

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97117586

※ 申請日期： 97.5.13

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

G01N 33/00 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

用於測定水系統中水性聚合物濃度之方法

METHOD FOR THE DETERMINATION OF AQUEOUS POLYMER
CONCENTRATION IN WATER SYSTEMS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商奇異電器公司

GENERAL ELECTRIC COMPANY

代表人：(中文/英文)

麥可 M 尼伯斯

GNIBUS, MICHAEL M.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州司安納他地市河道1號

ONE RIVER ROAD SCHENECTADY, NEW YORK 12345, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 張力
ZHANG, LI
2. 肖才斌
XIAO, CAIBIN
3. 崔偉軼
CUI, WEIYI
4. 陳炳志
CHEN, BINGZHI
5. 鄭志新
ZHENG, ZHIXIN
6. 龍銀花
LONG, YINHUA

國 籍：(中文/英文)

1. 中華人民共和國 P.R.C.
2. 中華人民共和國 P.R.C.
3. 中華人民共和國 P.R.C.
4. 中華人民共和國 P.R.C.
5. 中華人民共和國 P.R.C.
6. 中華人民共和國 P.R.C.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年05月31日；11/809,345

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體而言係關於對諸如冷卻及鍋爐水系統之工業用水系統中水溶性聚合物之偵測，且更特定言之係關於使用固態膜感應器測定工業用水系統中陰離子型水溶性聚合物之濃度或可用性的方法。

【先前技術】

在諸如冷卻及鍋爐水系統之許多工業用水系統中使用水。市政或未經處理的水含有可影響熱傳遞、流體流動或導致系統設備腐蝕之雜質。舉例而言，諸如鈣、鎂、鋇及鈉之金屬陽離子通常存在於未經處理之水中。當水含有過量之此等雜質時，沈澱可以水垢或沈積物之形式形成於設備表面上。此等水垢或沈積物之存在不利地影響熱傳遞速率，及因此影響系統之效率。此外，該等水垢或沈積物之清潔或移除代價大且繁重，因為其通常需要關閉系統。因此，在為冷卻或蒸汽目的使用水之前，希望其以合適化學品處理以便抑制結垢。

已提供許多化學品以減少或抑制工業用水系統中水垢及沈積物之形成。舉例而言，已知添加陰離子型水溶性聚合物至水中。一種尤其適用之水溶性聚合物為HPS-I，但諸如AEC及APES之其他水溶性聚合物亦在使用中。然而，因為必須小心監控聚合物在水中之濃度，所以工業用水系統中水溶性聚合物之使用帶來其自身一系列問題。舉例而言，若使用過少之聚合物，則將發生結垢及沈積。與此相

反，若使用過高濃度之聚合物，則系統之成本/效能效率受到不利影響。如同以化學方式處理水系統之其他方法一樣，存在應維持之最佳濃度之處理化學品。

可獲得用於測定水系統中水溶性聚合物之濃度的若干方法。舉例而言，存在使用染料測定聚電解質之若干比色法。一實例為頒予 Ciota 等人之美國專利第 6,214,627 號。另外，存在使用硫氰酸鐵螯合作用以偵測基於聚丙烯酸之校正的 Hach 聚丙烯酸方法。通常，此等方法需要複雜的多步操作程序且難以實地執行。諸如揭示於頒予 Johnson 等人之美國專利第 5,958,778 號中之方法的其他方法與螢光或化學發光偵測技術組合使用經魯米諾(luminol)標記之聚合物以監控工業用水。又，存在依賴於形成不溶性化合物以供測定水溶性聚合物之濃度之濁度法。此方法耗時長且易產生誤差。

因此，對可容易地用於測定水系統中水溶性聚合物之濃度的簡化感應器及測試方法存在強烈需要，該方法具有高重現性、減低的對於干擾之反應及增強之穩定性。

【發明內容】

在一態樣中，本發明係關於量測水溶液中帶陰離子電荷聚合物之濃度之方法。該方法包括提供包含聚合物基質及陽離子型染料之固態薄膜感應器的步驟。將含有至少一種待測試帶陰離子電荷之聚合物之水溶液之樣品塗覆於膜感應器。塗覆樣品之後，量測膜感應器之吸光度。隨後將膜感應器之吸光度與含有已知濃度之帶陰離子電荷聚合物之

樣品之吸光度校正曲線相比較以測定樣品中帶陰離子電荷聚合物之濃度。

本發明之另一態樣係關於用於量測水溶液中帶陰離子電荷聚合物之濃度之固態膜感應器，其包含聚合物基質及陽離子型染料。陽離子型染料係選自由二甲基亞甲基藍(Dimethyl Methylene Blue)、鹼性藍17(Basic Blue 17)及新亞甲藍N(New Methylene Blue N)組成之群。

本發明及其與先前技術相比的優點在參照所附圖式閱讀以下詳細描述及隨附申請專利範圍之後將變得顯而易見。

【實施方式】

結合所附圖式參照本發明之實施例之以下描述，本發明之上述及其他特徵將變得更加顯而易見且將更好地理解本發明本身。

在圖式之全部視圖中，相應參考符號指示相應部分。

現將參照圖式在以下詳細描述中描述本發明，其中詳細描述較佳實施例以使得能夠實施本發明。雖然參照此等特定較佳實施例描述本發明，但應瞭解本發明不限於此等較佳實施例。而相反，本發明包括眾多替代形式、修改形式及等效形式，如自考慮以下詳細描述而變得顯而易見。

揭示改良之固態膜感應器組合物及偵測工業用水系統中陰離子型水溶性聚合物之方法。本文中揭示之方法尤其充分適合用於迅速及準確地測定包括(但不限於)鍋爐、冷卻塔、蒸發器、氣體洗滌器、乾燥器及除鹽單元之水系統中陰離子型聚合物腐蝕或結垢抑制劑之濃度。能夠藉由本發

明方法偵測之聚合物包括(但不限於)聚丙烯酸部分聚合物、聚磺化聚合物及順丁烯二酸酐聚合物。一些所涵蓋陰離子型聚合物之特定實例為HPS-I(來自Trevose, PA之GE Betz)、AEC及APES。

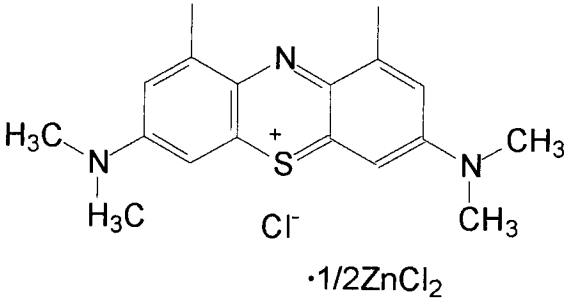
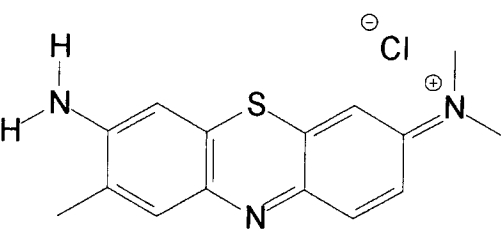
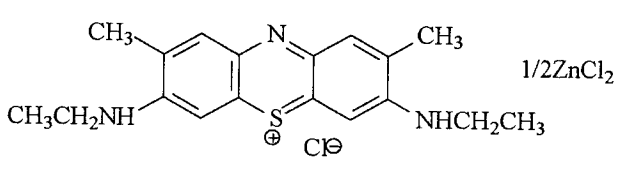
申請者已發現含有某些異染性染料之固態膜感應器係適用於比色測定水系統中陰離子型聚合物之濃度。某些染料在與溶液中之聚離子型化合物相互作用之後經歷一獨特顏色改變。當陰離子型聚合物接觸膜感應器中之異染性染料時，染料分子與聚合物上之陰離子電荷對準，使得染料分子之最大吸光度之波長偏移。此偏移可以膜感應器顏色改變形式觀察到。水溶液中陰離子型聚合物之濃度可藉由將水溶液之樣品塗覆至膜感應器及量測指定波長下膜感應器之吸光度而以比色方式測得。隨後將所量測之吸光度與具有已知濃度之所量測物質之標準物的吸光度相比較。

製造膜感應器所需要之墨水組合物包含聚合物基組合物，其通常包括異染性染料、聚合物基質或聚合物基質之組合及輔助次要添加劑，其中該膜係由組分於常用溶劑或溶劑混合物中之溶液所產生。添加劑之實例為界面活性劑及消泡劑。

異染性染料為具有啡噻嗪結構之陽離子型染料。已發現二甲基亞甲基藍、鹼性藍17及新亞甲藍N為尤其合適之異染性染料。表1說明此等染料之結構。

表 1

染料及其結構之清單

二甲基亞甲基藍	
鹼性藍17	
新亞甲藍N	

墨水組合物之基質可根據膜感應器於水樣品中之溶解度而分成兩種類型。第一種基質係不溶於水且另一者為完全可溶的基質。將染料添加至兩種類型基質中之任一者中以形成墨水組合物。

對於水溶性基質，可使用各種水溶性聚合物。水溶性樹脂包括(例如)羥基為親水性結構單元之聚乙烯醇樹脂[例如聚乙烯醇(PVA)、經乙醯乙醯基改質之聚乙烯醇、經陽離子改質之聚乙烯醇、經陰離子改質之聚乙烯醇、經矽烷醇改質脂聚乙烯醇、聚乙烯縮醛]、纖維素樹脂[甲基纖維素(MC)、乙基纖維素(EC)、羥乙基纖維素(HEC)、羧甲基纖維素(CMC)、羥丙基纖維素(HPC)、羥乙基甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素]、甲殼素、聚葡萄糖胺糖、澱粉、具有

醚鍵之樹脂[聚氧化乙烯(PEO)、聚氧化丙烯(PPO)、聚乙二醇(PEG)、聚乙烯醚(PVE)]及具有胺甲鹽基之樹脂[聚丙烯鹽胺(PAA)、聚乙烯吡咯啉酮(PVP)、聚丙烯酸鹽胍]。將水溶性聚合物溶解於水中且製備成具有用於製備膜之合適黏度之儲備溶液。

基質可包括約0.01%至約10%之界面活性劑。在一較佳實施例中，界面活性劑為TWEEN-20或TRITON X-100。舉例而言，0.05%之TWEEN-20可合意地用於本發明中。在另一實施例中，釋放組分大體上不含界面活性劑。

水溶性基質另外可包括濃度在0.1重量%至10重量%範圍內之消泡劑，典型量為少於5重量%，且合意地少於0.5重量%。合意地，消泡劑為有機聚矽氧消泡劑。在較佳實施例中，消泡劑為來自Wilton, CT之Momentive Performance Materials之Sag 638 SFG或Y-17236。

在一合適墨水基質中，使用約7 g-10 g之聚合物儲備溶液。將0.2 g-0.8 g Tween-20與0-1 g Sag 638 SFG混合且在室溫下攪拌至少兩小時。添加染料以形成0.01:10至0.06:10之染料與墨水基質之比率。

不溶性基質使用合意地選自包括(例如)乙酸纖維素、乙酸丁酸纖維素及丙酸纖維素之纖維素酯塑膠之聚合物。在一較佳實施例中，使用乙酸纖維素(M_w 超過10,000)。將聚合物溶解於溶劑或有機溶劑之組合中。一些合適溶劑之代表性實例包括環己酮、丙酮、二甲苯、甲苯、異丙醇、二(乙二醇)甲基醚、聚(乙二醇)二甲基醚、N,N-二甲基甲醯

胺(DMF)、四氫呋喃(THF)、甲基乙基酮、丙二醇單甲基醚、甲基丁基酮、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、二噁烷、丙基賽路蘇、丁基賽路蘇及其他賽路蘇。亦可使用一些溶劑混合物。

在一合適墨水基質中，將於溶劑中之乙酸纖維素(7%-15%乙酸纖維素)混合且在室溫下攪拌超過24小時。添加染料以使得染料與墨水基質之比率為0.01:10至0.06:10。

使用已知沈積方法由墨水形成感應器膜。此等沈積方法之非限制性實例包括噴墨印刷、噴塗、絲網印刷、陣列微點樣、浸漬塗佈、溶劑澆鑄、拉伸塗佈及在此項技術中已知之任何其他技術。在一實施例中，製造最終膜厚度合意地在介於約0.1微米與約200微米之間、更佳0.5微米-100微米且更佳1微米-50微米之聚合物膜。

為測定工業用水系統中可用陰離子型聚合物之濃度或量，首先必需產生所關注之每一聚合物之校正曲線。校正曲線係藉由製備含有已知量聚合物之水之各種樣品，將樣品塗覆至膜感應器及量測樣品之吸光度來產生。為達成此研究之目的，吸光度係報導為吸光度差。吸光度差為單獨膜感應器之吸光度與在將所測試水樣品塗覆於膜感應器之後膜感應器之吸光度之間的差。因此校正曲線為此吸光度差對樣品中聚合物之已知濃度之變化圖。一旦形成校正曲線，則其可用於藉由將樣品之所量測吸光度差與校正曲線相比較及自校正曲線讀出所存在聚合物之量而確定多少聚合物存在於樣品中。為使用校正曲線，用以量測吸光度之

裝置須相同或在與用以形成校正曲線之裝置相似之條件下操作。

吸光度可使用在此項技術中已知用於量測吸光度之任何合適裝置來量測。該等合適裝置包括(但不限於)比色計、分光光度計、色片轉盤及其他類型之已知顏色比較量測工具。在一實施例中，使用包括白光源(諸如可購自Dunedin, FL之Ocean Optics, Inc.之鎢絲燈)及攜帶型光譜儀(諸如可購自Dunedin, FL之Ocean Optics, Inc.之ST2000型)之光學系統執行光學反應之量測。其他合適的分光光度計包括可購自Loveland, Co.之Hach Company之DR/2010分光光度計及亦可購自Hach Company之DR/890比色計。亦可使用量測該反應之其他已知方法。

圖1展示具有不同量之陰離子型聚合物(例如H代表來自Trevose, PA之GE Betz之HPS-I聚合物)之水樣品在固態膜感應器上反應後的光譜。圖2說明650 nm下吸光度之校正曲線。一旦形成校正曲線，則可重複使用之以測定所測試水樣品中所需陰離子型聚合物之濃度。如上所述，校正曲線可容易地產生，且可張貼在現場或以電子方式儲存以用於測定所測試水樣品中所需陰離子型聚合物之濃度。

在一實施例中，為使用此方法測定水樣品中陰離子型聚合物之濃度，將約30 μ L與約50 μ L之間之樣品、合意地約35 μ l之水樣品添加至膜感應器上。然而，在不悖離本發明範疇的情況下涵蓋其他量。隨後使樣品中之陰離子型聚合物與膜感應器反應達一段合意地約0.5與7分鐘之間、較佳

約1與約5分鐘之間之時間。已發現反應通常在約3分鐘內完成，使在約3分鐘及其後所取之任何吸光度量度為準確的。已發現此準確的吸光度量度在前七分鐘之時間內係保持基本上穩定，且在前七分鐘之後發生較小波動。

一旦量得膜感應器之吸光度(通常呈如上所述之吸光度差形式)，則將其與展示含有已知量之特定陰離子型聚合物之溶液之標準吸光度的校正曲線相比較。以此方式，可測定樣品中之陰離子型聚合物的存在量。在另一實施例中，量測係在水暴露之前，在水暴露期間，及在水暴露之後連續地進行。

現將參照以下實例對本揭示案加以更具體描述。應注意，以下實例係為說明及描述之目的提供於本文中；其並非意欲為詳盡的或將本揭示案限制於所揭示之確切形式。

實例1

將包含於水中之10 g PEO($M_w=200,000$)(14.3%)、於水中之2.4 g PEG($M_w=2,000$)(60%)、0.25 g Tween 20、0.125 g 消泡劑 Sag 638 SFG及50 mg DMMB之聚合物基質混合且在室溫下攪拌直至整個固體溶解。藉由絲網印刷來製備膜且將其在70°C下乾燥10分鐘。使用HPS-I標準溶液測試膜。使用微板讀取器在575 nm及525 nm下讀取光譜且與HPS-I濃度項關聯繪示575 nm減去525 nm之 δ 吸光度。圖3說明所獲得之校正曲線。

實例2

將於H₂O及乙二醇(1:1)之混合物中之10 g 33.3%

PAA($M_w=5,000$)、0.086 g Tween 20及20 mg DMMB混合且在室溫下攪拌直至整個固體溶解。藉由絲網印刷來製備膜且將其於70°C下乾燥10分鐘。使用HPS-I標準溶液測試膜。藉由三色(紅色、綠色、藍色)LED讀取光譜且隨HPS-I濃度而變地繪示紅色減去綠色之 δ 吸光度。圖4說明所獲得之校正曲線。

實例3

將於二(乙二醇)甲基醚中之2.4 g(13.4%)乙酸纖維素、於聚(乙二醇)二甲基醚中之7.6 g乙酸纖維素、15 mg CTAB及120 mg DMMB混合且在室溫下攪拌直至整個固體溶解。藉由絲網印刷來製備膜且將其於70°C下乾燥10分鐘。使用HPS-I標準溶液測試膜。以微板讀取器在575 nm下讀取光譜且將其隨HPS-I濃度而變地來繪示。圖5說明所獲得之校正曲線。

雖然本揭示案已在典型實施例中說明及描述，但是其並非意欲限於所示之細節，因為可在不以任何方式悖離本揭示案之精神的情況下進行各種修改及取代。因而，對於熟習此項技術者而言，可僅僅使用常規實驗進行本文中揭示之本揭示案之其他修改及等效形式，且認為所有該等修改及等效形式處於如以下申請專利範圍所界定之本揭示案之範疇內。

【圖式簡單說明】

圖1描繪具有不同量之陰離子型聚合物之水樣品在固態膜感應器上反應之後之光譜；

圖 2 描繪對 650 nm 下吸光度對 HPS-I 濃度加以繪示之吸光度比對陰離子型聚合物之濃度的變化圖；

圖 3 描繪繪示 575 nm 減去 525 nm 之 δ 吸光度對 HPS-I 濃度之 HPS-I 之校正曲線；

圖 4 描繪繪示紅色減去綠色之 δ 吸光度對 HPS-I 濃度之 HPS-I 之校正曲線；且

圖 5 描繪繪示吸光度對 HPS-I 濃度之 575 nm 下 HPS-I 之校正曲線。

五、中文發明摘要：

水溶液中帶陰離子電荷之聚合物之濃度係以具有聚合物基質及陽離子型染料之固態薄膜來測定。將含有至少一種待測試之帶陰離子電荷之聚合物之水溶液的樣品塗覆於膜感應器。在塗覆樣品之後，量測膜感應器之吸光度。隨後將膜感應器之吸光度與含有已知濃度之帶陰離子電荷之聚合物的樣品之吸光度校正曲線相比較以測定樣品中帶陰離子電荷之聚合物之濃度。

六、英文發明摘要：

The concentration of an anionically charged polymer in an aqueous solution is determined with a thin solid film having a polymer matrix and a cationic dye. A sample of an aqueous solution containing at least one anionically charged polymer to be tested is applied to the film sensor. The absorbance of the film sensor is measured after the sample has been applied. The absorbance of the film sensor is then compared with a calibration curve of the absorbance of samples containing known concentrations of the anionically charged polymers to determine the concentration of anionically charged polymer in the sample.

十、申請專利範圍：

1. 一種用於量測水溶液中帶陰離子電荷之聚合物之濃度的方法，其包含以下步驟：

提供包含聚合物基質及陽離子型染料之固態薄膜感應器；

將含有至少一種待測試之帶陰離子電荷之聚合物之水溶液的樣品塗覆於該膜感應器上；

在塗覆該樣品之後，量測該膜感應器之吸光度；及

將該膜感應器之該吸光度與含有已知濃度之該等帶陰離子電荷聚合物之樣品之吸光度的校正曲線相比較以測定該樣品中帶陰離子電荷之聚合物之濃度。

2. 如請求項1之方法，其中該陽離子型染料係選自由二甲基亞甲基藍(Dimethyl Methylene Blue)、鹼性藍17(Basic Blue 17)及新亞甲藍N(New Methylene Blue N)組成之群。
3. 如請求項2之方法，其中該膜感應器具有小於50微米之厚度。
4. 如請求項2之方法，其中該膜感應器係由含有界面活性劑之聚合物儲備溶液所製成。
5. 如請求項4之方法，其中該界面活性劑為陽離子型界面活性劑。
6. 如請求項4之方法，其中該界面活性劑為非離子型界面活性劑。
7. 如請求項6之方法，其中該非離子型界面活性劑為濃度

在該總聚合物儲備溶液之0.01重量%至10重量%之範圍內之Tween 20。

8. 如請求項2之方法，其中該膜感應器係由含有消泡劑之聚合物儲備溶液所製成。
9. 如請求項8之方法，其中該消泡劑為濃度在0.1重量%至10重量%之範圍內之有機聚矽氧消泡劑。
10. 如請求項2之方法，其中該膜感應器之該聚合物基質係由約7 g-10 g之間具有0.2 g-0.8 g Tween-20及0-1 g Sag 638 SFG之聚合物儲備溶液所製成，且添加該染料以形成0.01:10至0.06:10之染料與基質之比率。
11. 如請求項2之方法，其中待量測之該帶陰離子電荷之聚合物係選自由HPS-I、AEC及APES組成之群。
12. 一種用於量測水溶液中帶陰離子電荷之聚合物之濃度的固態膜感應器，其包含聚合物基質及陽離子型染料，其中該陽離子型染料係選自由二甲基亞甲基藍、鹼性藍17及新亞甲藍N組成之群。
13. 如請求項12之膜感應器，其中該膜感應器具有小於50微米之厚度。
14. 如請求項12之膜感應器，其中該膜感應器包含界面活性劑及消泡劑。
15. 如請求項14之膜感應器，其中該界面活性劑為陽離子型界面活性劑。
16. 如請求項15之膜感應器，其中該界面活性劑為非離子型界面活性劑。

17. 如請求項16之膜感應器，其中該非離子型界面活性劑為濃度在總聚合物儲備溶液之0.01重量%至10重量%之範圍內之Tween 20。
18. 如請求項14之膜感應器，其中該消泡劑為有機聚矽氧消泡劑。
19. 如請求項18之膜感應器，其中該膜感應器之該聚合物基質係由約7 g-10 g之間具有0.2 g-0.8 g Tween-20及0-1 g Sag.638之聚合物儲備溶液所製成，且添加該染料以形成0.01:10至0.06:10之染料與基質之比率。
20. 如請求項12之膜感應器，其中待量測之該帶陰離子電荷之聚合物係選自由HPS-I、AEC及APES組成之群。

十一、圖式：

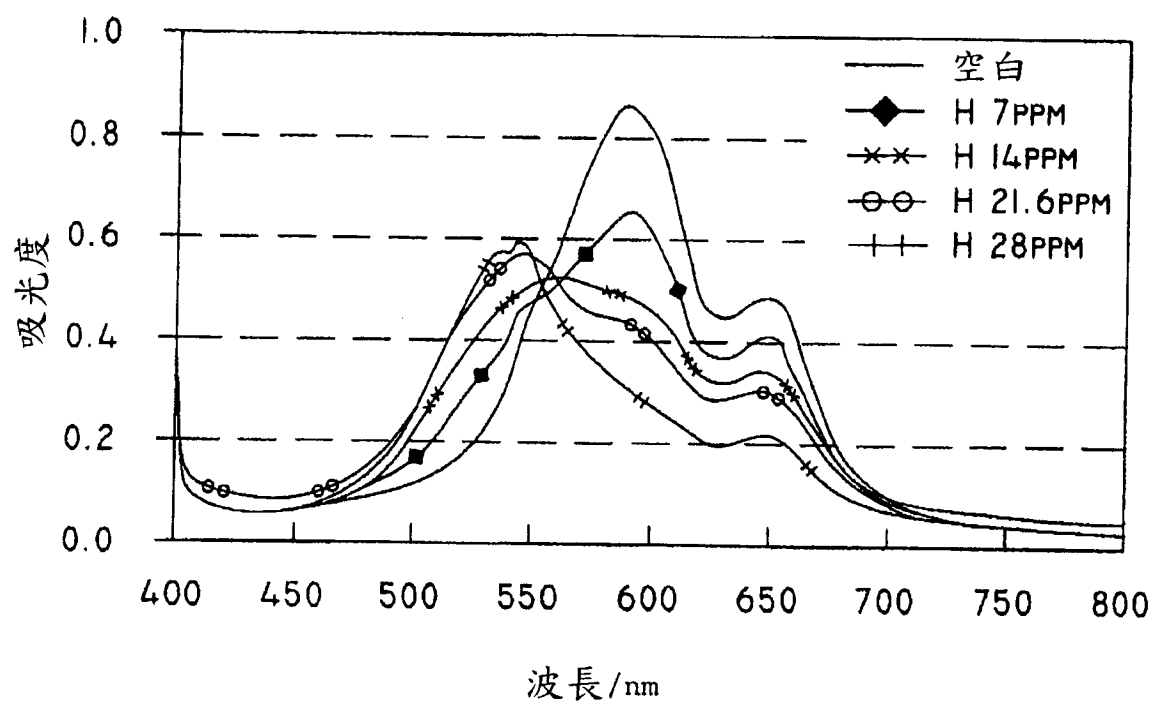


圖1

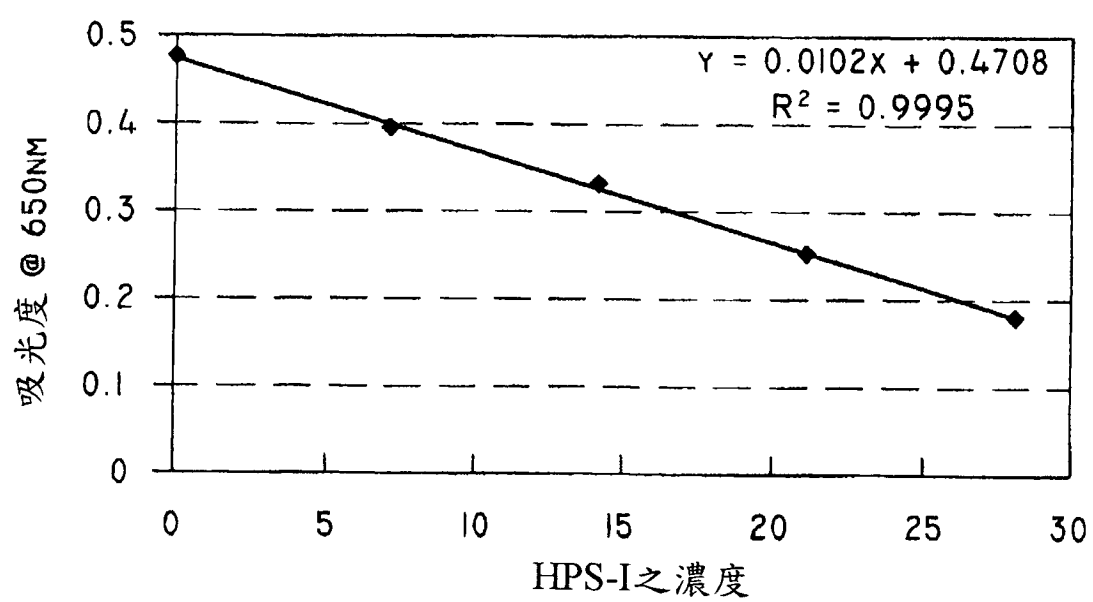
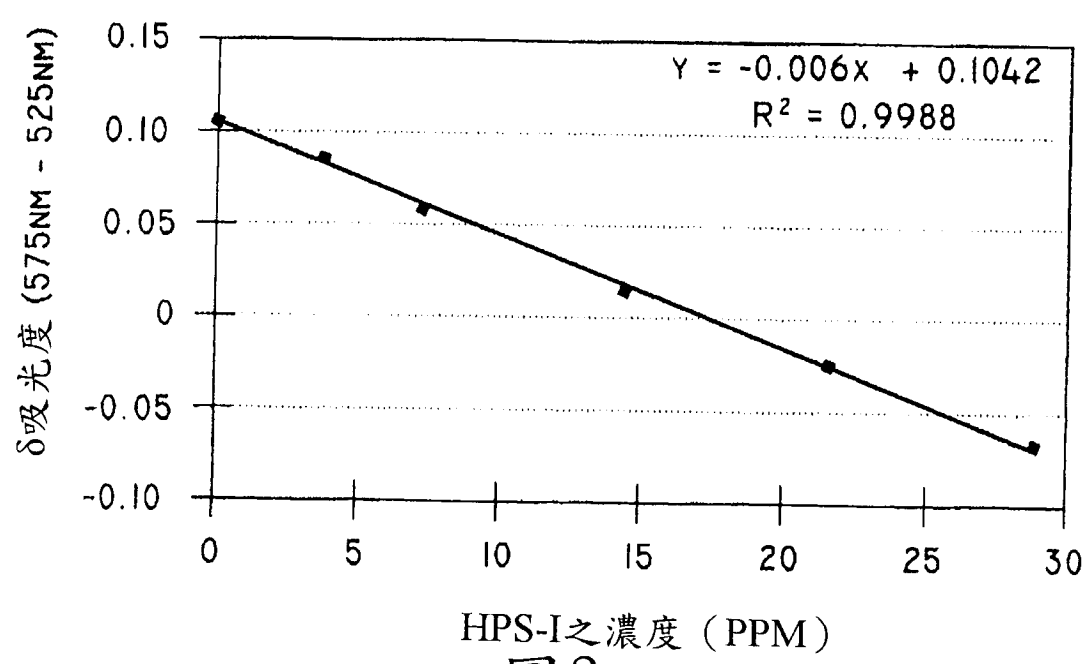


圖2



HPS-I之濃度 (PPM)
圖 3

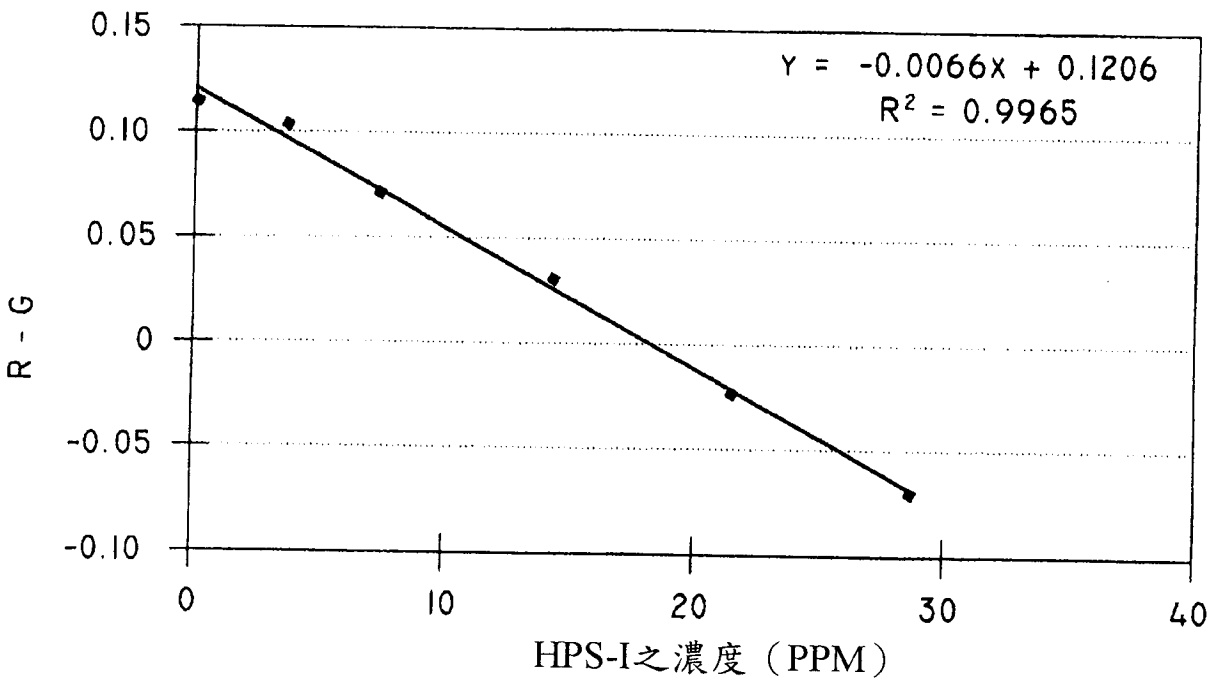


圖4

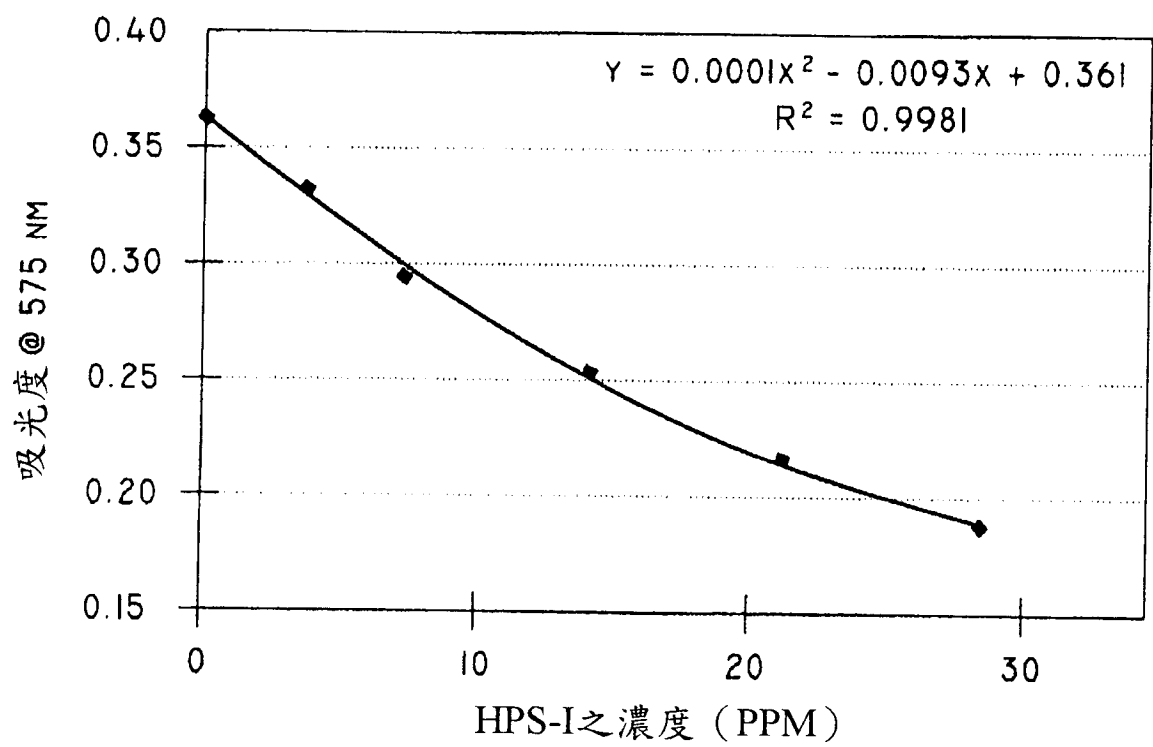


圖5

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)