

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(10) 国际公布号

WO 2024/255924 A1

(43) 国际公布日

2024 年 12 月 19 日 (19.12.2024)

WIPO | PCT

(51) 国际专利分类号:

G01N 21/3577 (2014.01) G01N 21/33 (2006.01)

G01N 21/359 (2014.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2024/109811

(22) 国际申请日:

2024 年 8 月 5 日 (05.08.2024)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

202310695060.9 2023年6月13日 (13.06.2023) CN

(71) 申请人: 同济大学 (TONGJI UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市杨浦区四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。

(72) 发明人: 段宁 (DUAN, Ning); 中国上海市杨浦区四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。

(74) 代理人: 北京挺立专利事务所 (普通合伙) (BEIJING TING LI PATENT AGENCY (ORDINARY PARTNERSHIP)); 中国北京市东城区法华寺街 91 号 32 幢一层 107 室, Beijing 100061 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: METHOD FOR DIRECTLY MEASURING CONCENTRATION OF HIGH-CONCENTRATION TARGET SPECIES IN FLOWING LIQUID

(54) 发明名称: 一种直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法

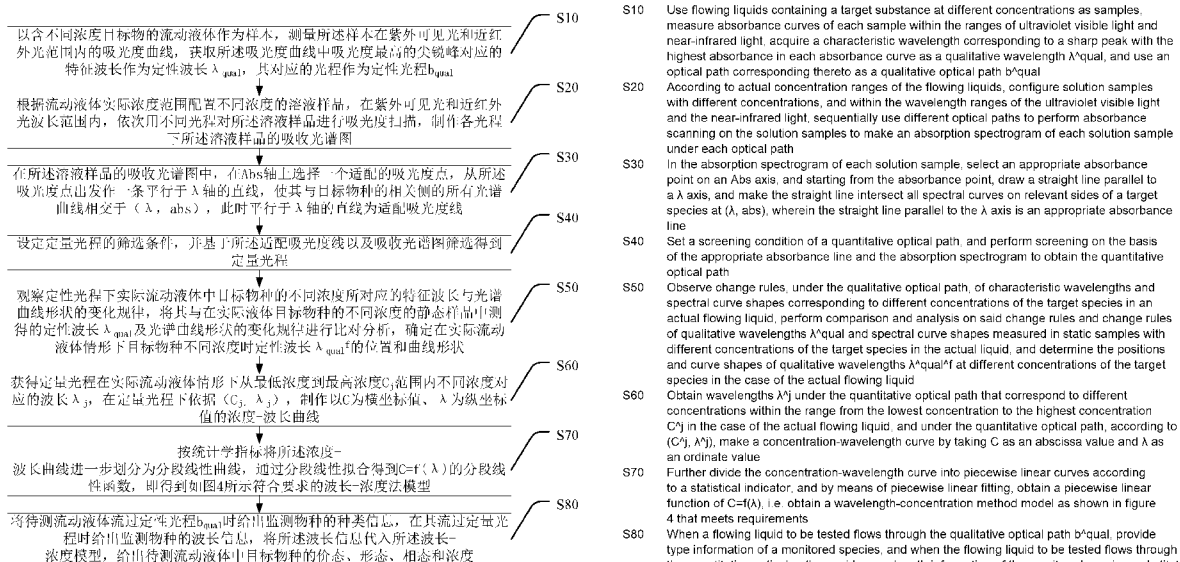


图 1

(57) Abstract: Disclosed in the present invention is a method for directly measuring the concentration of a high-concentration target species in a flowing liquid. The method comprises the steps of: measuring a qualitative optical path and a quantitative optical path of a target species, and constructing a wavelength-concentration model and an algorithm, wherein a luminosity signal and the concentration of the target species in a liquid can be measured in real time in wavelength regions of ultraviolet visible light and near-infrared light. During operation, a liquid flows through a device; according to a qualitative optical path, the type of a target species is determined; according to a quantitative optical path, a rational high absorbance is maintained, and the wavelength of the liquid is measured; and

[见续页]

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该
修改后将重新公布(细则48.2(h))。
- 包括关于请求恢复一项或多项优先权要求的信息
(细则26之二.3和48.2(b)(vii))。

the concentration of the target species is thus calculated, such that the original valence state, original form, original phase state and concentration of a high-concentration target species in a flowing liquid are measured within 10 seconds without adding a chemical agent or diluting a solution.

(57) 摘要: 本发明公开了一种直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法, 其中, 所述方法包括步骤:
通过测定目标物种的定性光程和定量光程, 构建波长-浓度模型和算法, 可在紫外可见光和近红外光的
波长区域内实时测定液体目标物种的光度信号和浓度。运行时液体流过设备, 定性光程确定目标物
种的种类, 定量光程维持合理的高吸光度并测定液体的波长, 由此计算目标物种浓度; 不投加化学药
剂、不稀释溶液, 10秒内测定流动液体中高浓度目标物种原价态原形态原相态浓度。

一种直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法

技术领域

本发明涉及化学分析及环境保护技术领域，特别涉及一种直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法。

背景技术

流程工业过程往往发生复杂的化学反应，上下游单元联动明显，资源转化、产污状况取决于反应的进度和效率，对液相体系物种的价态、形态、相态及浓度的实时监测调控水平决定了工业过程的资源转化效率和产污总量及毒性，工业复杂液体中物种的价态、形态、相态及浓度的实时监测对于流程工业过程控制极为重要。然而受限于工业液体多相多组分共存、浓度高跨度大且变化快速的复杂性，现有监测方法普遍基于朗伯比尔线性定律，检测前往往需要对溶液进行复杂的预处理，如投加多种化学药剂，大倍数稀释等，容易产生二次污染，样品制备误差大，且分析时间过长，大多数情形下用现有国内外设备分析企业高浓度溶液需 3-4 小时，甚至使目标物种发生改变，不能快速直接测定高浓度范围目标物种的原价态原形态原相态和浓度，无法用于实时指导工业过程调控。现有技术迫切需要一种对高浓度工业液体中物种的价态、形态、相态和浓度等微观化学信息进行快速直测的方法。

因此，现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

鉴于上述现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法及设备，旨在解决现有技术不能快速直接测定高浓度范围目标物种的原价态原形态原相态和浓度的问题。

本发明的技术方案如下：

一种直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法，其中，包括步骤：

以含不同浓度目标物的流动液体作为样本，测量所述样本在紫外可见光和近红外光范围内的吸光度曲线，获取所述吸光度曲线中吸光度最高的尖锐峰对应的特征波长作为定性波长 λ_{qual} ，其对应的光程作为定性光程 b_{qual} ；

根据流动液体实际浓度范围配置不同浓度的溶液样品，在紫外可见光和近红外光波长范围内，依次用不同光程对所述溶液样品进行吸光度扫描，制作各光程下所述溶液样品的吸收光谱图；

在所述溶液样品的吸收光谱图中，在 Abs 轴上选择一个适配的吸光度点，从所述吸光度点出发作一条平行于 λ 轴的直线，使其与目标物种的相关侧的所有光谱曲线相交于 (λ, Abs) ，此时平行于 λ 轴的直线为适配吸光度线；

设定定量光程的筛选条件，并基于所述适配吸光度线以及吸收光谱图筛选得到定量光程；

观察定性光程下实际流动液体中目标物种的不同浓度所对应的特征波长与光谱曲线形状的变化规律，将其与在实际液体目标物种的不同浓度的静态样品中测得的定性波长 λ_{qual} 及光谱曲线形状的变化规律进行比对分析，确定在实际流动液体情形下目标物种不同浓度时定性波长 λ_{qual}^f 的位置和曲线形状；

获得定量光程在实际流动液体情形下从最低浓度到最高浓度 C_j 范围内不同浓度对应的波长 λ_j ，在定量光程下依据 (C_j, λ_j) ，制作以 C 为横坐标值、 λ 为纵坐标值的浓度-波长曲线；

按统计学指标将所述浓度-波长曲线进一步划分为分段线性曲线，通过分段线性拟合得到 $C=f(\lambda)$ 的分段线性函数，即得到符合要求的波长-浓度法模型；

将待测流动液体流过定性光程 b_{qual} 时给出监测物种的种类信息,在其流过定量光程时给出监测物种的波长信息,将所述波长信息代入所述波长-浓度模型,给出待测流动液体中目标物种的价态、形态、相态和浓度。

所述直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法,其中,所述依次用不同光程对所述溶液样品进行吸光度扫描,制作各光程下所述溶液样品的吸收光谱图的步骤中,所选择的光程保证对溶液样品扫描所得曲线的峰顶吸光度值高于仪器最大吸光度的一半,且仪器最大吸光度一半附近非峰顶部分的吸光度曲线为光滑无毛刺曲线。

所述直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法,其中,在 Abs 轴上选择一个适配的吸光度点的条件包括: a、从该点出发的直线与目标物种的相关侧所有光谱曲线交点处及其附近曲线段光滑无毛刺,各曲线段无相交趋势; b、Abs 轴上满足条件 a 的所有各点中该点 Abs 值最大; c、从该点出发的直线与目标物种的相关侧的所有光谱曲线交点处的光谱不受其它物种光谱干扰; d、从该点出发的直线与目标物种相关侧的最低浓度和最高浓度光谱曲线交点处波长均在所用光源的最佳能量波长范围。

所述直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法,其中,所述设定定量光程的筛选条件,并基于所述适配吸光度线以及吸收光谱图筛选得到定量光程,包括:

令 b_i 表示第 i 个光程, $i=1、2、\dots m$, C_j 表示第 j 个浓度, $j=1、2、\dots n$, λ_{ij} 表示用第 i 个光程测得的第 j 个浓度的光谱曲线与适配吸光度线交点的波长,即在第 i 个光程的 Abs- λ 图中从第 j 个浓度的光谱曲线与适配吸光度线交点作 λ 轴垂线所得垂足的波长;

$$\text{令 } \Delta C_j = C_{j+1} - C_j, j=1、2、\dots n-1; \text{ 令 } \Delta \lambda_{ij} = \lambda_{i, j+1} - \lambda_{ij}, k_{ij} = \frac{\Delta \lambda_{ij}}{\Delta C_j},$$

对任何 $i, j=1、2、\dots n-1, i=1、2、\dots m$, 其中, ΔC_j 为第 j 个浓度差,即第 $j+1$ 个浓度与第 j 个浓度之差; $\Delta \lambda_{ij}$ 为第 i 个光程的第 j 个垂足波长差,

即第 i 个光程下第 $j+1$ 个浓度的曲线与适配吸光度线交点至横轴的垂足波长，以及同一光程下第 j 个浓度的曲线与适配吸光度线交点至横轴的垂足波长之差； k_{ij} 为第 i 个光程的第 j 个垂足波长差与第 j 个浓度差的比值；

同时满足如下两个条件的光程为定量光程： $k_{ij} \geq \delta$ ， $i = 1, 2, \dots, m$ ， $j = 1, 2, \dots, n-1$ ， δ 是一个用户自定义的大于 0 的正数；

$$\sum_j k_{ij} = \max \left\{ \sum_{j=1}^{j=n-1} k_{ij}, i = 1, 2, \dots, m \right\}。$$

有益效果：本发明提供的直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法不需要对高浓度复杂溶液进行大倍数稀释、无需投加多种化学药剂，因此，无稀释误差和二次污染风险，10 秒内可直接测定流动液体中高浓度溶液中目标物种的原价态、原形态、原相态及浓度等化学信息，不会出现待测溶液中目标物种发生改变的问题，测定后溶液可直接返回原系统，可以实时指导生产过程。本发明方法克服了直接测定高浓度复杂溶液时朗伯比尔线性定律无法得到满足，甚至吸光度远超出仪器测定上限、无法快速给出溶液中物种的价态、形态、相态及浓度等重要信息的难题。

附图说明

图 1 为本发明提供的一种直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法流程图。

图 2 为本发明提供的以 4665.43mg/L 的砷离子浓度为样本，测量其紫外区域的吸光度曲线图。

图 3 为在紫外波长范围内，依次用不同光程对 10-20g/L 三价砷 (As^{3+}) 离子样品进行吸光度扫描，制作各光程下所述溶液样品的吸收光谱图。

图 4 为按统计学指标将所述浓度-波长曲线进一步划分为分段线性曲线，通过分段线性拟合得到 $C=f(\lambda)$ 的分段线性函数，即得到符合要求的波长-浓度法模型示意图。

具体实施方式

本发明提供一种直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法，为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本发明进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

请参阅图 1，图 1 为本发明提供的一种直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法流程图，如图所示，其包括步骤：

S10、以含不同浓度目标物的流动液体作为样本，测量所述样本在紫外可见光和近红外光范围内的吸光度曲线，获取所述吸光度曲线中吸光度最高的尖锐峰对应的特征波长作为定性波长 λ_{qual} ，其对应的光程作为定性光程 b_{qual} ；

在本实施例中，在不投加任何化学药剂的前提下，根据企业实际液体样品的不同浓度选择匹配的适宜光程。以含不同浓度目标物的流动液体作为样本，测量所述样本在紫外可见光和近红外光范围内的吸光度曲线，保证在紫外可见光和近红外光波长范围内的吸光度曲线有顶部尖锐的特征吸收峰，且吸收峰对应的吸光度位于合理范围内，曲线波形应完整、光滑无毛刺，吸光度最高的尖锐峰对应的特征波长为定性波长 λ_{qual} ，其对应的光程为定性光程 b_{qual} 。

作为举例，如图 2 所示，以 4665.43mg/L 的砷离子浓度为样本，测量其紫外区域的吸光度曲线，获取其吸光度曲线中吸光度最高的尖锐峰对应的特征波长（ $\lambda_{\text{max}}=193\text{nm}$ ）作为定性波长 λ_{qual} ，其对应的光程（ $b=1\text{mm}$ ）作为定性光程 b_{qual} 。

S20、根据流动液体实际浓度范围配置不同浓度的溶液样品，在紫外可见光和近红外光波长范围内，依次用不同光程对所述溶液样品进行吸光度扫描，制作各光程下所述溶液样品的吸收光谱图；

在本实施例中，在紫外可见光和近红外光波长范围内，不进行稀释不投加任何化学药剂的情形下，依次用不同光程对所有浓度样品进行吸光度扫描，制作各光程下所有浓度的吸收光谱图（ λ -Abs 图）。选择的光程应保证对各浓度溶液扫描所得曲线的峰顶吸光度值高于仪器最大吸光度的一半（50%Abs 值），且仪器最大吸光度一半附近非峰顶部分的吸光度曲线应光滑无毛刺。

S30、在所述溶液样品的吸收光谱图中，在 Abs 轴上选择一个适配的吸光度点，从所述吸光度点出发作一条平行于 λ 轴的直线，使其与目标物种的相关侧的所有光谱曲线相交于（ λ ，Abs），此时平行于 λ 轴的直线为适配吸光度线；

在本实施例中，在上述步骤 S20 中获得的各 Abs- λ 图中，在 Abs 轴上选择一个适配吸光度点、从该点出发作一条平行于 λ 轴的直线，使其与目标物种的相关侧的所有光谱曲线相交于（ λ ，Abs）。适配吸光度点的选取原则为：a. 从该点出发的直线与目标物种的相关侧所有光谱曲线交点处及其附近曲线段光滑无毛刺，各曲线段无相交趋势；b. Abs 轴上满足 a 的所有各点中该点 Abs 值最大；c. 从该点出发的直线与目标物种的相关侧的所有光谱曲线交点处的光谱不受其它物种光谱干扰；d. 从该点出发的直线与目标物种相关侧的最低浓度和最高浓度光谱曲线交点处波长均在所用光源的最佳能量波长范围。本实施例中，这条平行于 λ 轴的直线称之为适配吸光度线。

作为举例，如图 3 所示，在紫外波长范围内，依次用不同光程对 10-20g/L 三价砷（ As^{3+} ）离子样品进行吸光度扫描，制作各光程下所述溶液样品的吸收光谱图；在 $b=3\text{mm}$ 条件下的吸收光谱图中，在 Abs 轴上选择一个适配的吸光度点（Abs=3），从所述吸光度点出发作一条平行于 λ 轴的直线，使其与目标物种的相关侧的所有光谱曲线相交于（ λ ，Abs），此时平行于 λ 轴的直线为适配吸光度线。

S40、设定定量光程的筛选条件，并基于所述适配吸光度线以及吸收光谱图筛选得到定量光程；

在本实施例中，令 b_i 表示第 i 个光程， $i=1, 2, \dots, m$ ， C_j 表示第 j 个浓度， $j=1, 2, \dots, n$ ， λ_{ij} 表示用第 i 个光程测得的第 j 个浓度的光谱曲线与适配吸光度线交点的波长，即在第 i 个光程的 λ -Abs 图中、从第 j 个浓度的光谱曲线与适配吸光度线交点作 λ 轴垂线所得垂足的波长；又令 $\Delta C_j = C_{j+1} - C_j$ ， $j=1, 2, \dots, n-1$ ；令 $\Delta \lambda_{ij} = \lambda_{i, j+1} - \lambda_{ij}$ ， $k_{ij} = \frac{\Delta \lambda_{ij}}{\Delta C_j}$ ，对任何 i ， $j=1, 2, \dots, n-1$ ， $i=1, 2, \dots, m$ ，其中： ΔC_j 为第 j 个浓度差，即第 $j+1$ 个浓度与第 j 个浓度之差； $\Delta \lambda_{ij}$ 为第 i 个光程的第 j 个垂足波长差，即第 i 个光程下第 $j+1$ 个浓度的曲线与适配吸光度线交点至横轴的垂足波长，以及同一光程下第 j 个浓度的曲线与适配吸光度线交点至横轴的垂足波长之差； k_{ij} 为第 i 个光程的第 j 个垂足波长差与第 j 个浓度差的比值。同时满足如下两个条件的光程为定量光程：a. $k_{ij} \geq \delta$ ， $i=1, 2, \dots, m$ ， $j=1, 2, \dots, n-1$ ， δ 是一个用户自定义的大于 0 的正数，如 0.6、0.65 等；b.

$\sum_j k_{ij} = \max \left\{ \sum_{j=1}^{j=n-1} k_{ij}, i=1, 2, \dots, m \right\}$ 。如果根据所选适配吸光度线无法获得满足所有条件的定量光程，在 Abs 轴上另选一个吸光度略低于适配吸光点的点位，将其作为新的适配吸光度点重新确定定量光程。

S50、观察定性光程下实际流动液体中目标物种的不同浓度所对应的特征波长与光谱曲线形状的变化规律，将其与在实际液体目标物种的不同浓度的静态样品中测得的定性波长 λ_{qual} 及光谱曲线形状的变化规律进行对比分析，确定在实际流动液体情形下目标物种不同浓度时定性波长 λ_{qual}^f 的位置和曲线形状；

S60、获得定量光程在实际流动液体情形下从最低浓度到最高浓度 C_j 范围内不同浓度对应的波长 λ_j ，在定量光程下依据 (C_j, λ_j) ，制作以 C 为横坐标值、 λ 为纵坐标值的浓度-波长曲线；

S70、按统计学指标将所述浓度-波长曲线进一步划分为分段线性曲线，通过分段线性拟合得到 $C=f(\lambda)$ 的分段线性函数，即得到如图 4 所示符合要求的波长-浓度法模型；

S80、将待测流动液体流过定性光程 b_{qual} 时给出监测物种的种类信息，在其流过定量光程时给出监测物种的波长信息，将所述波长信息代入所述波长-浓度模型，给出待测流动液体中目标物种的价态、形态、相态和浓度。

在本实施例实际运行过程中，在待测流动液体流过定性光程时设备给出监测物种的种类信息，在其流过定量光程时给出准确的波长信息，将波长信息代入波长浓度模型，可在 10 秒内准确给出流动状态高浓度液体中目标物种的价态、形态、相态和浓度等化学信息。本实施例提供的直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法不需要对高浓度复杂溶液进行大倍数稀释、无需投加多种化学药剂，因此，无稀释误差和二次污染风险，10 秒内可直接测定流动液体中高浓度溶液中目标物种的原价态、原形态、原相态及浓度等化学信息，不会出现待测溶液中目标物种发生改变的问题，测定后溶液可直接返回原系统，可以实时指导生产过程。本实施例方法克服了直接测定高浓度复杂溶液时朗伯比尔线性定律无法得到满足，甚至吸光度远超出仪器测定上限、无法快速给出溶液中物种的价态、形态、相态及浓度等重要信息的难题。

以上结合具体实施例描述了本发明的技术原理，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。其描述较为具体和详细，只是为了解释本申请，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的

前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

权 利 要 求 书

1、一种直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法，其特征在于，包括步骤：

以含不同浓度目标物的流动液体作为样本，测量所述样本在紫外可见光和近红外光范围内的吸光度曲线，获取所述吸光度曲线中吸光度最高的尖锐峰对应的特征波长作为定性波长 λ_{qual} ，其对应的光程作为定性光程 b_{qual} ；

根据流动液体实际浓度范围配置不同浓度的溶液样品，在紫外可见光和近红外光波长范围内，依次用不同光程对所述溶液样品进行吸光度扫描，制作各光程下所述溶液样品的吸收光谱图；

在所述溶液样品的吸收光谱图中，在 Abs 轴上选择一个适配的吸光度点，从所述吸光度点出发作一条平行于 λ 轴的直线，使其与目标物种的相关侧的所有光谱曲线相交于 (λ, Abs) ，此时平行于 λ 轴的直线为适配吸光度线；

设定定量光程的筛选条件，并基于所述适配吸光度线以及吸收光谱图筛选得到定量光程；

观察定性光程下实际流动液体中目标物种的不同浓度所对应的特征波长与光谱曲线形状的变化规律，将其与在实际液体目标物种的不同浓度的静态样品中测得的定性波长 λ_{qual} 及光谱曲线形状的变化规律进行比对分析，确定在实际流动液体情形下目标物种不同浓度时定性波长 $\lambda_{\text{qual}}^{\text{r}}$ 的位置和曲线形状；

获得定量光程在实际流动液体情形下从最低浓度到最高浓度 C_j 范围内不同浓度对应的波长 λ_j ，在定量光程下依据 (C_j, λ_j) ，制作以 C 为横坐标值、 λ 为纵坐标值的浓度-波长曲线；

按统计学指标将所述浓度-波长曲线进一步划分为分段线性曲线，通过分段线性拟合得到 $C=f(\lambda)$ 的分段线性函数，即得到符合要求的波长-浓度法模型；

将待测流动液体流过定性光程 b_{qual} 时给出监测物种的种类信息，在其流过定量光程时给出监测物种的波长信息，将所述波长信息代入所述波长-浓度模型，给出待测流动液体中目标物种的价态、形态、相态和浓度。

2、根据权利要求 1 所述直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法，其特征在于，所述依次用不同光程对所述溶液样品进行吸光度扫描，制作各光程下所述溶液样品的吸收光谱图的步骤中，所选择的光程保证对溶液样品扫描所得曲线的峰顶吸光度值高于仪器最大吸光度的一半，且仪器最大吸光度一半附近非峰顶部分的吸光度曲线为光滑无毛刺曲线。

3、根据权利要求 1 所述直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法，其特征在于，在 Abs 轴上选择一个适配的吸光度点的条件包括：a、从该点出发的直线与目标物种的相关侧所有光谱曲线交点处及其附近曲线段光滑无毛刺，各曲线段无相交趋势；b、Abs 轴上满足条件 a 的所有各点中该点 Abs 值最大；c、从该点出发的直线与目标物种的相关侧的所有光谱曲线交点处的光谱不受其它物种光谱干扰；d、从该点出发的直线与目标物种相关侧的最低浓度和最高浓度光谱曲线交点处波长均在所用光源的最佳能量波长范围。

4、根据权利要求 1 所述直测流动液体高浓度目标物种浓度的方法，其特征在于，所述设定定量光程的筛选条件，并基于所述适配吸光度线以及吸收光谱图筛选得到定量光程，包括：

令 b_i 表示第 i 个光程， $i=1、2、\dots、m$ ， C_j 表示第 j 个浓度， $j=1、2、\dots、n$ ， λ_{ij} 表示用第 i 个光程测得的第 j 个浓度的光谱曲线与适配吸光度线交点的波长，即在第 i 个光程的 Abs- λ 图中从第 j 个浓度的光谱曲线与适配吸光度线交点作 λ 轴垂线所得垂足的波长；

$$\text{令 } \Delta C_j = C_{j+1} - C_j, \quad j=1, 2, \dots, n-1; \quad \text{令 } \Delta \lambda_{ij} = \lambda_{i, j+1} - \lambda_{ij}, \quad k_{ij} = \frac{\Delta \lambda_{ij}}{\Delta C_j},$$

对任何 $i, j=1, 2, \dots, n-1, i=1, 2, \dots, m$, 其中, ΔC_j 为第 j 个浓度差, 即第 $j+1$ 个浓度与第 j 个浓度之差; $\Delta \lambda_{ij}$ 为第 i 个光程的第 j 个垂足波长差, 即第 i 个光程下第 $j+1$ 个浓度的曲线与适配吸光度线交点至横轴的垂足波长, 以及同一光程下第 j 个浓度的曲线与适配吸光度线交点至横轴的垂足波长之差; k_{ij} 为第 i 个光程的第 j 个垂足波长差与第 j 个浓度差的比值;

同时满足如下两个条件的光程为定量光程: $k_{ij} \geq \delta, \quad i=1, 2, \dots, m, j=1, 2, \dots, n-1, \quad \delta$ 是一个用户自定义的大于 0 的正数;

$$\sum_j k_{ij} = \max \left\{ \sum_{j=1}^{j=n-1} k_{ij}, \quad i=1, 2, \dots, m \right\}.$$



图 1

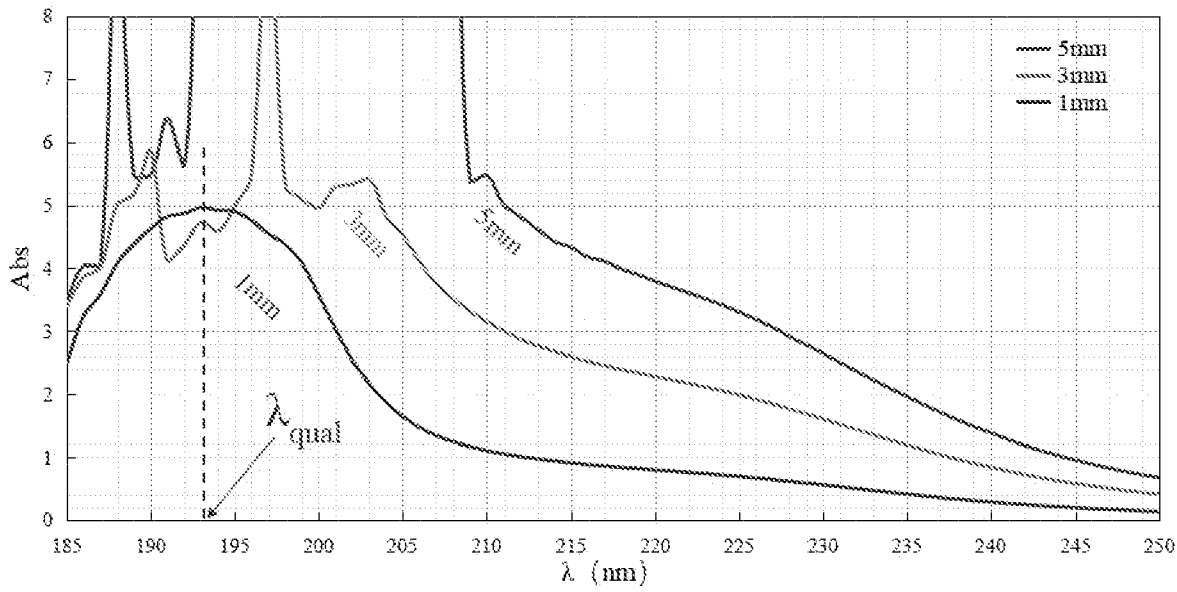


图 2

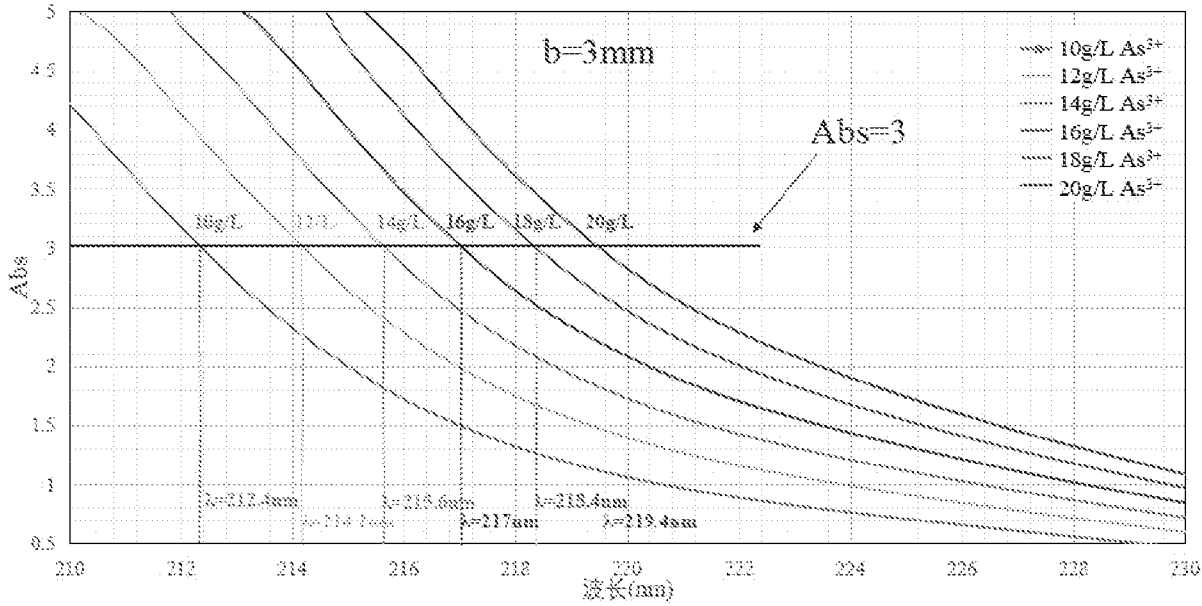


图 3

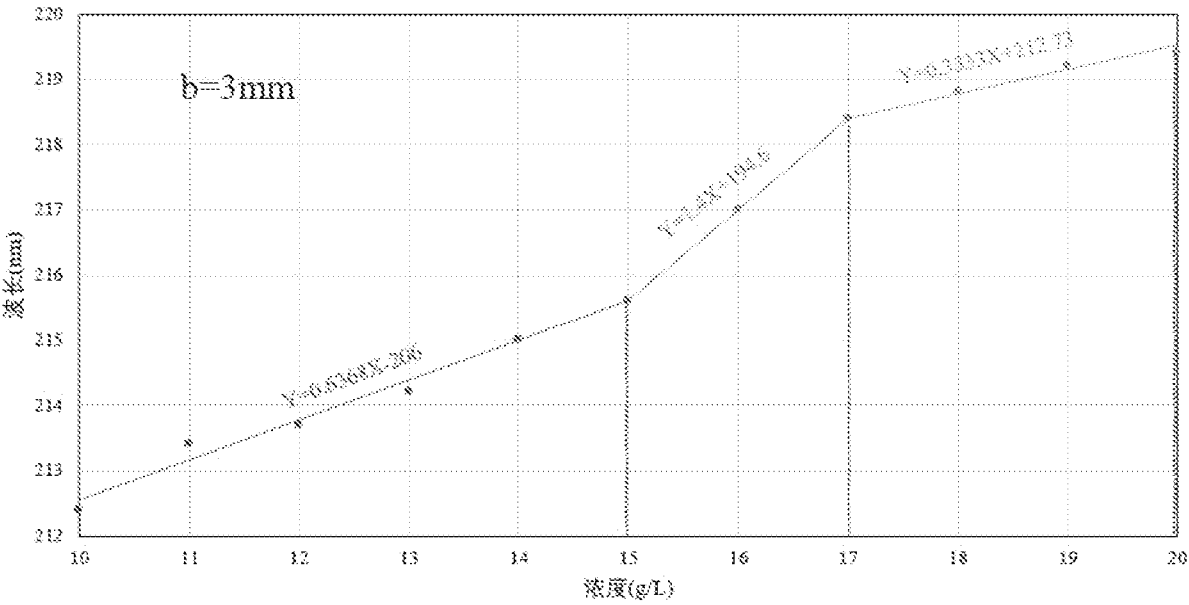


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/109811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N21/3577(2014.01)i; G01N21/359(2014.01)i; G01N21/33(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC:G01N21 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, ENTXTC, ENTXT, WPABS, CJFD, CNKI, IEEE: 同济大学, 段宁, 污染物, 物质, 浓度, 液体, 水, 光程, 波长, 定量, 定性, 可见光, 紫外, 红外, 模型, 曲线, 吸光度, 轴, 坐标, 种类, 类别, Tongji, DUANNing, concentration, liquid, flow+, wavelenth, optical path, absorbance, ultraviolet, visible, qualitative, quantitative		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116840183 A (TONGJI UNIVERSITY) 03 October 2023 (2023-10-03) description, paragraphs [0028]-[0042]	1-4
A	CN 113740281 A (TONGJI UNIVERSITY) 03 December 2021 (2021-12-03) description, paragraphs [0039]-[0055]	1-4
A	CN 107328724 A (NATIONAL INSTITUTE OF METROLOGY, CHINA) 07 November 2017 (2017-11-07) entire document	1-4
A	CN 110031413 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 19 July 2019 (2019-07-19) entire document	1-4
A	JP 2015057591 A (SHIMADZU CORP.) 26 March 2015 (2015-03-26) entire document	1-4
A	US 5886347 A (HORIBA, LTD.) 23 March 1999 (1999-03-23) entire document	1-4
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 October 2024		Date of mailing of the international search report 13 November 2024
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/109811

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116840183	A	03 October 2023	None			
CN	113740281	A	03 December 2021	None			
CN	107328724	A	07 November 2017	None			
CN	110031413	A	19 July 2019	None			
JP	2015057591	A	26 March 2015	US	2015369727	A1	24 December 2015
US	5886347	A	23 March 1999	KR	100200273	B1	15 June 1999
				JPH	0829332	A	02 February 1996

A. 主题的分类

G01N21/3577(2014.01)i; G01N21/359(2014.01)i; G01N21/33(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:G01N21

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT,ENTXTC,ENTXT,WPABS,CJFD,CNKI,IEEE:同济大学,段宁,污染物,物质,浓度,液体,水,光程,波长,定量,定性,可见光,紫外,红外,模型,曲线,吸光度,轴,坐标,种类,类别,Tongji,DUANNing,concentration,liquid,flow+,wavelenth,optical path,absorbance,ultraviolet,visible,qualitative,quantitative

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 116840183 A (同济大学) 2023年10月3日 (2023 - 10 - 03) 说明书第[0028]-[0042]段	1-4
A	CN 113740281 A (同济大学) 2021年12月3日 (2021 - 12 - 03) 说明书[0039]-[0055]段	1-4
A	CN 107328724 A (中国计量科学研究院) 2017年11月7日 (2017 - 11 - 07) 全文	1-4
A	CN 110031413 A (中南大学) 2019年7月19日 (2019 - 07 - 19) 全文	1-4
A	JP 2015057591 A (SHIMADZU CORP.) 2015年3月26日 (2015 - 03 - 26) 全文	1-4
A	US 5886347 A (HORIBA LTD.) 1999年3月23日 (1999 - 03 - 23) 全文	1-4

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年10月16日

国际检索报告邮寄日期

2024年11月13日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

杜娟

电话号码 (+86) 010-53966137

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/109811

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	116840183	A	2023年10月3日	无			
CN	113740281	A	2021年12月3日	无			
CN	107328724	A	2017年11月7日	无			
CN	110031413	A	2019年7月19日	无			
JP	2015057591	A	2015年3月26日	US	2015369727	A1	2015年12月24日
US	5886347	A	1999年3月23日	KR	100200273	B1	1999年6月15日
				JPH	0829332	A	1996年2月2日