

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 896**

51 Int. Cl.:

G01F 23/292 (2006.01)

G01N 21/78 (2006.01)

G01N 21/11 (2006.01)

G01N 31/22 (2006.01)

G01N 21/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2014 PCT/US2014/058785**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2015 WO15051094**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2014 E 14850275 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3058347**

54 Título: **Célula de medición fotométrica**

30 Prioridad:

03.10.2013 US 201361886293 P
30.09.2014 US 201414502454

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.06.2020

73 Titular/es:

ROSEMOUNT ANALYTICAL INC. (100.0%)
2400 Barranca Parkway
Irvine, CA 92606, US

72 Inventor/es:

BUTCHER, BRADLEY, A.;
FENG, CHANG-DONG;
LOMIBAO, JEFFREY y
CIOBANU, CALIN

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 769 896 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Célula de medición fotométrica

5 Antecedentes

Los analizadores de química húmeda en línea se utilizan en una variedad de industrias para proporcionar una indicación continua de un analito en una muestra de procedimiento. Esta indicación continua puede ser proporcionada localmente por el analizador y/o remotamente a uno o más dispositivos adecuados para proporcionar control y/o monitoreo de un procedimiento químico.

Un tipo particular de analizador de química húmeda en línea es un analizador de sílice en línea. Estos dispositivos están configurados para generar una reacción en la muestra del procedimiento que permite determinar una indicación de sílice en la muestra. Dichos analizadores son útiles para determinar el contenido de sílice en el agua de la caldera, el agua de alimentación de la caldera, el agua desmineralizada y el condensado de vapor. Si bien estos analizadores son útiles en una variedad de industrias, son de uso particular en calderas de plantas de energía. En tales sistemas, la sílice puede formar depósitos de silicato que pueden dañar las turbinas y otros equipos de generación que se utilizan en el ciclo de la turbina de agua y vapor. Por consiguiente, las centrales eléctricas con turbinas de alta presión generalmente monitorizan la sílice cuidadosamente para garantizar una detección efectiva y eliminación/remediación. Un ejemplo particular de un analizador de sílice en línea se vende bajo la designación comercial de Analizador de Sílice Modelo CFA3030 de Rosemount Analytical, una compañía de Emerson Process Management.

En general, un analizador de sílice en línea empleará una reacción conocida para hacer que la sílice en la muestra de procedimiento sea fácilmente detectable. Un ejemplo de tal reacción se conoce como el procedimiento del azul de molibdeno. En el procedimiento del azul de molibdeno, el molibdato (usualmente en forma de molibdato de potasio) se usa para reaccionar con sílice en la muestra/solución del procedimiento para generar un compuesto adecuado para la detección colorimétrica. De conformidad con el procedimiento del azul de molibdeno, el contenido de sílice en el agua se mide en función del color del ácido silicomolibdico formado a través del procedimiento químico húmedo.

La patente europea EP 2 034 290 A2 se refiere a un dispositivo que tiene un dispositivo de mezcla con una bomba de alimentación para mezclar una muestra de fluido con un reactivo en una relación de mezcla definida, en el que la relación de mezcla se corrige mediante el reajuste de un caudal de la bomba de alimentación. Un analizador óptico detecta además la característica de una mezcla de la muestra de fluido y el reactivo basándose en una variable determinada medida del valor de fluidez. Una unidad de evaluación adicional controla una función del dispositivo de mezcla basándose en una señal del analizador óptico y una distribución temporal de la señal del analizador óptico. El documento de patente CN201600323U se refiere a una célula de medición fotométrica que comprende dos pares de fotodetectores para controlar una bomba peristáltica que suministra fluido a la célula de medición fotométrica.

Sumario

Se proporciona un analizador colorimétrico en línea que genera una indicación de un material en una muestra. El analizador incluye una bomba peristáltica configurada para transportar la muestra. Una célula fotométrica está operativamente acoplada a la bomba peristáltica para recibir la muestra. Una fuente de iluminación está dispuesta para dirigir la iluminación a través de la muestra en la célula fotométrica a lo largo de un eje óptico. Un fotodetector dispuesto para recibir iluminación que pasa a través de la célula fotométrica a lo largo del eje óptico y proporciona una señal indicativa de un color de la muestra. Un controlador está acoplado a la fuente de iluminación, el fotodetector y la bomba peristáltica. La célula fotométrica está inclinada con respecto a la vertical de tal manera que una superficie de líquido presente cuando la célula fotométrica se llena parcialmente refleja sustancialmente la iluminación lejos del eje óptico.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista esquemática de un analizador de sílice en línea con el que las realizaciones de la presente invención son particularmente útiles.

La Figura 2 es una vista esquemática de una célula fotométrica utilizada en analizadores en línea de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 3A es una vista esquemática de una célula fotométrica que se llena con líquido de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 3B es un gráfico que ilustra la respuesta del fotodetector a lo largo del tiempo para la célula fotométrica mostrada en la Figura 3A.

La Figura 4A es una vista esquemática de una célula fotométrica llena de líquido de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 4B es un gráfico que ilustra la respuesta del fotodetector a lo largo del tiempo para la célula fotométrica mostrada en la Figura 4A.

La Figura 5 es un diagrama de flujo de un procedimiento 300 para medir la velocidad de suministro de la bomba peristáltica en un analizador de química húmeda de acuerdo con una realización de la presente invención.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

Una variedad de analizadores colorimétricos de química húmeda emplean bombas peristálticas para transportar mezclas de muestra hacia y desde una célula de medición. Las bombas peristálticas utilizan tuberías deformables y un accionamiento que generalmente deforma las tuberías para mover la muestra. Las bombas peristálticas se utilizan en analizadores de química húmeda para suministrar solución de muestra, así como uno o más reactivos. Sin embargo, la propia tubería se desgastará con el uso y el volumen de líquido transportado por vuelta disminuirá con el envejecimiento. Con el fin de controlar el volumen de suministro, un analizador automático de química húmeda se basa actualmente en la cantidad de vueltas de un motor digital que acciona la bomba peristáltica. Durante la operación del analizador de química húmeda, es importante calibrar la velocidad de suministro de la bomba (unidad de volumen/tiempo) de modo que las disminuciones en la actividad de la bomba peristáltica, a medida que se desgasta la tubería, se puedan detectar y compensar.

La Figura 1 es una vista esquemática de un analizador de sílice en línea con el que las realizaciones de la presente invención son particularmente útiles. El analizador 100 incluye el controlador 102 que está acoplado a una fuente de aire 104, las bombas 106, 108, 110 y 112. Además, el controlador 102 también está acoplado a la fuente de iluminación 114 y al detector de iluminación 116. Usualmente, cada bomba 106, 108, 110 y 112 es una bomba peristáltica que emplea la acción peristáltica para mover su líquido respectivo. Los volúmenes de cavidad son usualmente de 5 ml para muestras y estándares (bombas 106 y 110) y de 0,2 ml para reactivos (bomba 108). Una bomba de vacío/presión (no mostrada) empuja y tira de la membrana. El vacío hace que la cámara se llene. La presión empuja el líquido fuera de la cavidad hacia la cámara de reacción 118. Se proporcionan varias válvulas de retención 120 para evitar un flujo de retroceso. Cuando se desea mezclar la muestra/reactivo/solución de referencia, el controlador 102 conecta la fuente de aire 104 para bombear una cantidad de aire en la cámara de reacción 118 para mezclar el contenido en la misma. Después de que haya transcurrido un tiempo de reacción adecuado, la muestra tratada se bombea, usando la bomba 112, a la célula de medición 122. Una vez que la muestra mezclada se proporciona dentro de la célula de medición 122, el controlador 102 conecta la fuente de iluminación 114 para dirigir la luz a través de la muestra mezclada hacia el detector 116. De acuerdo con técnicas conocidas, la iluminación detectada por el detector 116 proporciona una indicación del analito (sílice) en la muestra. El controlador 102 calcula automáticamente la absorbancia y traduce los resultados en una lectura de concentración de sílice. Una vez que se completa la medición, los enjuagues repetidos con una muestra fresca eliminan la muestra tratada de las células de medición y reacción, 122 y 118, respectivamente.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona una célula fotométrica inclinada 206, así como un procedimiento para medir el volumen de líquido suministrado a la célula desde una bomba peristáltica. Como se muestra en la Figura 2, la bomba peristáltica 200 tiene una entrada 202 que recibe una mezcla de muestra. Cuando la célula fotométrica 206 está vacía, la iluminación 208 viaja a lo largo de un eje óptico y alcanza el fotodetector 212. Sin mezcla de muestra en la célula fotométrica 206, sustancialmente toda la iluminación 208 alcanzará el detector 212.

La mezcla de muestra es transportada por la bomba peristáltica 200 a través de la salida 204 a la célula fotométrica 206. A medida que la mezcla llena lentamente la célula fotométrica 206, el ángulo de la superficie del líquido reflejará una porción sustancial de iluminación 208 desde la fuente de luz 210 lejos desde el detector 212 hasta que la célula fotométrica 206 completa se llene sustancialmente con la mezcla. En ese momento, el reflejo de la porción sustancial de iluminación 208 ya no ocurrirá, y una porción significativa de iluminación 208 alcanzará el fotodetector 212. Como se muestra en la Figura 2, la célula fotométrica 206 está dispuesta en un ángulo con respecto a la vertical de modo que la superficie 216 (mostrada en la Figura 3A) de líquido presente cuando la célula fotométrica se llena parcialmente refleja la iluminación lejos del eje óptico.

La Figura 3A ilustra la bomba peristáltica 200 que comienza a bombear líquido 214 en la célula fotométrica 206. Como se puede apreciar, la iluminación 208 de la fuente 210 impacta la superficie 216 del líquido 214 y se refleja como el haz 218. Por consiguiente, la gran mayoría de la iluminación en el haz 218 no alcanza el detector 212. La Figura 3B muestra un diagrama esquemático de la señal de respuesta del fotodetector en función del tiempo. Cuando el líquido de muestra ingresa al fondo de la célula fotométrica 206, la mayor parte de la iluminación 208 se refleja en la superficie 216 del líquido 214 debido a la inclinación de la célula fotométrica 216. Esto provoca una caída fácilmente medible en la salida de señal del detector 212. Esta caída puede ser observada en el tiempo t_1 en la Figura 3B.

La Figura 4A es una vista esquemática de la célula fotométrica que se llena sustancialmente con el líquido 214.

Como se muestra en la Figura 4A, la superficie 216 está ahora por encima del punto de entrada del haz de iluminación 208 en la célula fotométrica 206. Por consiguiente, la superficie 216 no refleja la iluminación 208 lejos del detector 212. Como resultado, una vez que la superficie 216 supera el punto de entrada de iluminación 208 en la célula fotométrica 206, el fotodetector 212 recibirá luz completa de la fuente de luz 210. Este aumento marcado en la señal del fotodetector se muestra en la Figura 4B. Por consiguiente, cuando la célula fotométrica 206 está completamente vacía, el detector 212 recibirá la luz completa de la fuente de luz 210. Sin embargo, cuando hay suficiente líquido de muestra para cubrir el fondo de la célula fotométrica 206 (mostrada en la Figura 3A), la luz se reflejará principalmente, y el fotodetector solo recibirá una pequeña cantidad de luz, causando así una caída repentina en la señal de salida del detector 212. Esta situación continúa a medida que aumenta el nivel de líquido, hasta que el nivel de líquido 216 alcanza la parte superior de la célula fotométrica 206, como se muestra en la Figura 4A. Cuando esto ocurre, se produce un aumento repentino en la señal del fotodetector, como se muestra en el tiempo t_2 en la Figura 4B.

A una velocidad constante de suministro de la bomba, R, si el controlador del analizador está rastreando o, de otro modo, monitorizando la señal del fotodetector 212 a lo largo del tiempo, t_1 se detectará cuando la señal caiga, y t_2 se detectará cuando la señal aumente nuevamente. Dado que la diferencia de volumen de líquido en la célula 206 entre las Figuras 3A y 4A es un volumen fijo, V, la velocidad de suministro de la bomba se puede calcular como:

$$R = V / (t_2 - t_1)$$

Esta velocidad de suministro de la bomba se puede utilizar para ajustar la operación del analizador y, de este modo, compensar el envejecimiento de la tubería flexible en la bomba peristáltica. Además, la velocidad calculada de suministro de la bomba R se puede comparar con una velocidad inicial de suministro de la bomba que se mide o se determina de otra manera cuando el analizador de química húmeda es nuevo, de modo que se puede caracterizar el desgaste o el deterioro de la bomba peristáltica en función del tiempo. Esto permite reparar o reemplazar la bomba según corresponda, antes de que se produzca un efecto significativo en la operación del analizador.

Aunque la realización descrita anteriormente calcula la velocidad de suministro de la bomba en función del llenado de la célula fotométrica 206, las realizaciones de la presente invención también incluyen invertir la bomba peristáltica 200 y detectar cambios en las señales indicativas del vaciado de líquido desde la célula fotométrica 206. Además, la velocidad calculada de suministro de la bomba en función del llenado de la célula fotométrica 206 puede combinarse con la velocidad calculada de suministro de la bomba en función del vaciado de la célula fotométrica 206 de cualquier manera adecuada, tal como promediando los dos valores.

La Figura 5 es un diagrama de flujo de un procedimiento 300 para medir la velocidad de suministro de la bomba peristáltica en un analizador de química húmeda de acuerdo con una realización de la presente invención. El procedimiento 300 comienza en el bloque 302 en el que se activa una bomba peristáltica del analizador de química húmeda para comenzar a llenar una célula fotométrica inclinada. A continuación, en el bloque 304, se monitoriza la salida de un detector de la célula fotométrica para determinar un tiempo en que cae la señal del fotodetector. Este tiempo se almacena como tiempo t_1 . A continuación, en el bloque 306, la bomba peristáltica continúa llenando la célula fotométrica hasta que la señal del detector se eleva nuevamente. Cuando la señal del detector se eleva nuevamente (como se muestra en la Figura 4B) se obtiene y almacena el tiempo t_2 . A continuación, en el bloque 308, un procesador del analizador de química húmeda determina la velocidad de suministro de la bomba en función de un volumen fijo conocido de la célula fotométrica y la diferencia entre los tiempos t_1 y t_2 . Esta velocidad calculada de suministro de la bomba se almacena en el bloque 310 de modo que los cambios en la flexibilidad de la tubería de la bomba peristáltica, como ocurre con la edad, se puedan determinar y compensar. La velocidad calculada de suministro de la bomba se puede utilizar para análisis posteriores. Además, la medición de la duración del llenado y el cálculo posterior de la velocidad de la bomba se pueden realizar a intervalos regulares y/o en respuesta a la entrada de un técnico, como a través de una interfaz de usuario del analizador.

REIVINDICACIONES

1. Un analizador colorimétrico en línea para proporcionar una indicación de un material en una muestra, comprendiendo el analizador:
 - 5 una bomba peristáltica (200) configurada para transportar la muestra;
 - una célula fotométrica (206) acoplada operativamente a la bomba peristáltica (200) para recibir la muestra;
 - 10 una fuente de iluminación (210) dispuesta para iluminar directamente (208) a través de la muestra en la célula fotométrica (206) a lo largo de un eje óptico;
 - un fotodetector (212) dispuesto para recibir iluminación que pasa a través de la célula fotométrica (206) a lo largo del eje óptico y proporciona una señal indicativa de un color de la muestra;
 - 15 un controlador (102) acoplado a la fuente de iluminación (210), el fotodetector (212) y la bomba peristáltica (200); y en el que el eje óptico está definido por una línea recta que conecta la fuente de iluminación (210) y el fotodetector (212);
 - en el que el eje óptico está inclinado con respecto a la vertical de modo que la iluminación (208) de la fuente de iluminación (210) se cruza con una superficie de líquido presente cuando la célula fotométrica (206) se llena parcialmente en un ángulo de incidencia diferente de 0° en la superficie de dicho líquido y se refleja lejos del eje óptico; y
 - 20 en el que el eje óptico no se cruza con dicha superficie de líquido cuando la célula fotométrica (206) está vacía o llena.

2. El analizador colorimétrico en línea según la reivindicación 1, en el que el controlador (102) está configurado para monitorizar una respuesta de fotodetector mientras la bomba peristáltica (200) llena la célula fotométrica (206) y relaciona una duración de señal de fotodetector relativamente baja con una señal de control proporcionada a la bomba peristáltica (200).

3. El analizador colorimétrico en línea según la reivindicación 2, en el que el controlador (102) calcula una velocidad de suministro de la bomba en función de la duración.

4. El analizador colorimétrico en línea según la reivindicación 3, en el que el controlador (102) está configurado para usar la velocidad de suministro de la bomba almacenada para un ciclo de análisis posterior.

5. El analizador colorimétrico en línea según la reivindicación 4, y que además comprende una cámara de reacción (118) acoplada a la bomba peristáltica (200) para proporcionar la muestra después de una reacción.

6. El analizador colorimétrico en línea según la reivindicación 1, en el que el controlador (102) está configurado para controlar la respuesta del fotodetector mientras la bomba peristáltica (200) está vaciando la célula fotométrica (206).

7. Un procedimiento de operación de un analizador colorimétrico en línea de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo el procedimiento:
 - 45 conectar una bomba peristáltica del analizador (302);
 - monitorizar una señal de fotodetector de una célula fotométrica para determinar un tiempo (t_1) cuando la señal del fotodetector cambia de un primer estado a un segundo estado (304);
 - después de detectar el segundo estado de la señal del fotodetector, monitorizar la señal del fotodetector de la célula fotométrica para determinar un tiempo (t_2) cuando la señal del fotodetector cambia del segundo estado al primer estado (306);
 - 50 determinar una duración del segundo estado con base en los tiempos medidos t_1 y t_2 ;
 - calcular una tasa de bombeo de la bomba peristáltica en función de la duración (308); y
 - usar la tasa de bombeo calculada de la bomba peristáltica en un análisis posterior;
 - en el que el segundo estado es más bajo que el primer estado.

8. El procedimiento según la reivindicación 7, y que además comprende almacenar la tasa de bombeo calculada en el analizador colorimétrico en línea (310).

9. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el procedimiento se realiza periódicamente.

- 60 10. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el procedimiento se realiza en respuesta a la entrada de un técnico.

- 65 11. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el análisis posterior proporciona una indicación del contenido de sílice en una muestra.

- 12.** El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la monitorización de la señal del fotodetector se produce mientras la bomba peristáltica (200) está llenando la célula fotométrica (206).
- 5 **13.** El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el monitoreo de la señal del fotodetector ocurre mientras la bomba peristáltica (200) está vaciando la célula fotométrica (206).

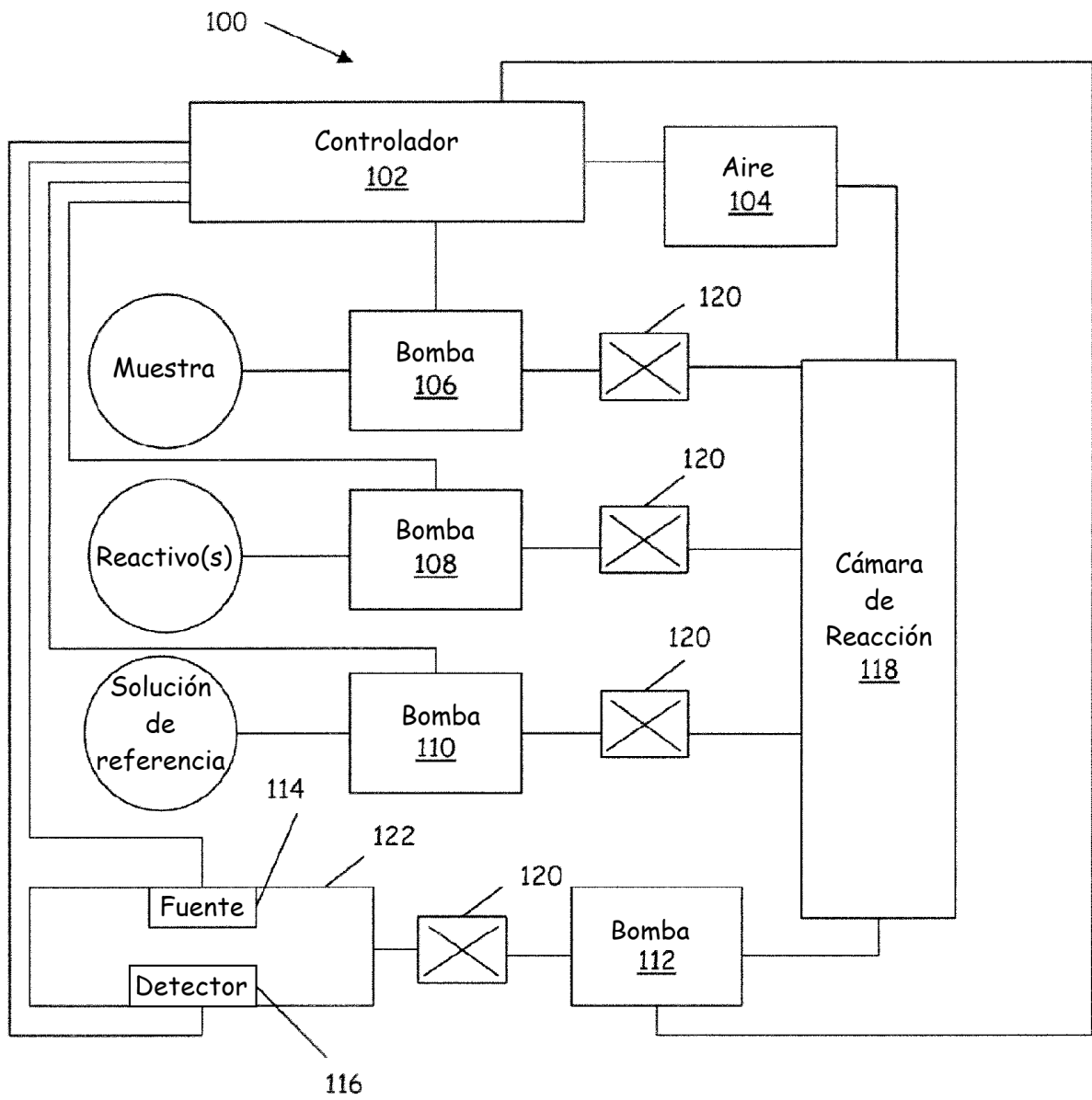


Figura 1

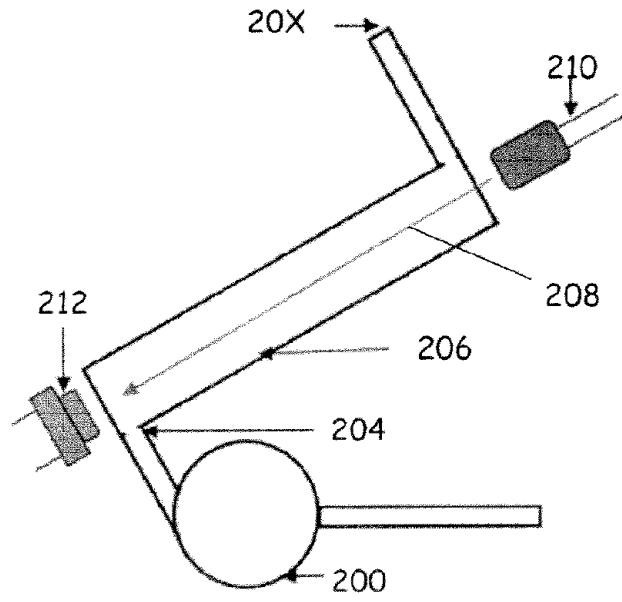


Figura 2

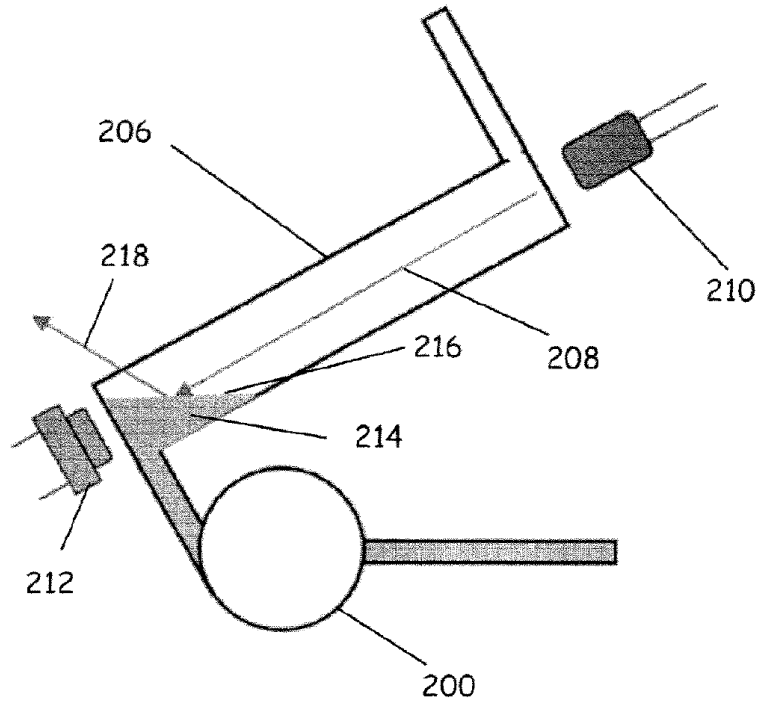


Figura 3A

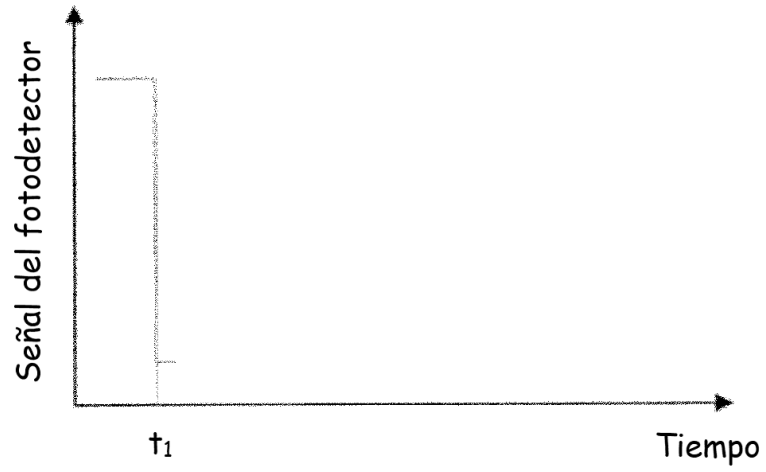


Figura 3B

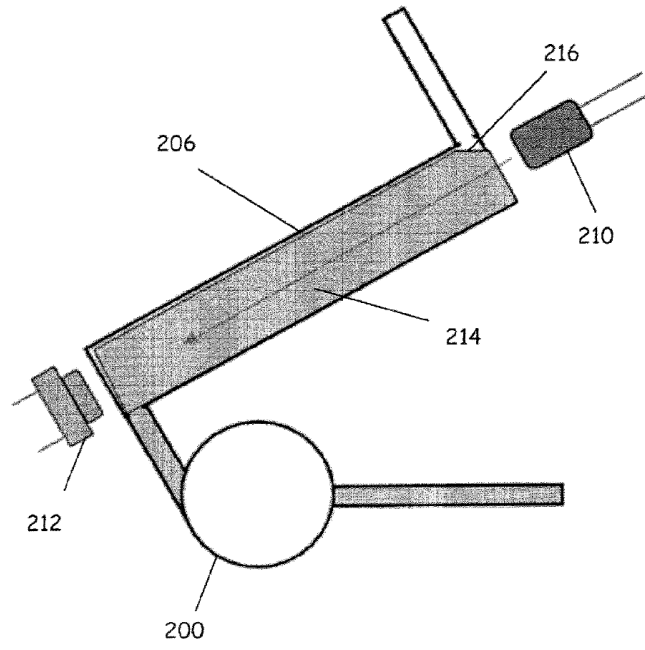


Figura 4A

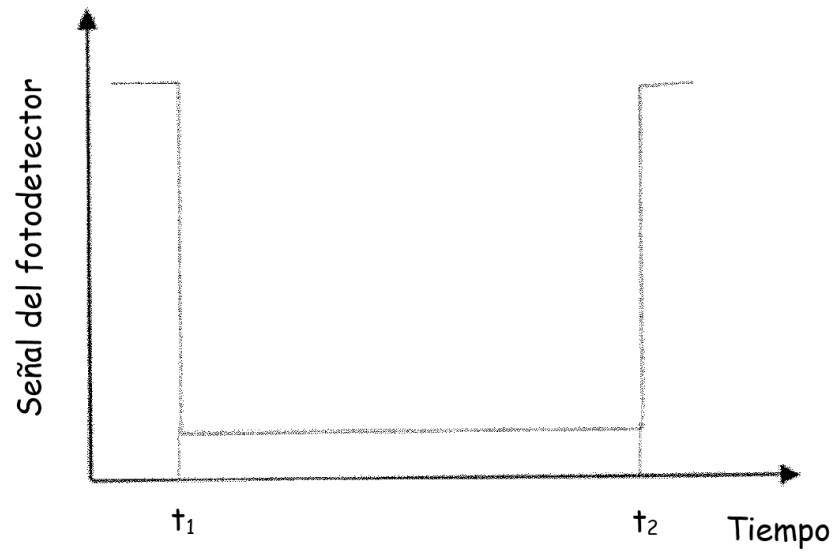


Figura 4B

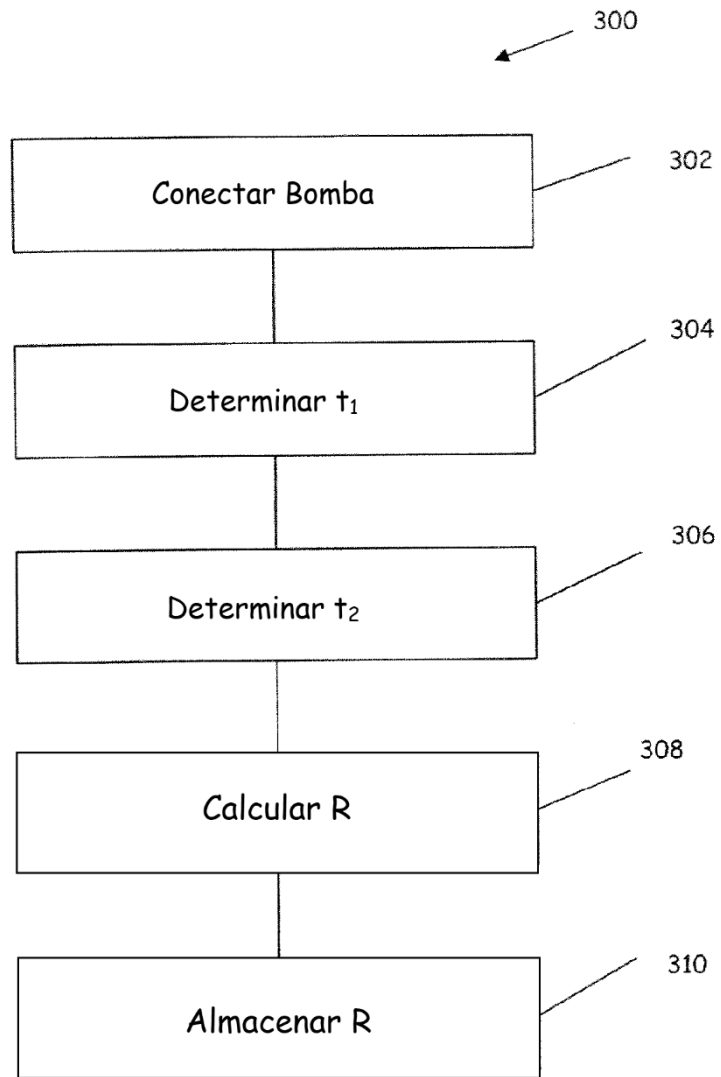


Figura 5