas acima.

Um outro exemplo de um composto fluorescente é azul de metileno. A Figura 4 ilustra o sinal de fluorescência do azul de metileno como medido pelo instrumento fluorómetro à base de laser de diódo 10, como uma função da concentração de azul de metileno. O gráfico é linear em relação à concentração, indicando desempenho eficaz do instrumento fluorómetro 10. O instrumento 10 possui sensibilidade suficiente para determinar as concentrações de azul de metileno tão baixas quanto 10 ppb. Muitos outros corantes podem também ser implementados os quais são adequados para medições de marcadores fluorescentes.

A Figura 5 é um diagrama esquemático de uma forma de realização da presente invenção em que um diódo emissor de luz 112 é utilizado como uma fonte de excitação. Ao contrário dos lasers de diódo, os díodos emissores de luz normalmente não têm fotodíodos integrais para monitorizar e estabilizar sua saída óptica. Em alguns casos, tal como mostrado na Figura 5, pode ser necessário utilizar um fotodíodo externo 113 para monitorizar uma saída do diódo emissor de luz e normalizar a intensidade de fluorescência a variações na sua saída. Este fotodíodo pode também servir como um monitor de incrustação óptico da célula de fluxo e pode ser utilizado para indicar quando a célula tem de ser limpa. Um filtro óptico 118 é posicionado entre o diódo emissor de luz 112, e uma amostra a fim de remover os componentes de que a saída óptica que são do mesmo comprimento de onda da fluorescência. Outros componentes da instrumentação são os mesmos que para a Figura 1.

A Figura 6 ilustra a utilização do fluorómetro de diódo emissor de luz mostrado na Figura 5 para monitorizar a concentração de fluoresceína numa pequena caldeira de

simulação em laboratório. O gráfico da Figura 6 mostra sinais simultâneos provenientes de um fluorómetro convencional e o fluorómetro de estado sólido equipado com um diodo emissor de luz azul de alto brilho com um pico de emissão a 450 nm. Os fluorómetros são ligados em série com a corrente de purga da caldeira. Em aproximadamente 0,5 hora no ciclo, a alimentação química contendo a fluoresceína foi desligada. Como mostrado na Figura 6, o sinal de fluorescência com o tempo, e as duas fluorómetros rastrear um ao outro. A Figura 6 ilustra que a presente invenção seria realizada adequadamente em aplicações de água de caldeira.

Uma aplicação para o fluorómetro é uma aplicação de água de resfriamento com referência a marcadores inertes/tratamento activos para sistemas de resfriamento/aquecimento de circuito fechado. O instrumento fluorómetro a laser de diodo 10 ou o fluorómetro de diodo emissor de luz mostrado na Figura 5 pode ser combinado com uma molécula de marcador fluorescente apropriada e utilizado para monitorizar e controlar a dosagem de tratamento em sistemas de circuito fechado. Como resultado, pode ser conseguido o controlo de alimentação de produtos químicos em linha, que permite um controlo restrito da quantidade de químicos no sistema à medida que água é adicionada ou removida do sistema. Além disso, também pode ser conseguida a monitorização do consumo de um produto de tratamento químico não-fluorescente ou fluorescente ou marcado por fluorescência ou outro aditivo. Uma vez que a concentração do marcador inerte produz informações sobre a quantidade de produto de tratamento químico ou outro aditivo adicionado ao sistema, o consumo do produto de tratamento químico ou outro aditivo pode ser determinado. Esta informação pode então

ser utilizada para tomar decisões de tratamento precisas e actualizadas. Além disso, a detecção de fugas podem também ser obtida. A quantidade de fuga, a partir da corrente de resfriamento para um processo, ou a partir de um processo para a corrente de resfriamento, pode ser medida, se qualquer um destes contém um fluoróforo.

Outra aplicação de água de resfriamento é para medições do factor-C. O factor-C é uma medida de incrustação definida como na equação a seguir como:

$$C = (\text{fluxo dividido pela raiz quadrada de (DP)})$$

em que C é o factor-C, Fluxo é o caudal do sistema, DP é a queda de pressão do sistema e raiz quadrada de (DP) é a raiz quadrada do valor matemático para DP.

O instrumento fluorómetro a laser de diódo 10 ou o fluorómetro de diódo emissor de luz mostrado na Figura 5 pode ser combinado com uma molécula de marcador fluorescente apropriado e utilizado para monitorizar incrustações e constricção dos tubos do permutador de calor por meio de medição de factores-C. Estas medidas consistem em determinar a queda de pressão através do tubo de permutação de calor e, em seguida, medir o caudal da corrente de água. O instrumento fluorómetro a laser de diódo 10 ou o fluorómetro de diódo emissor de luz mostrado na Figura 5 e molécula de marcador fluorescente apropriada podem então ser utilizados para determinar o caudal através da injeção do marcador fluorescente em algum ponto a montante no sistema, e utilizando o instrumento fluorómetro a laser de diódo 10 ou o fluorómetro de diódo emissor de luz mostrado na Figura 5 para monitorizar a concentração do marcador diluído a jusante do ponto de injeção.

Outra aplicação de água de resfriamento envolve marcador inerte/produtos de tratamento químico não-fluorescentes ou

outros aditivos para sistemas abertos de circulação. Quando acoplada com uma molécula de marcador inerte em sistemas abertos de resfriamento com recirculação de água, o instrumento fluorómetro a laser de diódo 10 ou o fluorómetro de diódo emissor de luz mostrado na Figura 5 podem ser utilizados para a monitorização, controlo e sistema de diagnóstico de sistemas em sistemas abertos de resfriamento com recirculação de água. O tipo de controlo, monitorização e diagnóstico pode ser semelhante aos descritos nos sistemas de resfriamento de circuito fechado/aquecimento acima mencionados. Quando utilizado para monitorizar/controlar marcador inerte (dosagem de tratamento) e activos de tratamento, o instrumento fluorómetro a laser de diódo 10 ou o fluorómetro de diódo emissor de luz mostrado na Figura 5 podem ser utilizados para monitorizar/controlar directamente o consumo do sistema de produtos de tratamento químico ou outros aditivos. Utilizando a tecnologia existente bem conhecida os especialistas na técnica, o instrumento fluorómetro 10 ou o fluorómetro de diódo emissor de luz mostrado na Figura 5 podem ser utilizados para medir a intensidade de fluorescência de uma variedade de compostos fluorescentes. Um exemplo de um fluoróforo absorvente de vermelho adequado é a Rodamina 800. Um gráfico da intensidade da sua fluorescência, tal como medida pelo instrumento fluorómetro a laser de diódo 10, e com um fluorómetro convencionalmente conhecido, é apresentado na Figura 2.

Em aplicações de caldeiras/processamento de alimentos, tanto a forma de realização do instrumento fluorómetro a laser de diódo como LED de estado sólido pode ser utilizada para várias monitorizações de diagnóstico de caldeira e aplicações de controlo, incluindo alimentação e controle químico e, estudos de transferência de caldeira,

medições de tempo de manutenção de caldeira, detecção de fuga em caldeira, e medição de ciclos de concentração de caldeira. Os ciclos de concentração de caldeira são aqui definidos como o quociente entre a concentração de um componente na purga e a concentração daquele componente na água de alimentação. $\text{Ciclos} = C_f/C_i = (\text{concentração de purga de estado estacionário})/(\text{concentração de água de alimentação})$.

Os ciclos de concentração de caldeira são um parâmetro crítico em funcionamento de caldeira. Se o valor do ciclo de concentração for demasiado elevado, os limites de solubilidade de sólidos formadoras de incrustação podem ser excedidos. Se o valor do ciclo for muito baixo, então há utilização ineficiente de água, calor e produtos químicos de tratamento. A fluorescência fornece um meio conveniente e preciso de medição de ciclos, uma vez que as moléculas fluorescentes não transitam de forma significativa para o vapor e podem ser detectadas com sensibilidade a baixas concentrações. O tempo de manutenção da caldeira é definido na Patente U.S. N° 5,041,386, coluna 3, linha 47 até à coluna 5, linha 14. Este tempo pode ser um parâmetro importante para a aplicação do agente de tratamento. Se o próprio agente de tratamento for fluorescente, ou se for alimentado em simultâneo com um agente fluorescente inerte, então o tempo de manutenção pode ser medido por fluorescência. Além disso, qualquer agente de tratamento pode ser monitorizado se fluoresce ou é alimentado com um agente fluorescente.

A fluoresceína pode ser utilizada como um aditivo para as caldeiras, o que podem ser particularmente benéficos em aplicações alimentares. Encontram-se actualmente disponíveis díodos emissores de luz azul, que tornam

possível a construção de um fluorómetro de estado sólido para fluoresceína. Lasers de diodo azul estão actualmente em desenvolvimento e, uma vez disponíveis, podem ser utilizados para aumentar em muito a sensibilidade do fluorómetro de estado sólido.

A utilização de um fluorómetro a laser de diodo ou diodo emissor de luz de estado sólido para monitorizar a água de resfriamento, caldeira, ou outros sistemas industriais de água, tem várias vantagens sobre os sistemas conhecidos que usam fluorómetros convencionais. Por exemplo, pode ser implementada uma aplicação mais ampla de marcadores através de custos de equipamentos reduzidos. O custo dos componentes utilizados para fazer o fluorómetro de estado sólido da presente invenção é significativamente mais baixo do que o custo de fluorómetros tradicionais que são baseados em lâmpadas de descarga de gás e tubos fotomultiplicadores. Além disso, o fluorómetro de estado sólido é menor que os fluorómetros actuais. De forma ideal, o fluorómetro de estado sólido da presente invenção pode ser em tamanho de bolso. Além disso, o consumo de energia do fluorómetro de estado sólido é baixo, inferior a 0,2 watts e, portanto, o fluorómetro de estado sólido pode ser alimentado por bateria. A monitorização e o diagnóstico acima mencionados podem, portanto, ser realizados por um indivíduo numa variedade de pontos de amostragem. Como resultado, consegue-se uma economia de tempo de serviço.

Uma vez que o instrumento 10 da presente invenção é de estado sólido, o instrumento 10 tem uma fiabilidade extremamente elevada. A duração operacional de lasers de diodo são normalmente entre 20.000 a 40.000 horas, que é várias vezes mais elevada do que a de lâmpadas de descarga de gás. Além disso, devido à natureza em estado sólido dos

componentes, o desenho do instrumento 10 é mais simples do que o desenho de instrumentos convencionais. Além disso, os custos de montagem de instrumento 10 são mínimos.

O limite de detecção da Rodamina 800, um fluoróforo que absorve vermelho, foi medido a 1,5 ppb com o instrumento fluorómetro a laser de diódo 10 da presente invenção como apresentado acima. Os limites de detecção para outros fluorómetros conhecidos, tais como o Fluorómetro Hitachi Research F4500, é de cerca de 5 ppb, superior aos da presente invenção. Por isso, devido à elevada sensibilidade do detector de fotodíodo para a luz vermelha, bem como a elevada eficiência óptica de utilizar lasers monocromáticos para uma fonte de excitação, o instrumento fluorómetro a laser de diódo 10 da presente invenção tem uma excelente sensibilidade.

Além disso, a pequena dimensão da fonte de luz e detector da presente invenção confere ao instrumento fluorómetro laser de diódo 10 detecção de canais múltiplos e analitos múltiplos. Uma amostra de corrente, suspensão, ou pó podem conter vários marcadores fluorescentes, e um conjunto de dois ou mais lasers de diódo de diferentes comprimentos de onda poderia monitorizar simultaneamente vários marcadores, à medida que a corrente de amostra passa através da célula de fluxo. Este tipo de detecção de canais múltiplos é mais difícil de alcançar com a tecnologia actual.

Uma forma de realização do fluorómetro em que a excitação e detecção de fluorescência ocorre a partir da superfície frontal da célula de amostra faz com que seja possível realizar medições em correntes de amostras de elevada turbacão, por exemplo, suspensões.

A Figura 7 ilustra um fluorómetro de estado sólido 200 para a detecção de fluorescência de superfície. Como

descrito anteriormente, ao arranjar a fonte de excitação, amostra e detector num ângulo de cerca de 20° até cerca de 77° , a fluorescência pode ser medida da superfície da amostra opaca ou suspensão. O ângulo da Figura 7 é de cerca de 45° . A coerência e a polarização de um feixe de laser permite que fluorometria de superfície seja realizada de forma muito mais conveniente e compacta do que é possível com fontes de excitação convencionais. A Figura 7 mostra um laser de diodo 212 com fotodiodo integrante utilizado como uma fonte de excitação. No entanto, um diodo emissor de luz focado por uma lente pode, assim, ser implementado.

Em aplicações que envolvem suspensões, tais como suspensões de cerâmica, o instrumento fluorómetro de estado sólido 200, na configuração de fluorescência de superfície pode monitorizar a concentração de moléculas de fluorescência em suspensões. As aplicações em massas cerâmicas incluem a monitorização de dosagens de tratamento; medição de tempos de mistura em recipientes de mistura em descontínuo; determinação de contaminação em descontínuo provenientes de moinhos de bolas e outros recipientes de mistura; e eficiência de transferência de moinhos de bolas para tanques de mistura.

A utilização do fluorómetro da presente invenção é preferível para realizar o método mais comum actualmente utilizado para rastrear a concentração de aditivos orgânicos em suspensões cerâmicas, que é o método de perda por combustão (LOI, do inglês *Loss on Ignition*). O método LOI é muito demorado (tipicamente 5-7 horas) e não é específico para um único aditivo. Apenas o teor de aditivo orgânico total pode ser determinado. Além disso, algumas matérias primas cerâmicas, tais como argilas, contêm espécies orgânicas como componentes naturais do material.

O método LOI não faz distinção entre este componente da matéria-prima e aditivos de processo orgânico. Como tal, o método LOI pode ser enganoso, mesmo para a quantidade total de aditivos de processo numa suspensão.

Este instrumento permite agarrar medições da amostra ou monitorização contínua em linha de um agente de tratamento que é fluorescente ou de um agente de tratamento para o qual uma concentração conhecida de uma molécula de marcador inerte fluorescente foi adicionada. Além disso, quando se utiliza o método em suspensões, bem como com a detecção de fluorescência de uma corrente de água ou corrente não-aquosa, a tensão de saída do detector pode ser comparada com os valores predefinidos, seja electronicamente seja com um microcomputador, e utilizada para alterar de dosagem do agente de tratamento.

Em aplicações de separação de sólidos/líquidos, o instrumento fluorómetro de estado sólido 200, na configuração de medição da superfície externa é capaz de monitorizar a concentração de espécies marcadoras fluorescentes em águas residuais de líquidos/sólidos e lamas e suspensões. Estas suspensões são altamente turvas e não podem ser controladas com a instrumentação actual, sem emprego de métodos de filtração laboriosos. Estas medições de fluorescentes podem permitir que uma série de aplicações sólidos/líquidos sejam executadas, incluindo controle de dosagem e optimização e monitorização de desempenho.

A Figura 8 ilustra a utilização da invenção numa forma de realização de fluorescência de superfície para monitorizar a concentração de fluoresceína numa suspensão cerâmica.

A detecção de um marcador de azul de metileno numa amostra de águas residuais turvas por fluorescência de superfície está ilustrada na Figura 9.

Em aplicações de papel e pasta de celulose, o instrumento fluorómetro de estado sólido 200 na configuração de medição fluorescente de superfície externa monitoriza concentrações de marcadores fluorescentes em bolos de matéria prima de pasta de celulose e papel e suspensões de pasta de celulose. O instrumento fluorómetro de estado sólido 200 pode ser utilizado em tais aplicações para proporcionar capacidades de monitorização on-line fáceis e económicas.

A Figura 10 ilustra a detecção de azul de metileno numa suspensão de pasta de 2,5% pela forma de realização de configuração de medição de fluorescente na superfície externa desta invenção.

Além disso, os instrumentos fluorómetro de estado sólido 10 e 200, e o fluorómetro LED mostrados na Figura 5 podem ser utilizados em aplicações que incluem o controlo de processos e a monitorização e determinação da dosagem de tratamento através da monitorização directa de polímeros marcados com fluorescência, particularmente em aplicações químicas específicas.

Deve ser entendido que os instrumentos fluorómetro de estado sólido 10 e 200 são capazes de executar qualquer função da tecnologia existente, desde que um fluoróforo adequado esteja disponível, que absorve no intervalo acessível com lasers de díodo ou díodos emissores de luz.

Uma vez que os lasers de díodo são fontes de luz orientadas, monocromáticas, quando utilizados em combinação com uma molécula marcadora adequada, podem dar limites de detecção mais baixos do que os que podem ser obtidos utilizando a tecnologia actual. Limites de detecção melhorados permitem que a utilização de concentrações mais baixas de moléculas marcadoras.

Como mencionado anteriormente, os lasers de diodo são também capazes de serem pulsados com frequências elevadas. Com detecção controlada, a operação pulsada permite fluoróforos diferentes que têm tempos de vida de fluorescência diferentes, mas espectros de absorção/emissão iguais ou semelhante, sejam resolvidos. Isso auxilia na monitorização de analitos múltiplos. Este tipo de funcionamento por impulsos também permite a detecção quantitativa de moléculas não-fluorescentes que causam alterações no tempo de vida de moléculas marcadoras fluorescentes. Além disso, a fluorescência resolvida no tempo é capaz de diferenciar fluoróforos ligados contra não ligados. Além disso, também é possível conduzir medições de fluorescência resolvidas no tempo pulsando LEDs.

A implementação de lasers, que são fontes de luz coerentes, permite-lhes, por meio da coerência, ser mais fácil e eficazmente acoplados em fibra óptica. A utilização de fibras ópticas permite que o instrumento 10 seja construído com uma sonda que pode ser convenientemente inserida directamente numa amostra, corrente de amostra suspensão de cerâmica e pó de cerâmica. Este contacto directo com a solução pode ter vantagens em termos de desempenho (menos luz difusa e melhor sinal-para-ruído) e confiabilidade (nenhuma célula de fluxo de vidro a quebrar).

Pelo facto dos lasers de diodo serem polarizados, existe o potencial de polarização de fluorescência para examinar fluoróforos ligados contra não ligados na coagulação e floculação. Isso também permite a optimização do desempenho de polímeros em separações de sólidos/líquidos.

A Figura 11 mostra os dados obtidos utilizando um diodo emissor de luz azul de alto brilho Panasonic 450 nm e um

fluoróforo adequado, a fluoresceína, numa suspensão espessa de alumina. A concentração da fluoresceína na suspensão foi variada e foram realizadas medições de fluorescência. Os resultados de dois ensaios diferentes são mostrados, com a diferença entre os dois sendo a escolha de filtro de emissão de vidro Schott. A Figura 8 mostra dados semelhantes para a detecção de fluoresceína numa suspensão feita a partir de uma alumina de elevada pureza, contendo um corante verde.

Lisboa,

REIVINDICAÇÕES

1. Método para monitorização da concentração de um produto de tratamento químico ou outro aditivo numa amostra, caracterizado por o método compreender as etapas de:
 - (I) utilizar um fluorómetro de estado sólido (10, 100, 200) que compreende
 - (a) uma fonte de excitação de estado sólido (12, 112, 22), com a referida fonte de excitação sendo seleccionada do grupo que consiste em laser de diódo e um diódo emissor de luz;
 - (b) uma fonte de alimentação para alimentar a fonte de excitação (12, 112, 212) e outros componentes do flurómetro;
 - (c) um detector de fotodíodo (16, 116, 26) para receber a fluorescência emitida pela referida amostra e para produzir um sinal de saída proporcional à quantidade de fluorescência recebida no detector;
 - (d) um filtro (18, 118, 218) construído e disposto entre a referida amostra e o detector (16, 116, 26) para rejeitar a luz dispersa proveniente da fonte de excitação (12, 112, 212);
 - (e) um dispositivo (22, 122, 222) capaz de converter o referido sinal de saída do referido detector de fotodíodo em que o referido dispositivo é seleccionado do grupo que consiste num amplificador e um integrador; e
 - (f) opcionalmente, uma lente (14, 114, 214) construída e disposta entre a referida amostra e o referido detector (16, 116, 26) para converter em imagem a fluorescência emitida pela referida amostra sobre o detector;

em que a referida fluorescência é monitorizada pela selecção de uma amostra de uma suspensão ou pó, com a referida amostra compreendendo

(i) um produto de tratamento químico ou outro aditivo, e

(ii) moléculas de marcador fluorescente;

e dirigir a luz da referida fonte de excitação (12, 112, 212) na referida amostra de tal modo que a luz excita as referidas moléculas marcadoras fluorescentes produzindo fluorescência, com a referida fluorescência sendo recebida pelo referido detector de fotodíodo (16, 116, 216) em que o ângulo entre a referida fonte de excitação, a referida amostra e o referido detector no referido fluorómetro de estado sólido é de cerca de 20° a cerca de 77°, para detectar a fluorescência sobre a superfície da referida amostra;

(II) utilizar a fluorescência detectada na Etapa I para determinar a concentração do referido produto de tratamento químico ou outro aditivo presente sobre a superfície da referida amostra.

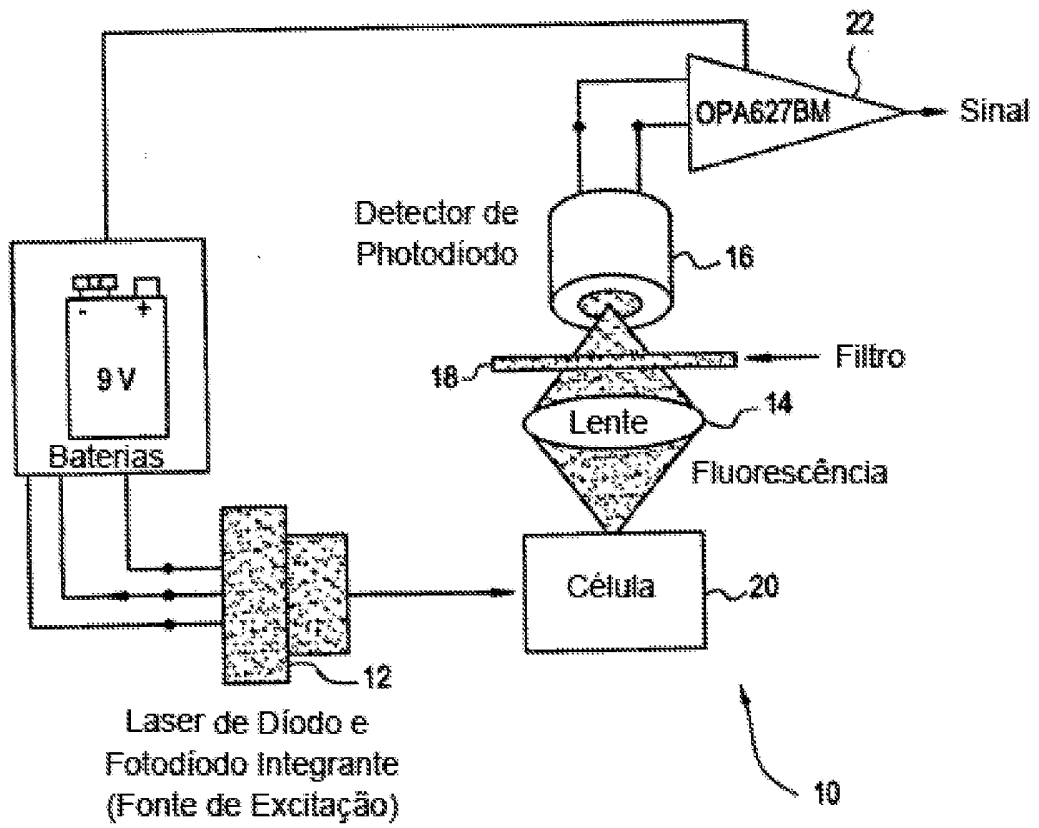
2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido produto de tratamento químico ou outro aditivo compreender um produto de tratamento químico ou outro aditivo não fluorescente.
3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido produto de tratamento químico ou outro aditivo e as referidas moléculas marcadoras fluorescentes compreenderem um produto de tratamento químico fluorescente ou outro aditivo fluorescente ou um produto de tratamento fluorescente marcado de forma fluorescente ou um outro aditivo marcado de forma fluorescente.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, caracterizado por a fonte de alimentação proporcionada ao referido fluorómetro compreender uma bateria.

Lisboa,

FIGURAS

FIG.1



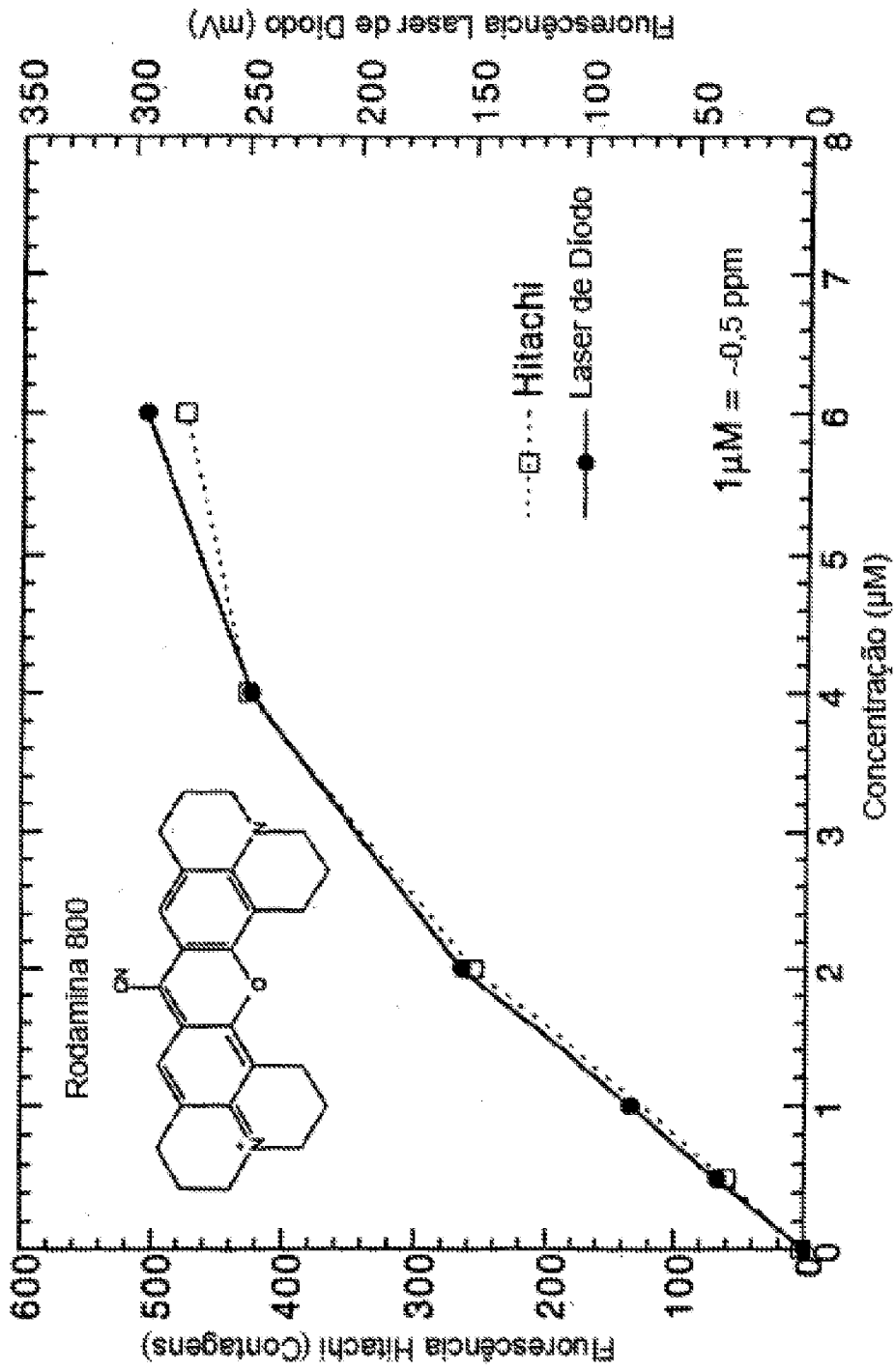


FIG. 2

Fluorômetro de Laser de Diodo: Fluorescência Rodamina 80

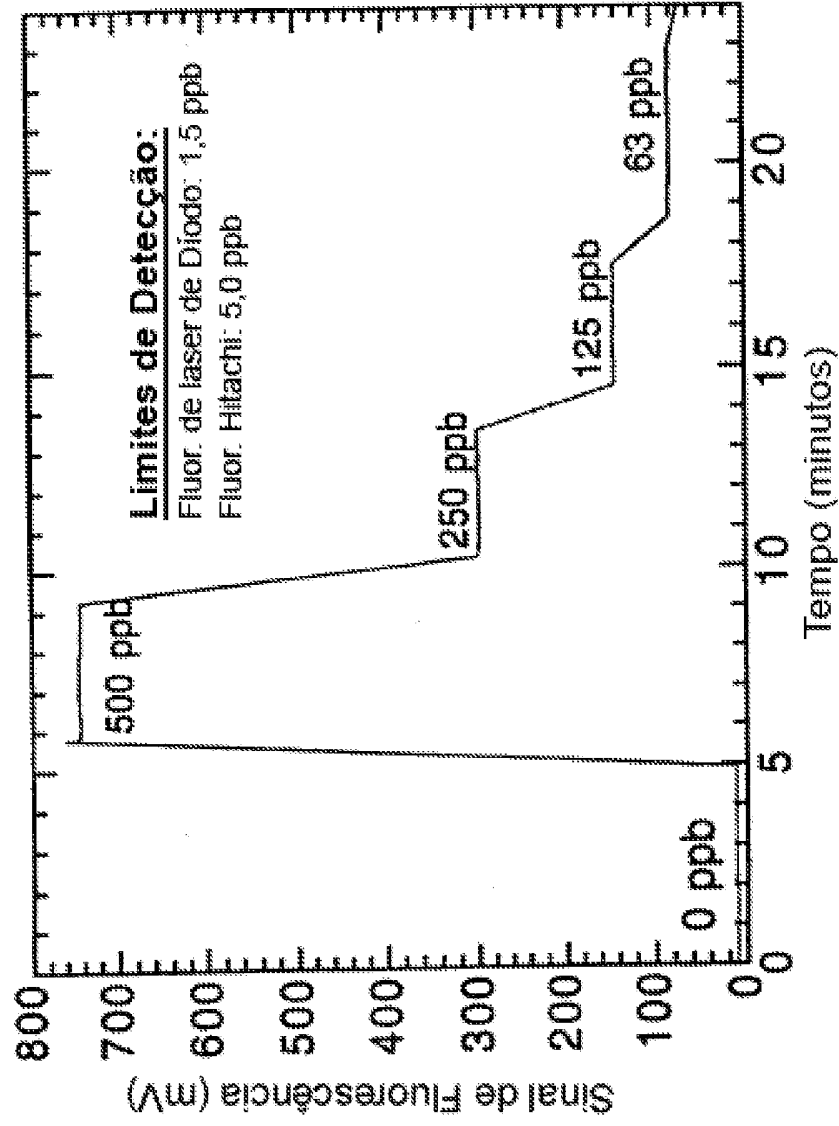


FIG. 3

Sinal de fluorescência de Azul de Metileno como uma Função da Concentração, Medida Utilizando Fluorômetro a Laser

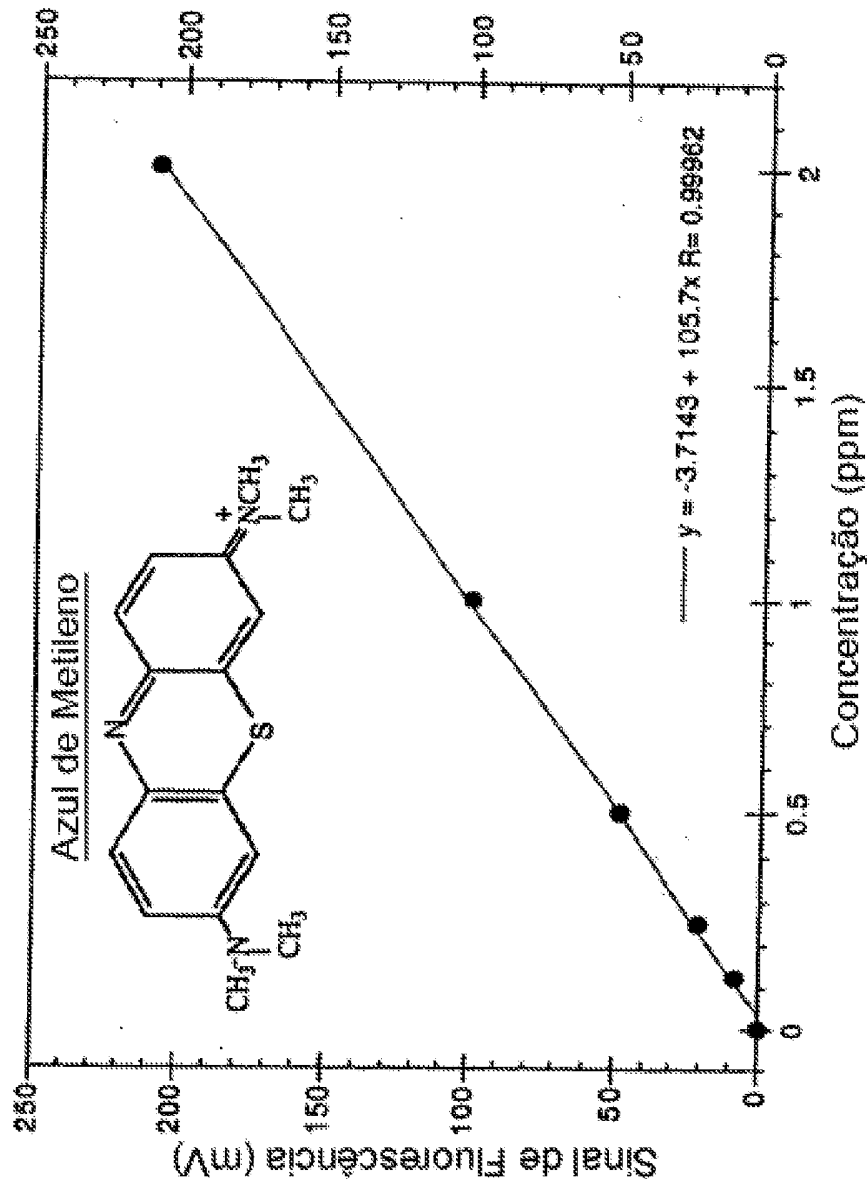
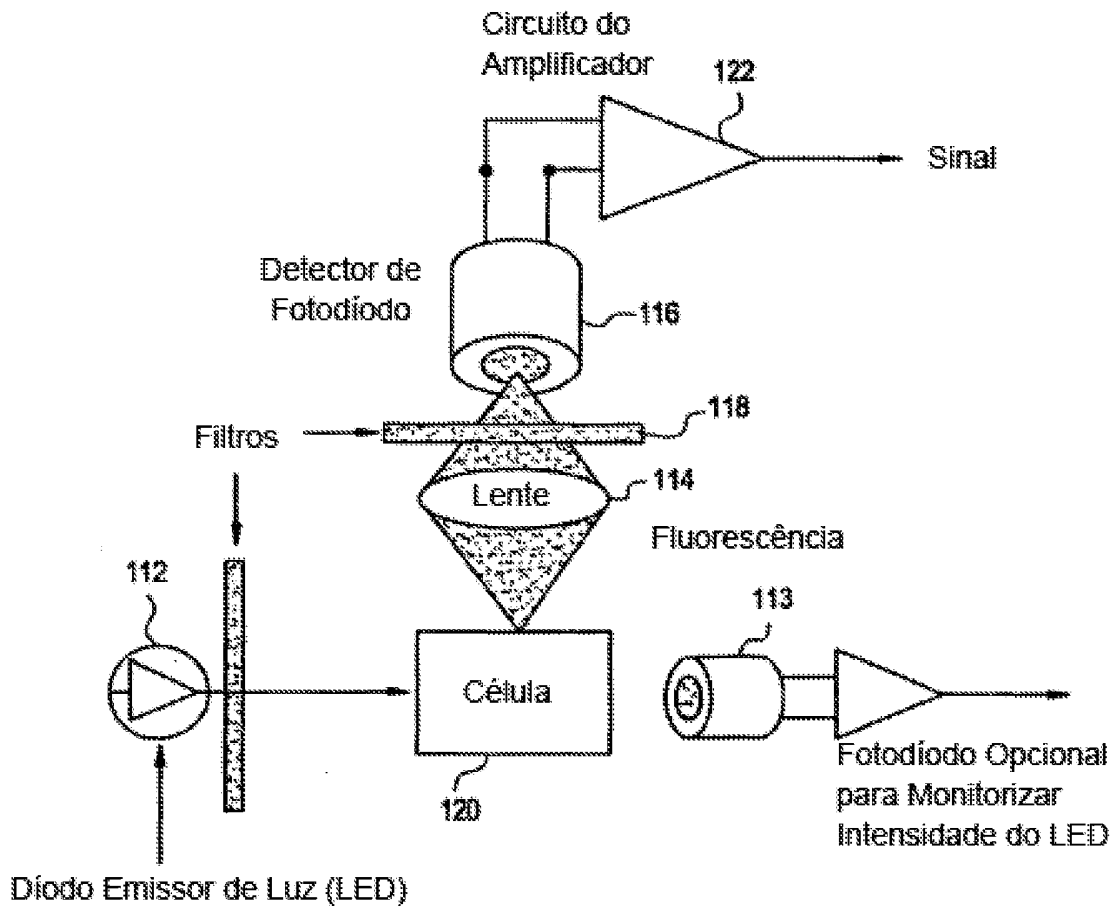


FIG. 4

FIG.5



Comparação de Medição do Tempo de Manutenção entre Fluorímetros do Estado Sólido e Convencional em caldeira de 4-14 MPa (600 psig)

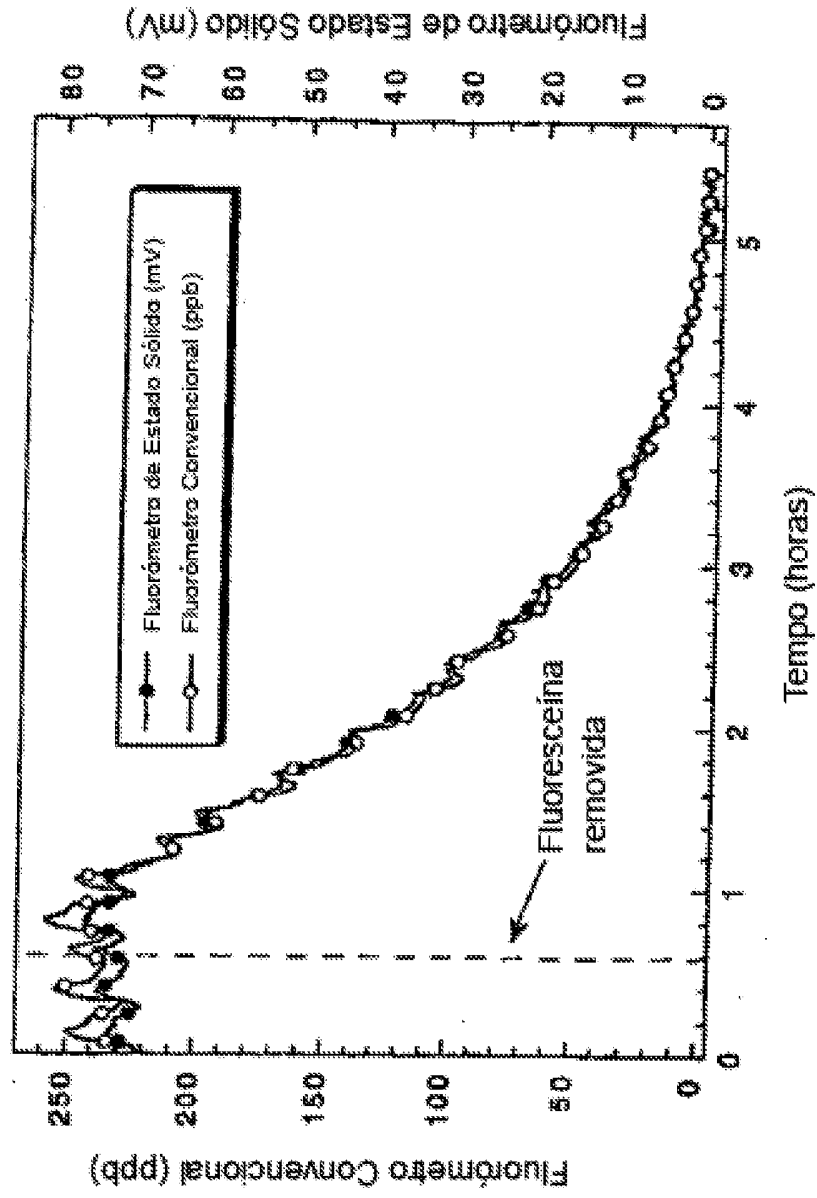
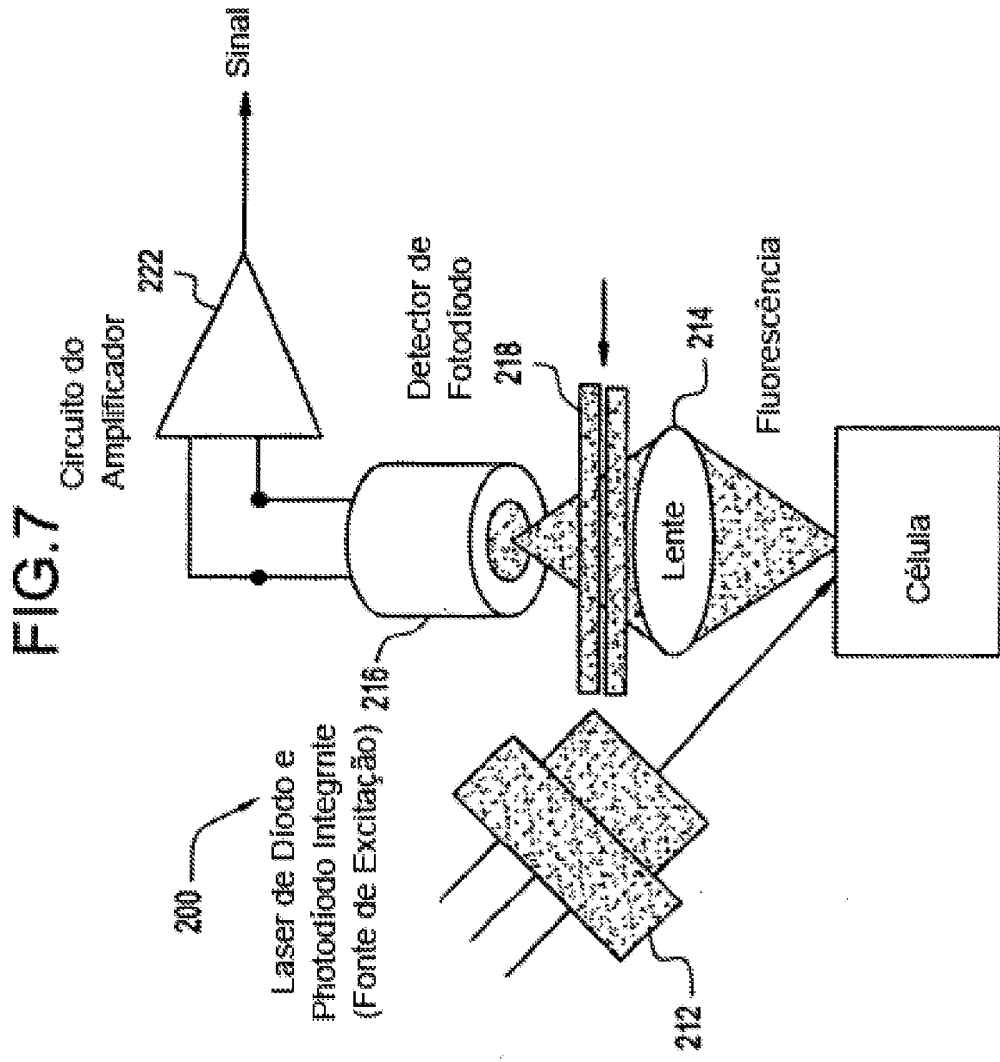


FIG. 6



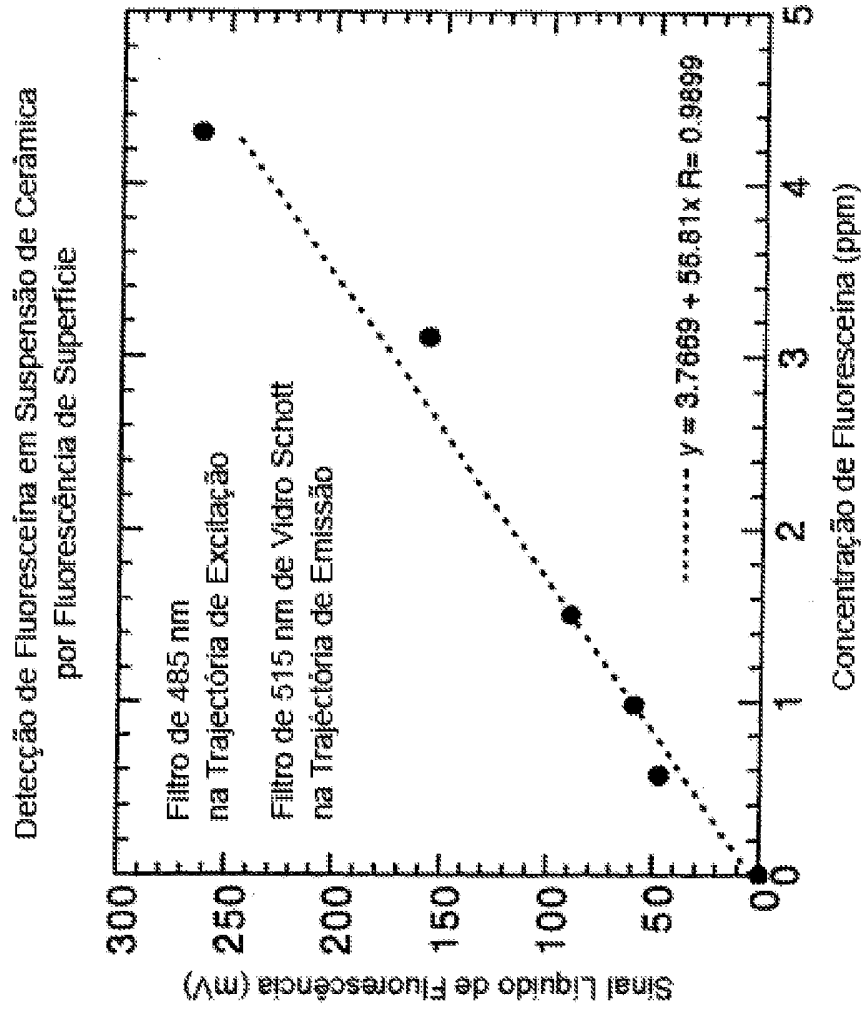


FIG. 8

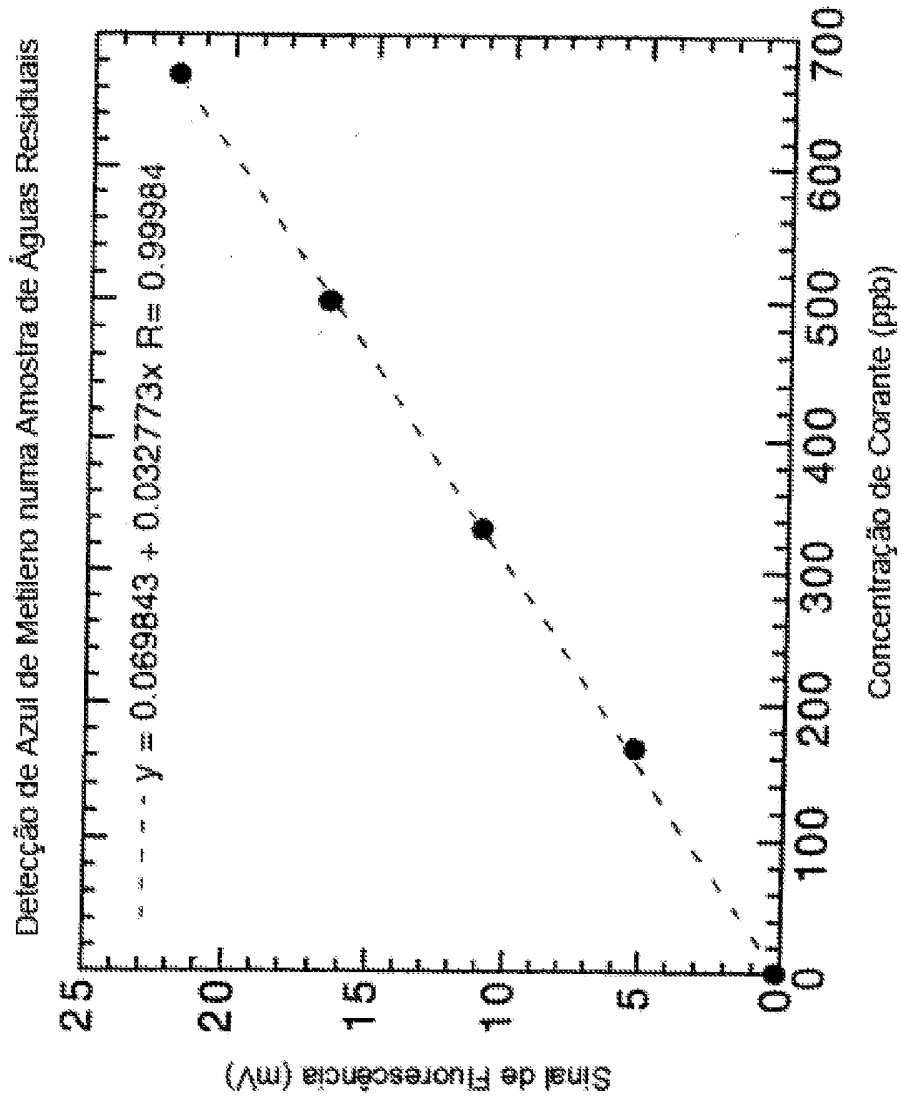


FIG. 9

Deteção de Azul de Metileno numa Suspensão de Pasta de Celulose a 2,5%

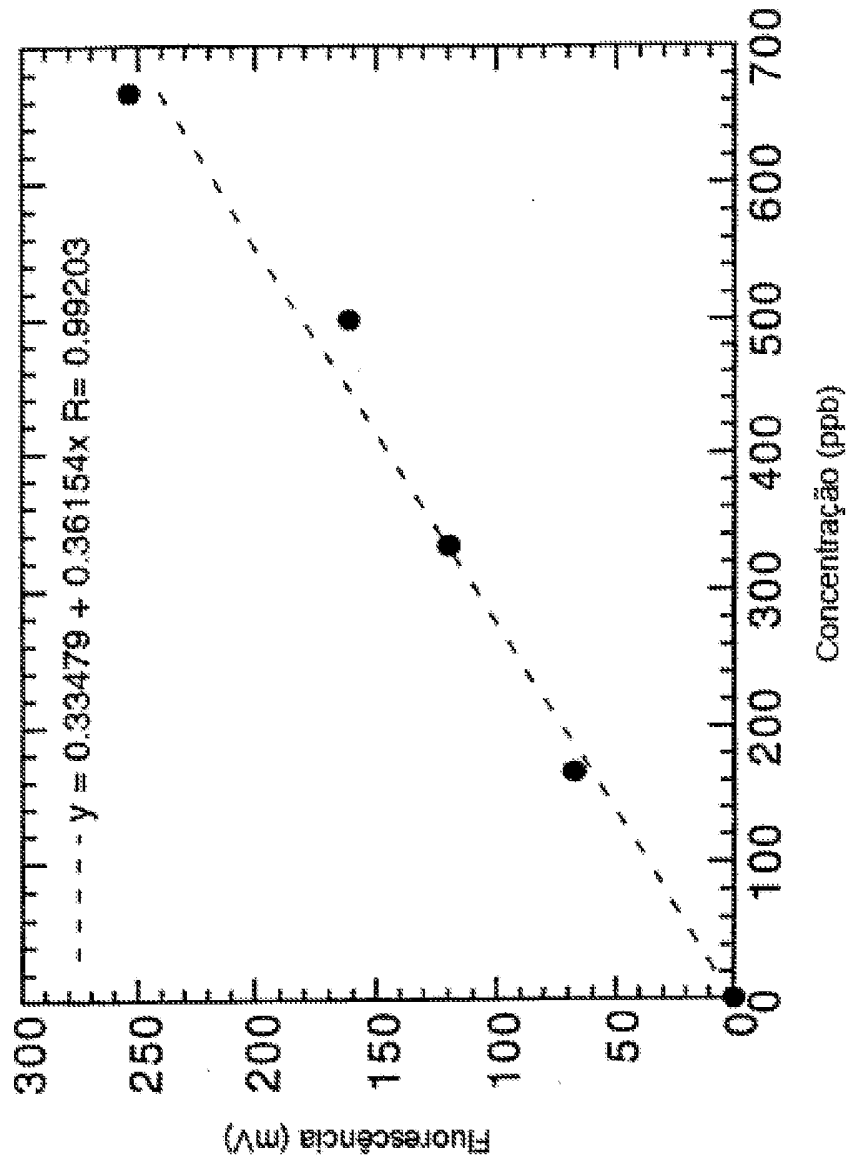


FIG.10

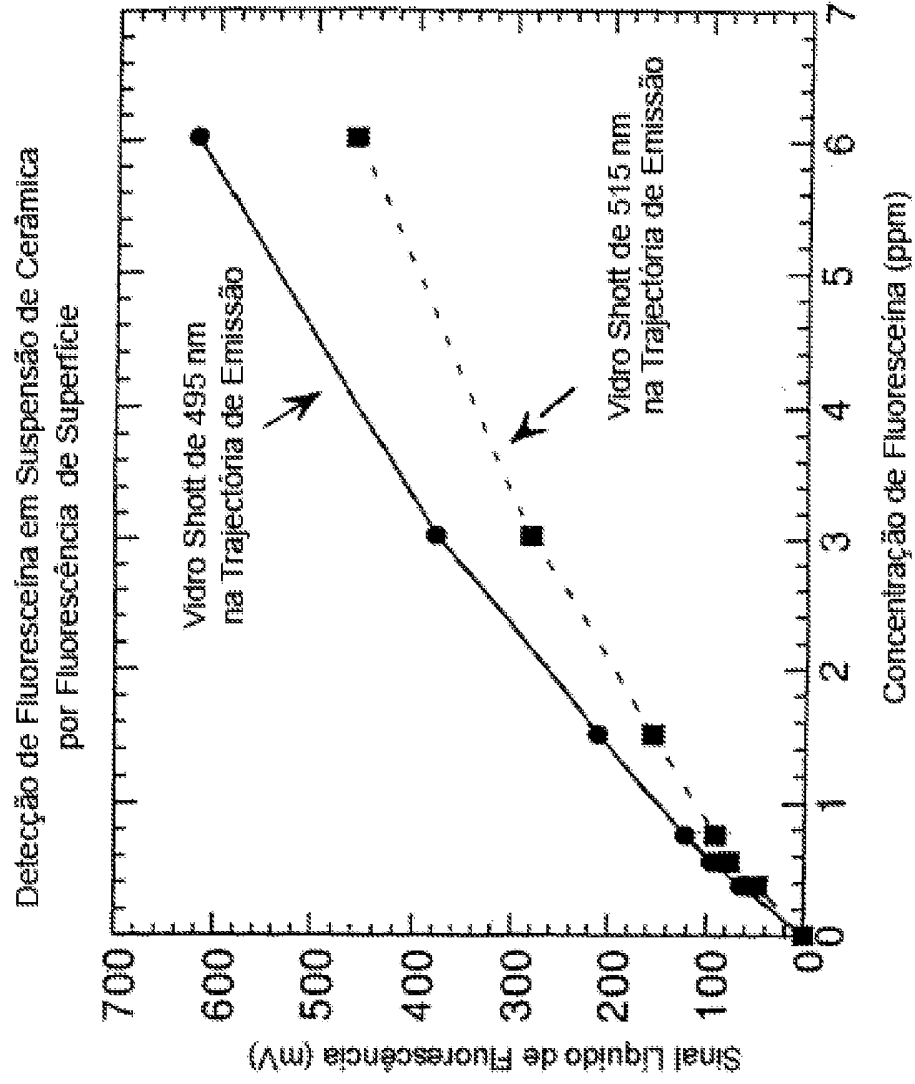


FIG.11