

(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

(43) 国际公布日
2013 年 12 月 27 日 (27.12.2013)



WIPO | PCT



(10) 国际公布号
WO 2013/189175 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 27/26 (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/000718
- (22) 国际申请日: 2013 年 6 月 20 日 (20.06.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210207872.6 2012 年 6 月 21 日 (21.06.2012) CN
201210224156.9 2012 年 6 月 29 日 (29.06.2012) CN
- (71) 申请人: 无锡市尚沃医疗电子股份有限公司
(SUNVOU MEDICAL ELECTRONICS CO., LTD.)
[CN/CN]; 中国江苏省无锡市新区长江路 7 号 1 区
103 室谢雷, Jiangsu 214000 (CN)。
- (72) 发明人: 谢雷 (XIE, Ray); 中国江苏省无锡市新区
长江路 7 号 1 区 103 室, Jiangsu 214000 (CN)。 谢雷
(HAN, Jie); 中国江苏省无锡市新区长江路 7 号 1 区
103 室, Jiangsu 214000 (CN)。 谢雷 (SHEN, Lijun);
中国江苏省无锡市新区长江路 7 号 1 区 103 室, Ji-
angsu 214000 (CN)。 韩杰 (Han, Yiping); 中国江苏
省无锡市新区长江路 7 号 1 区 103 室, Jiangsu 214000
(CN)。
- (74) 代理人: 常州佰业腾飞专利代理事务所 (普通合
伙) (CHANGZHOU BAIYETENGFEI PATENT
AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国江苏
省常州市新北区科技园 2 号楼创业中心 A 座 406
室, Jiangsu 213002 (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,
RW, SD, SL, 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, 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)。

根据细则 4.17 的声明:

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))
- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR MEASURING CONCENTRATION OF SUBSTANCE IN FLUID

(54) 发明名称: 一种测量流体中物质浓度的方法及装置

(57) Abstract: A method and device for measuring the concentration of a substance in a fluid. The method specifically comprises: first passing a sample to be measured through a chemical sensor at least twice and recording the response value of each time; forming a simultaneous equation set using the equation relation between the response value obtained during each measurement by the chemical sensor and the concentration of the substance, and the mass equation relation satisfied by the concentration change caused by a physical, chemical reaction during each measurement and by the change of the mass, electric quantity, and heat; solving for the concentration of the substance measured and the sensor calibration parameter. The present method, used as an absolute measurement method, can be applied to calibrate the sample concentration of a gas or a liquid, overcomes the effects on the measurements caused by temperature, humidity, pressure, and some interfering gas, requires no sensor calibration, and substantially enhances the stability and reliability of measurements.

(57) 摘要: 一种测量流体中物质浓度的方法及装置, 该方法具体为首先使被测样品先后至少两次经过化学传感器, 记录每次测量的响应值; 由化学传感器每次测量获得传感器响应值与物质浓度间的测量方程关系, 以及每次测量由于物理化学反应导致其浓度发生变化与反应中发生的质量、电量、热量变化所满足的质量方程关系组成联立方程组, 求解被测物质浓度及传感器标定参数。该方法可以作为一种绝对测量方法用于气体 I 液体样品浓度的标定, 克服了温度、湿度、压力及部分干扰气体对测量的影响, 无需对传感器进行标定, 大大提高了测量的稳定性与可靠性。

WO 2013/189175 A1

一种测量流体中物质浓度的方法及装置

技术领域

本发明涉及一种测量流体中物质浓度的方法及装置，它可作为一种绝对测量方法用于气体/液体样品浓度的标定。

背景技术

化学传感器测量物质浓度 C_0 的方法是基于响应信号 S_0 的一个测量方程：

$$S = f(C_0; k_0, k_1 \cdots k_{p-1}) \quad (1)$$

其中，参数 k_j 取决于传感器结构性质、样品组成以及样品与环境的温度、压力、流动状态等。最常用的电化学、半导体及催化型传感器的电流信号 S 通常满足如下测量方程：

$$S = kC_0 + k_0 \quad (2)$$

其中，参数 k_0 与 k 分别为一个传感器的零点与灵敏度参数。

传感器在使用过程中其响应信号会受到包括气流速率、压力、温度、湿度以及其它气体组分的影响，且传感器灵敏度也会由于老化、失活、活化或中毒等影响而发生变化，因而传感器的使用一般都要求在与使用条件接近的气流速率、压力、温度、湿度以及气体组分、条件下利用至少两个浓度已知的标准样品对传感器进行标定，以确定方程 (1) 的适用性及传感器参数 k_j ，而且标定时间与测量时间尽可能接近以避免上述干扰。

在实际应用过程中上述标定过程还存在一系列的问题，如：低浓度、高挥发性、高反应活性及高危险性（有毒有害易燃易爆）等标定样品不易配制、储存、携带或使用，存在技术及安全风险；标定样品及标定条件通常很难模拟实际情况，存在可靠与有效性风险；即便标定能够模拟实际情况，但有些使用现场也难以进行标定操作；即便可以现场标定操作，但许多用户也通常忽略进行标定使用。

例如，甲醛、苯等有机挥发物的标定样品就难以获得或使用。即便在应用最为广泛的工业与环境安全监测领域，尤其是煤矿及石油集输等场地，也难以现场标定，而忽视

或不当标定所导致的误报或不报的安全事故则时常发生。尤其是民用领域，例如家庭个人用血糖检测及室内燃气泄漏预警等，用户很少进行标定，由此引起的问题也常有报道。

目前解决这一问题的努力主要是提供安全、方便与可靠的自动标定义。例如，Honeywell 最近几年公开了多项传感器标定与自标定方法的专利（US7975525B2，US7661290B2，US2006/0266097A1，US2005/0262924A1，US7401493B2，US7581425B2，US7655186B2，US7071386B2，US6918281，US2006/0042351A1），Drager 最近也公开了几项传感器标定专利（US7704356B2，US7645362B2），这些专利的一个共同点就是它们都需要标准气体，只是产生标准气体的方法各有不同。有没有不需要标准气体的标定方法呢？

1987 年和 1989 年 City Tech 和 Drager 在分别公开了不依靠标定样品进行标定的专利（US4829809，US4833909），将一个电化学传感器放在充满样品的密闭容器内，让被测物质电解消耗殆尽后，按库仑电解法确定气体浓度，进而对传感器进行标定。

Industrial Scientific 在 2000 年公开了一项专利（US6055840），描述了一种通过定量调整控制气体扩散通道阻力求解气体浓度的方法，该方法需要知道待测气体的扩散系数及至少一个气体扩散通道的物理尺寸，因而实际应用也不方便。

然而，这些还属于实验室研究或分析方法，难以实际应用。目前，气体传感器的标定还一直依赖于使用由标准计量部门提供的标准浓度物质进行标定的方法。

发明内容

本发明的目的是针对目前技术的不足提出了一种利用传感器自身特性及物理化学规律对流体中物质浓度绝对值进行测量的方法和装置，不需要用标准物质对传感器特性进行标定。

其方法可表述如下：

使被测样品先后经过化学传感器至少两次，记录其每次测量的响应值；由传感器每次测量获得的传感器响应信号与物质浓度间的测量方程关系以及每次测量由于物理化学反应导致其浓度发生变化与反应中发生的质量、电量、热量变化所满足的质量方程关系组织联立方程组求解被测物质浓度及传感器标定参数。

当用电化学传感器进行测量时，其方法可表述为：

使被测样品先后经过电化学传感器至少两次，记录每次测量的响应值；通过电化学

传感器各次测量的电流值与样品浓度间测量方程关系及由于电解导致其浓度变化与消耗电量间的质量方程关系组成联立组求解所测样品浓度及传感器。

实现上述测量方法的一种装置由样品室，电化学传感器，泵及阀门组成，用于气体浓度分析时，所述样品室，电化学传感器，泵、阀门及管路组成循环流路；所述样品室为细长管路，分析时气体在其中的流动为活塞流，体积大于循环流路总体积的 95%，用于储存待分析流体样品；所述电化学传感器封闭于循环流路中，用于测量响应信号及对待测电化学活性组分进行电解；所述泵用于推动流体在循环流路中循环流动，可至少两次通过传感器。

实现上述测量方法的另一种装置由活塞样品室、三通阀、电化学传感器及缓冲室组成，其特征在于：所述活塞样品室、三通阀、电化学传感器及缓冲室通过管路依此串联连接，其中三通阀一通路接待分析样品；所述活塞样品室用于储存待分析流体及推动流体在管路及传感器中以恒定流速往复流动；所述电化学传感器用于测量响应信号及对待测电化学活性组分进行电解；所述缓冲室用于储存流体。

本发明另一种方法是传感器的零点采用测量得到，具体方法使被测样品先后经过电化学传感器至少两次，其中一次用于测定传感器的零点，记录每次测量的响应电流值；通过电化学传感器各次测量的电流值与样品浓度间测量方程关系及由于电解导致其浓度变化与消耗电量间的质量方程关系组成联立组求解所测样品浓度及传感器标定参数。

为了实现上述方法，本发明揭示了以下四种装置实现：

实现上述测量方法的一种装置由样品室、小气室、电化学传感器、泵及阀门组成，所述样品室，电化学传感器，泵及阀门由管路连接成循环气路，在循环气路中，电化学传感器与泵串联，在泵与电化学传感器的另一端通过阀门并联一小气室，其体积小于样品室的 1/10；所述样品室为细长管路，体积大于循环气路总体积的 95%，分析时气体在其中的流动为活塞流，用于储存待分析流体样品；所述电化学传感器封闭于循环流路中，用于测量响应信号及对待测电化学活性组分进行电解；所述泵用于推动流体在循环流路中循环流动，可至少两次通过传感器。

实现上述测量方法的另一种装置由样品室、毛细管路、电化学传感器、泵及阀门组成，所述样品室，电化学传感器，泵及阀门由管路连接成组成循环气路；所述样品室为细长管路，分析时气体在其中的流动为活塞流，体积大于循环气路总体积的 95%，用于

储存待分析流体样品；所述电化学传感器封闭于循环流路中，与传感器连通的进出气口为毛细管，毛细管截面面积与长度比小于传感器电极表观面积与气室厚度比的 5%，用于测量响应信号及对待测电化学活性组分进行电解；所述泵用于推动流体在循环流路中循环流动，可至少两次通过传感器。

实现上述测量方法的另一种装置由样品室、过滤器、电化学传感器、泵及阀门组成循环流路，所述样品室，电化学传感器，泵及阀门由管路连接成循环气路由管路组成循环气路，所述过滤器在传感器进气口前通过阀门并联与管路中并联于管路中；所述样品室为细长管路，分析时气体在其中的流动为活塞流，体积大于循环气路总体积的 95%，用于储存待分析流体样品；所述电化学传感器封闭于循环流路中，用于测量响应信号及对待测电化学活性组分进行电解；所述泵用于推动流体在循环流路中循环流动，可至少两次通过传感器。

实现上述测量方法的另一种装置由第一、第二样品室、电化学传感器、泵及阀门组成，所述第一样品室，电化学传感器，泵及阀门由管路组成第一循环气路；所述第二样品室，过滤器，泵及阀门由管路组成第二循环气路，两循环气路并联；所述样品室为细长管路，体积大于循环气路总体积的 95%，分析时气体在其中的流动为活塞流，用于储存待分析流体样品；所述电化学传感器封闭于循环流路中，用于测量响应信号及对待测电化学活性组分进行电解；所述泵用于推动流体在循环流路中循环流动，可至少两次通过传感器。

该方法是一种绝对浓度测量方法，克服了温度、湿度、压力及部分干扰气体对测量的影响，无需对传感器进行标定，可大大提高了测量的稳定性与可靠性。

通过上述装置实现了现场对传感器零点的直接测量，因而无需在测量前用零点气对传感器进行零点校准，简化测量步骤、降低了数据处理的复杂性，减少一级误差传递，从而进一步提高了测量结果的可靠性与重现性。

附图说明

为了使本发明的内容更容易被清楚地理解，下面根据具体实施例并结合附图，对本发明作进一步详细的说明，其中

图 1 为本发明实施例 1 的装置结构示意图；

图 2 为本发明实施例 2、5 装置的结构示意图；

图 3 为本发明实施例 3 装置的结构示意图；

图 4 为本发明实施例 4 装置的结构示意图；

图 5 为本发明实施例 6 装置的结构示意图；

图 6 为本发明方法测量值与气体实际浓度的对比图。

其中 1 阀门一，2 阀门二，3 阀门三，4 阀门四，5 泵一，6 电化学传感器，7 样品室，8 小气室，9 泵二，10 泵三，11 过滤器二，12 第二样品室，13 活塞样品室，14 三通阀，15 电缓冲室，16 过滤器。

具体实施方式

（实施例 1）

见图 1

本由样品室 7，电化学传感器 6，泵一 5，泵二 9 及阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3、阀门四 4 组成，所述样品室 7，电化学传感器 6，泵一 5 及阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3、阀门四 4 由管路连接成封闭循环流路；所述管路选择毛细管，毛细管内体积小于循环流路总体积的 5%为 4%；所述样品室 7 结构能保证循环分析时，气体在其中的流动为活塞流，结构为细长管路，总体积大于循环流路总体积的 95%为 96%；所述电化学传感器封闭在循环流路中，用于测量响应信号及对待测电化学活性组分进行电解，所述泵驱动气体在循环气路中循环流动，循环气体流速可通过气室体积及循环周期获得；泵一 5、在电化学传感器 6 及阀门三 3、阀门四 4 旁并联的一小气室 8 用于传感器零点现场测量的，其体积小于样品室 7 的 1/10。

实际测量过程按下述三步进行：

（1）采样：切换阀门一 1、阀门二 2，通过泵二 9 将气体经由阀门一 1、样品室 7、阀门二 2、泵二 9 抽入样品室 7。

（2）循环测量：通过阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3、阀门四 4 切换，同时打开泵一 5 让样品在循环泵的作用使气体经泵一 5、电化学传感器 6、阀门四 4、阀门二 2、样品室 7、阀门一 1、阀门二 2 再回到电化学传感器 6 循环流动，进行二次循环分析测量，气体经过传感器时被电解，气体每次循环经过传感器时传感器的响应值满足的测量方程可表达为：

$$i_0 = kC_0 + k_0 \quad (2)$$

$$i_1 = kC_1 + k_0 \quad (3)$$

其中 i_0 、 i_1 是二次测量传感器的响应值， k 为传感器灵敏度， k_0 为传感器底电流， C_0 、 C_1 分别为样品原始浓度及第 2 次测量时样品浓度，其未知数有 k 、 k_0 、 C_0 、 C_1 四个。

根据法拉第定律，传感器每次测量电解消耗样品导致其浓度变化关系质量方程可表达为：

$$nFV(C_1 - C_0) = i_0 \cdot t \quad (4)$$

其中 n 为反应电子数， F 为法拉第常数、 V 为样品室体积， t 为循环周期。

(3) 零点测量：当完成两次测量后，切换电磁阀 3、4 使气流方向变为 5、6、4、8、3、5，此时传感器对小循环气路内的活性气体组分气体进行耗尽式电解，足够长时间后传感器的响应值将接近于其零点响应值 k_0 。

这样通过联立方程 (2)、(3)、(4) 及直接测量的 k_0 可求解样品浓度 C_0 及传感器灵敏度 k 。

由该实施例可见该方法可以用于直接确定被测物质浓度，而无需在测量前对传感器进行标定；并且传感器的标定参数（如灵敏度与底电流）也可通过该方法直接求解出来，由于是在实际测量过程中计算传感器标定参数，因而该方法可以说是一种自标定方法；另外，该方法使用的是传感器两次响应值的差值，可以扣除温度、压力、流量与干扰物质对每次测量同等的贡献，因此相比于传统方法使用含有这些贡献的信号测量，具有更高的灵敏度、选择性与稳定性。

该方法的实现对气路结构、气路阻力及传感器灵敏度都有一定的要求，一般来说大小循环气路阻力要基本一致，这样才能保证零点测量时的气体流速与浓度测量的流速基本一致，另外传感器的灵敏度的选择需要满足两个条件：一是灵敏度合适（不能太大或太小），需要保证在大循环分析时气体每次循环导致的浓度梯度变化能够分辨且保证多次循环测试后浓度不会降得太低；二是保证条件一的前题下，灵敏度足够大，能在足够短时间内将小循环气路的活性气体耗尽。

本实施例用了 4 个阀门控制气流方向与通断，显然阀门一 1、阀门三 3 可用一个二位三通阀替代，阀门二 2、阀门四 4 也可用一个两位三通阀替代以减少气路组件数。

(实施例 2)

见图 2 是实现本发明方法第二种气路设计，包括样品室 7、电化学传感器 6、泵一 5 及阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3、阀门四 4，所述样品室 7，电化学传感器 6，泵一 5

及阀门一 1、阀门二 2 由管路连接成循环气路；所述样品室 7 为细长管路，分析时气体在其中的流动为活塞流，体积大于循环气路总体积的 95%为 98%，用于储存待分析流体样品；所述电化学传感器封闭于循环流路中，与传感器连通的进出气口为毛细管，毛细管截面面积与长度比小于传感器电极表观面积与气室厚度比的 5%为 2%，用于测量响应值及对待测电化学活性组分进行电解；所述泵 5 用于推动流体在循环流路中循环流动，可至少两次通过传感器。

实际测量按下述步骤进行：

(1) 采样：调整阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3、阀门四 4 状态及开启泵一 5、泵二 9 使气体经过阀门一 1、样品室 7、阀门二 2、泵二 9 收集到样品室 7 中，另一路气体经阀门一 1、阀门三 3、泵一 5、电化学传感器 6、阀门四 4、阀门二 2、泵二 9 流出。

(2) 零点测量：关闭阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3、阀门四 4 及关闭泵一 5、泵二 9，静止气体一段时间，此时传感器不断电解耗尽传感器小气室内的活性气体，当时间足够长时，传感器响应值为零点响应值。

(3) 循环测量：获得零点响应值后，开启气泵一 5，调整阀门状态，使气体在样品室 7、泵一 5、电化学传感器 6、样品室 7 构成的循环气路中多次循环分析。

该方法的实现对气路结构及传感器灵敏度也有一定的要求：所述传感器空腔体积应该足够小，传感器气体电极与样品接触面积足够大，与传感器连通的进出气口为毛细管，毛细管截面面积与长度比小于传感器电极表观面积与气室厚度比的 1%，这样无强制对流时气体扩散过程可忽略，传感器能在所需时间内完成 99%活性组分的电解。所述气体传感器的灵敏度应该合适：不能太大或太小，需要保证在循环分析时气体每次循环导致的浓度梯度变化能够分辨且保证多次循环测试后浓度不会降得太低。

当然与传感器连通的进出气孔可以不用毛细管，而用电磁阀在零点测量时切断传感器与气路的通路。

(实施例 3)

图 3 是实现本发明方法第三种气路设计，该装置由样品室 7、过滤器 16、电化学传感器 6、泵一 5 及阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3 组成循环流路，所述样品室 7，电化学传感器 6，泵一 5 及阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3 由管路连接成循环气路，所述过滤器在传感器进气口前通过阀门三 3 并联与管路中；所述样品室 7 为细长管路，分析时气体

在其中的流动为活塞流，体积大于循环气路总体积的 95% 为 99%，用于存待分析流体样品；所述电化学传感器封闭于循环流路中；所述泵用于推动流体在循环流路中循环流动，可至少两次通过传感器。

实际测量按下述步骤进行：

(1) 采样：切换阀门一 1、阀门二 2 及开启泵二 9 使气体经过阀门一 1、样品室 7、阀门二 2、泵二 9 收集到样品室 7 中；

(2) 循环测量：切换阀门一 1、阀门二 2，开启泵一 5，使气体在样品室 7、气泵一 5、阀门三 3、电化学传感器 6、样品室 7 构成的循环气路中多次循环分析。

(3) 零点测量：当满足足够的测量次数之后，切换阀门三 3 使气体流动路径变为样品室 7、气泵一 5、阀门三 3、过滤器 16、电化学传感器 6、样品室 7，气体先经过过滤器 16 后再流过传感器，此时传感器响应的电流为过滤掉活性组分的零点电流。

(实施例 4)

见图 4 是实现本发明方法第四种气路设计：由样品室 7、第二样品室 12、电化学传感器 6、泵一 5 及阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3、阀门四 4 组成，所述样品室 7，电化学传感器 6，泵一 5 及阀门一 1、阀门二 2 由管路组成第一循环气路；所述第二样品室 12，过滤器二 11，泵三 10、阀门三 3、阀门四 4 由管路组成第二循环气路，两循环气路并联；所述样品室为细长管路，体积大于循环气路总体积的 95%，为 99.5%，分析时气体在其中的流动为活塞流，用于储存待分析流体样品；所述电化学传感器封闭于循环流路中，用于测量响应值及对待测电化学活性组分进行电解；所述泵用于推动流体在循环流路中循环流动，可至少两次通过传感器，循环气体流速可通过气室体积及循环周期获得。

实际测量过程按下述三步进行：

(1) 采样：切换阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3、阀门四 4 通过泵二 9 分两路将其他抽入样品室 7 和第二样品室 12，一路经由阀门一 1、样品室 7、阀门二 2、气泵二 9 入样品室 7，一路经由阀门一 1、阀门三 3、第二样品室 12、阀门四 4、阀门二 2、泵二 9 入第二样品室 12。

(2) 循环测量：通过阀门一 1、阀门二 2 切换，同时打开泵一 5 让样品室 7 中的气体样品在循环泵的作用下经阀门一 1、泵一 5、电化学传感器 6、阀门二 2 再回到样品室

7 循环流动，进行二次循环分析测量。

(3) 零点测量：

分两步进行，首先在循环分析进行的同时，通过阀门三 3、阀门四 4 切换，同时打开气泵三让样品室 7 中的气体在泵的作用经阀门三 3、泵一 5、过滤器二 11、阀门四 4 再回到第二样品室 12 循环流动，由于 11 为活性物质过滤器，如活性炭或高锰酸钾等，气体流经过滤器后，活性成分被吸附或反应掉，这样经过一次循环后回到样品室的气体便是过滤活性成分后的零点气。

当完成两次测量后，切换电磁阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3、阀门四 4 打开气泵一 5，使气流方向变为第二样品室 12、阀门三 3、阀门一 1、气泵一 5、电化学传感器 6、阀门三 3、阀门四 4，再回到第二样品室 12 循环流动，此时在管路中流动的气体为零点气，传感器的响应值为零点响应值。

(实施例 5)

现结合图 2 说明本发明用于气体检测时的具体实施方法与装置：由样品室 7，电化学传感器 6，泵一 5 及阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3、阀门四 4 组成，所述样品室 7，电化学传感器 6，泵一、阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3、阀门四 4 及管路组成封闭循环流路；优选的方案是所述管路选择毛细管，毛细管内体积小于循环流路总体积的 5%，最好小于 1%；所述样品室结构能保证循环分析时，气体在其中的流动为活塞流，其优选结构为细长管路，总体积大于循环流路总体积的 95%，最好大于 99%；所述电化学传感器封闭在循环流路中，用于测量响应值及对待测电化学活性组分进行电解，所述泵驱动气体在循环气路中循环流动，循环气体流速可通过气室体积及循环周期获得。

分析的第一步是样品采集：打开阀门，可以通过外接泵二 9 将气体抽入样品室，也可以将样品直接通入样品室，使样品室充满待测样品。

然后切换阀门一 1、阀门二 2、阀门三 3、阀门四 4，同时打开泵一 5 让样品在循环泵的作用下三次循环经过传感器电解，气体每次经过传感器时的响应值可表达为如下的测量方程：

$$i_0 = kC_0 + k_0 \quad (3)$$

$$i_1 = kC_1 + k_0 \quad (4)$$

$$i_2 = kC_2 + k_0 \quad (5)$$

其中 i_0 、 i_1 、 i_2 是每次测量传感器的响应值， k 为传感器灵敏度， k_0 为传感器底电流， C_0 、 C_1 、 C_2 分别为样品原始浓度，第 2、第 3 次测量时样品浓度，其未知数有 k 、 k_0 、 C_0 、 C_1 、 C_2 五个。

根据法拉第定律，传感器每次测量电解消耗样品导致其浓度变化关系质量方程可表达为：

$$nFV(C_1 - C_0) = i_0 * t \quad (6)$$

$$nFV(C_2 - C_1) = i_0 * t \quad (7)$$

其中 n 为反应电子数， F 为法拉第常数、 V 为样品室体积， t 为循环周期。

上述 5 个方程可求解包括样品浓度，传感器灵敏度与底电流在内的参数，而无需用标准气体对传感器进行标定。

由该实施例可见该方法可以用于直接确定被测物质浓度，而无需在测量前对传感器进行标定；并且传感器的标定参数（如灵敏度与底电流）也可通过该方法直接求解出来，由于是在实际测量过程中计算传感器标定参数，因而该方法可以说是一种自标定方法；另外，该方法使用的是传感器两次响应值的差值，可以扣除温度、压力、流量与干扰物质对每次测量同等的贡献，因此相比于传统方法使用含有这些贡献的信号测量，具有更高的灵敏度、选择性与稳定性。

上述实施例介绍的是用电化学传感器进行测量的例子，而实际应用不限于此。如果采用其他类型的传感器，如通过物质质量、热量变化测量浓度的传感器，如测量过程中物质质量的变化满足质量方程且可计算，上述分析方法及装置也是适用的。

以下是对该方法进行归纳后的数学表述：

1. 一个待测浓度为 C_0 的样品经过同一个化学传感器连续测量 n 次。对第 j 次测量，传感器的进出口浓度分别为 C_{j-1} 与 C_j ，响应值 S_{j-1} 服从测量方程 (1)，即：

$$S_{j-1} = F(C_{j-1}, k_1, k_2 \dots k_m) \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (8)$$

或者

$$S_{j-1} - S_j = F(C_{j-1}, k_1, k_2 \dots k_m) - F(C_j, k_1, k_2 \dots k_m) \quad (9)$$

图 1 表明了一个循环法连续测量的例子。

2. 被测物质通过该化学传感器的浓度变化服从以下的质量方程（参见图 1）：

$$C_{j-1} - C_j = R(C_{j-1}, C_j, K_1, K_2 \dots K_p) / V \quad (10)$$

上式中, R 是被测物质在化学传感器内的平均消耗速率, 其中 K_j 是速率常数, 是与 V 分别是样品在化学传感器内的停留时间与气体体积, 是已知的设计数据。

被测物质的浓度 C_0 及标定参数由联立求解方程 (9) 与 (10) 确定, 其中连续测量的次数 n 由满足方程组给出唯一解的条件 (独立方程数目等于未知数数目, 即 $2n = (n+1) + m + p$ 确定, 即需要测量的次数

$$n = m + p + 1 \quad (11)$$

这样通过对同一样品的多次测量, 根据各次测量间的关联关系, 求解上述方程组便计算待测样品浓度及所用传感器标定参数。

(实施例 6)

现结合图 5 说明本发明的另一种实施方法与装置: 由活塞样品室 13、三通阀 14、电化学传感器 6 及缓冲室 15 组成, 所述活塞样品室 13、三通阀 14、电化学传感器 6 及缓冲室 15 通过管路依此串联连接, 其中三通阀 14 一通路接待分析样品; 所述活塞样品室 13 用于储存待分析流体及推动流体在管路及传感器中以恒定流速往复流动; 所述电化学传感器用于测量响应值及对待测电化学活性组分进行电解; 所述缓冲室 15 用于暂时储存流体。

采样: 切换三通阀 14, 拉动活塞采集待分析样品。

第一次分析: 切换三通阀 14, 以固定速度推动样品室活塞使气体经过电化学传感器 6、缓冲室 15, 原缓冲室 15 中的气体被排出, 记录传感器的响应值。

第二次分析: 以同样速度拉动样品室活塞使样品气经缓冲室 15、电化学传感器 6 回到样品室实现第二次测量。

上述测量可往复进行以获得所需的测量与质量方程组用于求解样品浓度及传感器参数。

在该实施例中, 可将缓冲室 15 替换为气体采样袋或可移动活塞的样品室。

活塞样品室 13 也可通过泵、阀与气袋的组合来实现, 通过阀门切换泵抽气方向, 使待分析气体在样品室与缓冲室之间往复流动。

由于气体样品于液体样品在分析方法上并无本质上的不同, 上述实施例中的方法可用于液体样品分析。

以下应用实施例说明的事如何将本发明的方法用于环境及人体呼出一氧化氮的测

量。

本例用来说明本发明如何用于环境及人体呼出一氧化氮的测量。呼气一氧化氮作为气道炎症的标志物可以用来诊断与跟踪监护哮喘等呼吸病。欧美国家还制定了标准鼓励和推荐这种无侵入性诊断技术，对检测精度与下限的要求不得高于 5 ppb。对于如此之低的浓度检测，气体传感器的灵敏度受检测环境湿度与其它干扰气体的影响而快速与显著的漂移。必须进行相比于高浓度检测更为频繁与专业的标定。

例如，专利 US20040082872 通过严格控制样品气温度（22 度）与湿度（70%）以及气敏元件的温度（22 度）实现了呼出气体的高灵敏度检测分析，并一定程度的减少了由温度与湿度引起的灵敏度漂移。但传感器多次使用后由于其它干扰气体的影响以及检测电极本身的老化或失活仍会出现灵敏度快速显著的漂移，必须更换传感器或对该传感器进行定期，例如每使用 7 天或一定的次数由专业人员按厂商提供的方法外部标定一次。

而本发明采用的分析方法扣除了传感器零点及灵敏度漂移的影响，无需对传感器进行标定，对呼出一氧化氮检测也无需对测量条件像专利 US20040082872 那样进行恒温恒湿控制，简化了测量装置，提高了测量的准确性与可靠性。

本实施例测试装置参见图 3。

测量时用标准气体在 5~300 ppb 范围内配 10 个浓度（5，10，20，40，60，80，150，200，250，300ppb）的 NO 气体，将其通入样品室 7 并完全置换其内部气体后，关闭阀门一 1、阀门二 2 同时打开泵一 5 实施循环电解，其体在管路中循环测量三次后根据得到曲线计算样品气浓度。图 5 为重复测量三次，将三次重复测量的平均值对配气浓度作图所得结果，并进行回归分析。由结果可见本方法所得结果基本与配气浓度吻合，在 5~300ppb 范围内，其线性相关性为 0.996。

以上所述的具体实施例，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施例而已，并不用于限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种测量流体中物质浓度的方法，其特征在于：使被测样品先后至少两次经过化学传感器，记录每次测量的响应值；由化学传感器每次测量获得的传感器响应值与物质浓度间的测量方程关系，以及每次测量由于物理化学反应导致其浓度发生变化与反应中发生的质量、电量、热量变化所满足的质量方程关系组成联立方程组，求解被测物质浓度及传感器标定参数。

2、根据权利要求 1 所述的测量流体中物质浓度的方法，其特征在于：当测量流体中电化学活性物质浓度时，所述的化学传感器为电化学电流型传感器，使用时使被测样品先后至少两次经过电化学传感器，记录每次测量的响应值；通过电化学传感器各次测量的响应值与样品浓度间测量方程关系及由于电解导致其浓度变化与消耗电量间的质量方程关系组成联立方程组求解所测样品浓度及传感器标定参数。

3、一种测量流体中物质浓度的方法，其特征在于：使被测样品先后至少两次经过电化学传感器，其中一次用于测定传感器的零点，记录每次测量的响应值；通过电化学传感器各次测量的电流值与样品浓度间测量方程关系及由于电解导致其浓度变化与消耗电量间的质量方程关系组成联立方程组，求解所测样品浓度及传感器标定参数。

4、一种测量流体中物质浓度的装置，用于实现权利要求 2 所述方法，其特征在于：由样品室，电化学传感器，泵及阀门组成，用于气体浓度分析时，所述样品室，电化学传感器，泵、阀门及管路组成循环流路；所述样品室为细长管路，分析时气体在其中的流动为活塞流，体积大于循环流路总体积的 95%，用于储存待分析流体样品；所述电化学传感器封闭于循环流路中，用于测量响应值及对待测电化学活性组分进行电解；所述泵用于推动流体在循环流路中循环流动，可至少两次通过传感器。

5、一种测量流体中物质浓度的装置，用于实现权利要求 2 所述方法，其特征在于：由活塞样品室、三通阀、电化学传感器及缓冲室组成，所述活塞样品室、三通阀、电化学传感器及缓冲室通过管路依此串联连接，其中三通阀一通路接待分析样品；所述活塞样品室用于储存待分析流体及推动流体在管路及传感器中以恒定流速往复流动；所述电化学传感器用于测量响应值及对待测电化学活性组分进行电解；所述缓冲室用于储存流体。

6、一种测量流体中物质浓度的装置，用于实现权利要求 3 所述方法，其特征在于：由样品室、小气室、电化学传感器、泵及阀门组成，所述样品室，电化学传感器，泵及阀门由管路连接成循环气路，在循环气路中，电化学传感器与泵串联，在泵与电化学传感器的另一端通过阀门并联一小气室，其体积小于样品室的 1/10。

7、一种测量流体中物质浓度的装置，用于实现权利要求 3 所述方法，其特征在于：由样品室、毛细管路、电化学传感器、泵及阀门组成，所述样品室，电化学传感器，泵及阀门由管路连接成组成循环气路；所述电化学传感器封闭于循环流路中，与传感器连通的进出气口为毛细管，毛细管截面面积与长度比小于传感器电极表观面积与气室厚度比的 5%。

8、一种测量流体中物质浓度的装置，用于实现权利要求 3 所述方法，其特征在于：由样品室、过滤器、电化学传感器、泵及阀门组成循环流路，所述样品室，电化学传感器，泵及阀门由管路连接成循环气路，所述过滤器在传感器进气口前通过阀门并联与管路中并联于管路中。

9、一种测量流体中物质浓度的装置，用于实现权利要求 3 所述方法，其特征在于：由样品室、第二样品室、电化学传感器、泵及阀门组成，所述样品室，电化学传感器，泵及阀门由管路组成第一循环气路；所述第二样品室，过滤器，泵及阀门由管路组成第二循环气路，两循环气路并联。

10、根据权利要求 6~9 任一所述的测量流体中物质浓度的装置，其特征在于：所述样品室为细长管路，分析时气体在其中的流动为活塞流，体积大于循环气路总体积的 95%，用于储存待分析流体样品；所述电化学传感器封闭于循环流路中，用于测量响应信号及对待测电化学活性组分进行电解；所述泵用于推动流体在循环流路中循环流动，可至少两次通过传感器。

11、根据权利要求 6~9 任一所述的测量流体中物质浓度的装置，其特征在于：所述管路为毛细管。

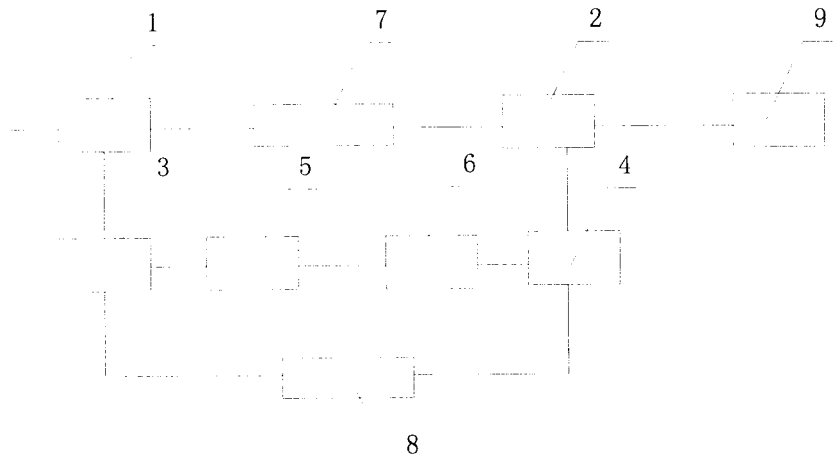


图 1

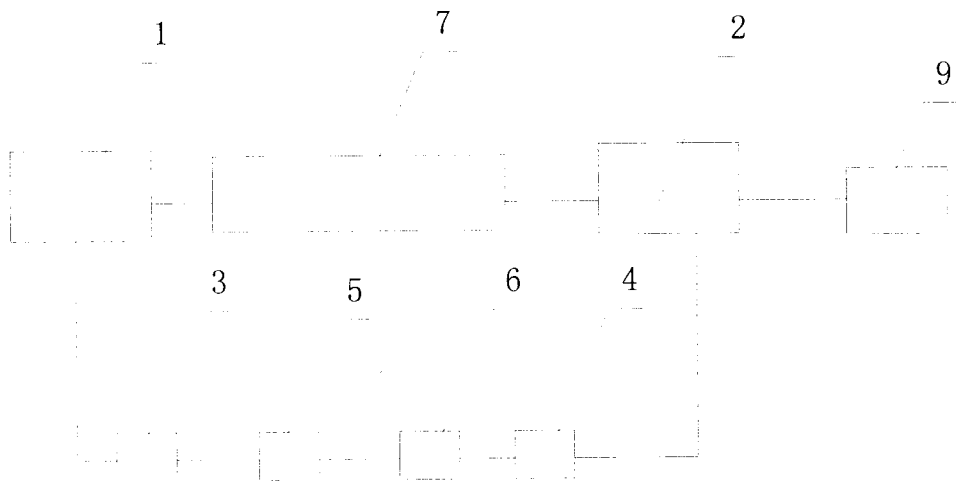


图 2

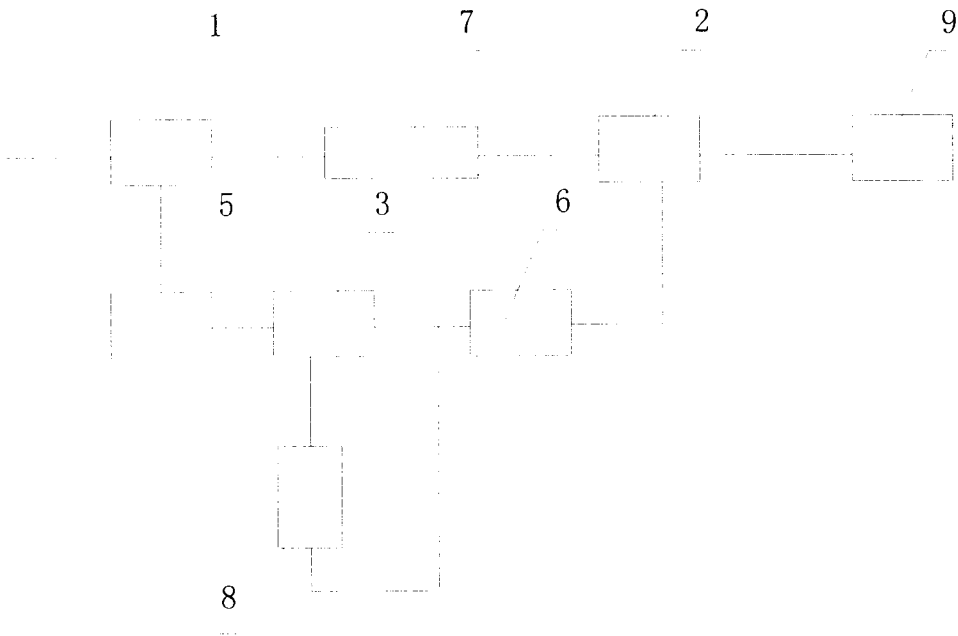


图 3

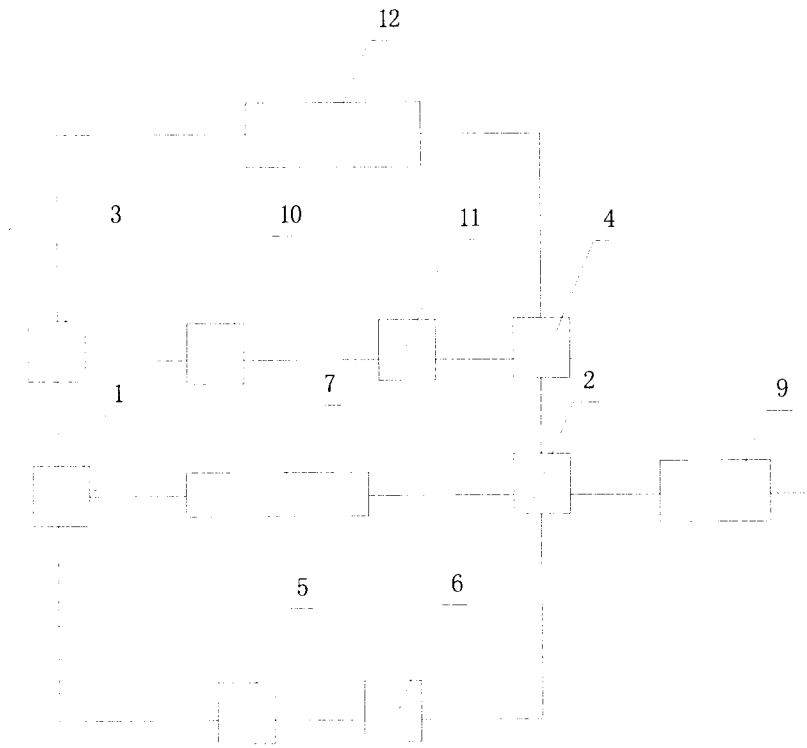


图 4

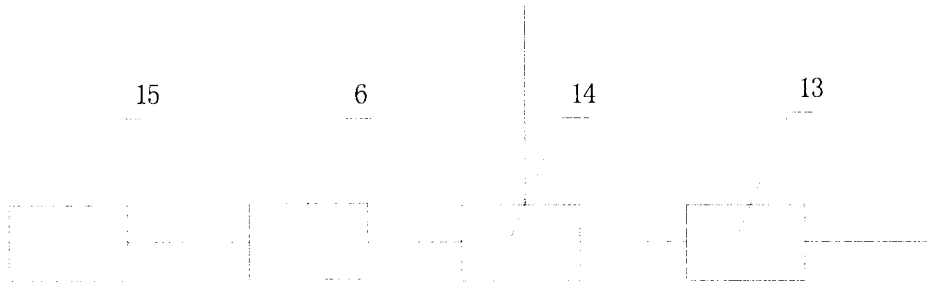


图 5

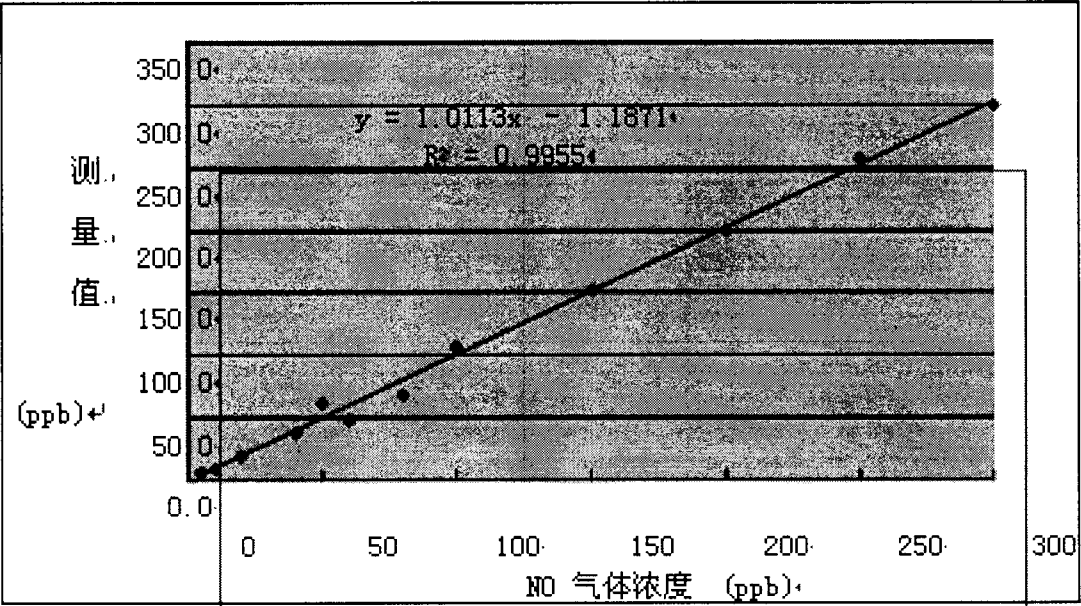


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/000718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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: G01N 27, G01N 33

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)

CNKI, WPI, EPODOC: chemical sensor, self calibrat+, electrochemical

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN 202693516 U (SUNVOU MEDICAL ELECTRONIC WUXI CO., LTD.), 23 January 2013 (23.01.2013), see particular embodiments	9-10
P, X	CN 202676655 U (SUNVOU MEDICAL ELECTRONIC WUXI CO., LTD.), 16 January 2013 (16.01.2013), see particular embodiments	7, 10-11
P, X	CN 202631479 U (SUNVOU MEDICAL ELECTRONIC WUXI CO., LTD.), 26 December 2012 (26.12.2012), see particular embodiments	8, 10
P, X	CN 202676656 U (SUNVOU MEDICAL ELECTRONIC WUXI CO., LTD.), 16 January 2013 (16.01.2013), see particular embodiments	6, 10-11
P, X	CN 202631480 U (SUNVOU MEDICAL ELECTRONIC WUXI CO., LTD.), 26 December 2012 (26.12.2012), see particular embodiments	5
P, X	CN 202676663 U (SUNVOU MEDICAL ELECTRONIC WUXI CO., LTD.), 16 January 2013 (16.01.2013), see particular embodiments	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17 September 2013 (17.09.2013)	Date of mailing of the international search report 03 October 2013 (03.10.2013)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Lihua Telephone No.: (86-10) 62085676

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/000718**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN 102778541 A (SUNVOU MEDICAL ELECTRONIC WUXI CO., LTD.), 14 November 2012 (14.11.2012), see particular embodiments	1-3
X	CN 101368927 A (WUXI SUNVOU BIOTECH CO., LTD.), 18 February 2009 (18.02.2009), see particular embodiments, and claims 1-4	1-3, 6-9, 11
Y		4, 10
X	CN 101393199 A (WUXI SUNVOU BIOTECH CO., LTD.), 25 March 2009 (25.03.2009), see particular embodiments, and claims 1-5	1-3, 5-9, 11
Y		4, 10
Y	CN 101368921 A (WUXI SUNVOU BIOTECH CO., LTD.), 18 February 2009 (18.02.2009), see particular embodiments, and claims 1-8	4, 10
A	US 2005241959 A (HEWLETT-PACKARD DEV CO LP), 03 November 2005 (03.11.2005), the whole document	1-11
A	WO 2007079025 A2 (MEDTRONIC MINIMED INC.), 12 July 2007 (12.07.2007), the whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2013/000718

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 202693516 U	2013.01.23	None	
CN 202676655 U	2013.01.16	None	
CN 202631479 U	2012.12.26	None	
CN 202676656 U	2013.01.16	None	
CN 202631480 U	2012.12.26	None	
CN 202676663 U	2013.01.16	None	
CN 102778541 A	2012.11.14	None	
CN 101368921 A	2009.02.18	CN 101368921 B	2011.11.16
		WO 2010025600 A	2010.03.11
CN 101393199 A	2009.03.25	None	
CN 101368927 A	2009.02.18	CN 101368927 B	2011.10.19
		WO 2010025601 A	2010.03.11
		US 2011197649 A	2011.08.18
US 2005241959 A	2005.11.03	EP 1591782 A	2005.11.12
		JP 2005315886 A	2005.11.10
WO 2007079025 A2	2007.07.12	CA 2633326 A	2007.07.12
		US 2007163894 A	2007.07.19
		US 7774038 B	2010.08.10
		EP 1968448 A2	2008.09.17
		EP 1968448 B1	2012.10.03
		JP 2009521999 A	2009.06.11
		US 2010324853 A	2010.12.23
		US 8249683 B	2012.08.21
		EP 2442101 A	2012.04.18
		US 2012123690 A	2012.05.17
		US 2012310063 A	2012.12.06
		DK 1968448 T	2013.01.21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/000718

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC:

G01N 27/26 (2006.01) i

G01N 27/416 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/000718

A. 主题的分类

参见附加页

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: G01N27, G01N33

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))

CNKI, WPI, EPODOC: 化学传感器, 自标定, 自校准, 电化学, chemical sensor, self calibrat+, electrochemical

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
P,X	CN202693516 U(尚沃医疗电子无锡有限公司)23.1 月 2013(23.01.2013), 参见具体实施方式	9-10
P,X	CN202676655 U(尚沃医疗电子无锡有限公司)16.1 月 2013(16.01.2013), 参见具体实施方式	7, 10-11
P,X	CN202631479U(尚沃医疗电子无锡有限公司)26.12 月 2012(26.12.2012), 参见具体实施方式	8, 10
P,X	CN202676656 U(尚沃医疗电子无锡有限公司)16.1 月 2013(16.01.2013), 参见具体实施方式	6, 10-11
P,X	CN202631480U(尚沃医疗电子无锡有限公司)26.12 月 2012(26.12.2012), 参见具体实施方式	5
P,X	CN202676663 U(尚沃医疗电子无锡有限公司)16.1 月 2013(16.01.2013), 参见具体实施方式	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

“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

17.9 月 2013 (17.09.2013)

国际检索报告邮寄日期

03.10 月 2013 (03.10.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

王丽华

电话号码: (86-10) 62085676

C(续). 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
P,X	CN102778541A(尚沃医疗电子无锡有限公司)14.11 月 2012(14.11.2012), 参见具体实施方式	1-3
X	CN101368927A(无锡尚沃生物科技有限公司)18.2 月 2009(18.02.2009), 参见具体实施方式以及权利要求 1-4	1-3, 6-9, 11
Y		4, 10
X	CN101393199A(无锡尚沃生物科技有限公司)25.3 月 2009(25.03.2009), 参见具体实施方式以及权利要求 1-5	1-3, 5-9, 11
Y		4, 10
Y	CN101368921A(无锡尚沃生物科技有限公司)18.2 月 2009(18.02.2009), 参见具体实施方式以及权利要求 1-8	4, 10
A	US2005241959A(HEWLETT-PACKARD DEV CO LP) 03.11 月 2005 (03.11.2005), 全文	1-11
A	WO2007079025A2(MEDTRONIC MINIMED INC) 12.7 月 2007 (12.07.2007), 全文	1-11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/000718

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN202693516 U	2013-01-23	无	
CN202676655U	2013-01-16	无	
CN202631479U	2012-12-26	无	
CN202676656U	2013-01-16	无	
CN202631480U	2012-12-26	无	
CN202676663 U	2013-01-16	无	
CN102778541A	2012-11-14	无	
CN101368921A	2009-02-18	CN101368921B	2011-11-16
		WO2010025600A	2010-03-11
CN101393199A	2009-03-025	无	
CN101368927A	2009-02-18	CN101368927B	2011-10-19
		WO2010025601A	2010-03-11
		US2011197649A	2011-08-18
US2005241959A	2005-11-03	EP1591782A	2005-11-12
		JP2005315886A	2005-11-10
WO2007079025A2	2007-07-12	CA2633326A	2007-07-12
		US2007163894A	2007-07-19
		US7774038B	2010-08-10
		EP1968448A2	2008-09-17
		EP1968448B1	2012-10-03
		JP2009521999A	2009-06-11
		US2010324853A	2010-12-23
		US8249683B	2012-08-21
		EP2442101A	2012-04-18
		US2012123690A	2012-05-17
		US2012310063A	2012-12-06
		DK1968448T	2013-01-21

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:

G01N27/26 (2006.01) i

G01N27/416 (2006.01) i