



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110646561 A

(43)申请公布日 2020.01.03

(21)申请号 201910956584.2

(22)申请日 2019.10.10

(71)申请人 杭州浅海科技有限责任公司

地址 310051 浙江省杭州市滨江区长河街
道长河路475号2幢13层1301室

(72)发明人 童海明 桑泉 刘鹏王 王景桦
任海元

(74)专利代理机构 杭州中利知识产权代理事务
所(普通合伙) 33301

代理人 卢海龙

(51)Int.Cl.

G01N 31/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种定时注入试剂的流动注射法

(57)摘要

本发明涉及海洋检测技术领域,具体公布了一种定时注入试剂的流动注射法,通过控制试剂在单次注入过程中的时间,即控制试剂在单次注入过程中在试样当中的位置,试样和试剂的动力系统均采用可定量的泵阀系统,单次注样过程可控可调,通过连续不断的重复注样,在整个液路系统中实现液体的持续流动,通过确保测量光程内的化学成分稳定,并调节采样时间,即可满足对测量值的稳定性要求。

1. 一种定时注入试剂的流动注射法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 根据测试需求调节试样单次注入体积 V ,使 $\frac{\pi R^2 L_{光}}{4V}$ 的值为整数,从而保证在每次测量时有同样浓度波动周期的信号在检测通道内,其中光程 $L_{光}$ 是液体在光电检测模块中检测通道的长度, R 是试样和试剂混合后的管路内部直径;

2) 根据试样单次注入体积 V 以及注入速率 v ,确定单次注入周期, $T = t + \tau_{\#} = \frac{V}{v} + \tau_{\#}$,其中 $\tau_{\#}$ 为试样的延时;

3) 控制试剂在试样单次注入周期中的注入时刻,满足 $t_0 = t_{液} + t_{电}$,使各个单次注入周期中试剂的注入时刻保持一致,从而使试剂在单次注入过程中在试样当中的位置保持一致,其中 $t_{液}$ 是由液路引起的延时, $t_{电}$ 是为了满足时序要求而加入的可控延时。

2. 根据权利要求1所述的定时注入试剂的流动注射法,,其特征在于,

需要注入多种注入量相同的试剂时,调整各试剂的延时参数 $t_{电}$,使 $t_{1液} + t_{1电} = t_{2液} + t_{n电}$,以确保各种试剂能够在每个注入周期的相同时间点处交汇,从而使每次单独注入试样后,混合液体的试剂混合点在光学检测模块通道内的位置固定。

3. 根据权利要求1所述的定时注入试剂的流动注射法,其特征在于,需要注入多种注入量不相同的试剂时,包括以下步骤:

1) 调整试剂的延时参数 $t_{电}$,使得各种试剂能够在每个注入周期的相同时间点处交汇, $t_{1液} + t_{1电} = t_{2液} + t_{2电} = t_{n液} + t_{n电}$,从而使每次单独注样后,混合液体的试剂混合点在光学检测模块通道内的位置固定;

2) 根据各试剂不同的单次注入量,确定各试剂的泵阀开通时间 t_1 到 t_n ;

3) 调整各种试剂的延时参数 $t_{1电}$ 到 $t_{n电}$,使 $t_1 + \frac{\tau_1}{2} = t_2 + \frac{\tau_2}{2} = t_n + \frac{\tau_n}{2}$,从而保持多种试剂注射时的时间点的中心值重合。

一种定时注入试剂的流动注射法

技术领域

[0001] 本发明涉及海洋检测技术领域,具体为一种定时注入试剂的流动注射法。

背景技术

[0002] 水质检测仪器,是用于检测水体中不同物质的浓度的化学分析仪器,用于测量饮用水中各种微量元素的含量,检测各种产生严重污染水体的工厂的排放是否达标,检查污水处理厂的处理效果,观测河流、湖泊等淡水中的受污染情况,观察海水中各种营养盐成分的分布与变化等。

[0003] 在海洋中进行环境分析时,由于海洋应用的独特需求,使环境分析仪有自己的独特性:1)、没有气路;2)、气泡的影响显著增大;3)、始终填满的液路。

[0004] 面向海洋的环境分析仪在测量的准确性和稳定性方面存在较大差距,产生这样问题的因素包括以下几个方面:

[0005] 1)、气泡的影响,如前所述,气泡是面向海洋的环境分析仪无法避免的影响因素,是影响仪器数值稳定性的重要因素。可以通过液路设计或者加入除泡剂等方式减少其影响;

[0006] 2)、生物附着的影响,生物附着现象是所有海洋仪器都需要面对的问题,现在还没有行之有效的方式予以完全避免,在环境分析仪中,可以选择适当的液路设计和注射方式进行降低;

[0007] 3)、化学试剂失调的影响,在使用光度法进行检测时,多数情况下会使用到多种试剂,根据化学反应的需求,这些试剂需要按照一定的顺序注入到被测水体,而且注入的时间间隔、每次注入的试剂量也要满足一定需求。例如,在某种检测硅酸盐含量的方法中就使用了3种化学试剂,每次反应所需比例为1:1:2,化学试剂按顺序分别注入试样,每次注入1种,3种试剂的注入间隔分别位20秒和40秒。

[0008] 如前所述,面向海洋的仪器大多采用连续测量,且实用流动注射法,化学反应要在相应的管路种进行。在实际使用中发现,化学反应的程度会进行不同程度的波动。在同一个多参数仪器中,有的参数化学反应波动较大,有的参数化学反应波动较小。在多台同样的仪器中进行对比时也会发现,相同参数的波动也有大有小,不同参数之间、相同参数之间的规律比较难以掌握。

[0009] 这样的波动与气泡对仪器产生的影响相互结合,会进一步造成测量值的不稳定,由于两种影响因素的产生条件等具有随机性,为后期处理带来很大困难。

[0010] 在流动注射法中,没有专门的模块存用于定量试样和试剂,也没有用于化学反应的专用模块,试样和试剂在管路中持续流动。根据化学反应的需要,试剂在特定时间点注入到试样中。同样,完成化学反应的试样也会持续流动,在检测模块中单向流动,一端进入,一段流出。

[0011] 现阶段中,试剂的注入均采用分时注入,即在某些特定点上短时间注入,其他时间段关闭。当反应只需要一种试剂时,显而易见,化学反应只在试剂注入点处进行,其他点没

有变化,导致化学反应不均匀。当反应需要两种或更多试剂时,非常容易产生的问题,就是两种试剂之间可能完全无法相遇,所以液路中可能有几种情况:完全没有试剂,只有试剂1,只有试剂2,两种试剂都有。所以在最终的液路上的情况上看,可以更朴素的认为,化学反应也不完全。

[0012] 而电子采样速度很快,常用的采样率在几十kspS,甚至几十MspS,如此高的采样率,想要每次都在同样反应程度的阶段进行采样,是非常难控制的。

发明内容

[0013] (一)解决的技术问题

[0014] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种定时注入试剂的流动注射法,通过确保测量光程内的化学成分稳定,并调节采样时间,可满足对测量值的稳定性要求。

[0015] (二)技术方案

[0016] 本发明提供如下技术方案:

[0017] 一种定时注入试剂的流动注射法,包括以下步骤:

[0018] 1) 根据测试需求调节试样单次注入体积 V ,使 $\frac{\pi R^2 L_{光}}{4V}$ 的值为整数,从而保证在每次测量时有同样浓度波动周期的信号在检测通道内,其中光程 $L_{光}$ 是液体在光电检测模块中检测通道的长度, R 是试样和试剂混合后的管路内部直径;

[0019] 2) 根据试样单次注入体积 V 以及注入速率 v ,确定单次注入周期, $T = t + \tau_{\#} = \frac{V}{v} + \tau_{\#}$,其中 $\tau_{\#}$ 为试样的延时;

[0020] 3) 控制试剂在试样单次注入周期中的注入时刻,满足 $t_0 = t_{液} + t_{电}$,使各个单次注入周期中试剂的注入时刻保持一致,从而使试剂在单次注入过程中在试样当中的位置保持一致,其中 $t_{液}$ 是由液路引起的延时, $t_{电}$ 是为了满足时序要求而加入的可控延时。

[0021] 进一步的,需要注入多种注入量相同的试剂时,调整各试剂的延时参数 $t_{电}$,使 $t_{1液} + t_{1电} = t_{2液} + t_{2电} = t_{n液} + t_{n电}$,以确保各种试剂能够在每个注入周期的相同时间点处交汇,从而使每次单独注入试样后,混合液体的试剂混合点在光学检测模块通道内的位置固定。

[0022] 进一步的,需要注入多种注入量不相同的试剂时,包括以下步骤:

[0023] 1) 调整试剂的延时参数 $t_{电}$,使得各种试剂能够在每个注入周期的相同时间点处交汇, $t_{1液} + t_{1电} = t_{2液} + t_{2电} = t_{n液} + t_{n电}$,从而使每次单独注样后,混合液体的试剂混合点在光学检测模块通道内的位置固定;

[0024] 2) 根据各试剂不同的单次注入量,确定各试剂的泵阀开通时间 t_1 到 t_n ;

[0025] 3) 调整各种试剂的延时参数 $t_{1电}$ 和 $t_{n电}$,使 $t_1 + \frac{\tau_1}{2} = t_2 + \frac{\tau_2}{2} = t_n + \frac{\tau_n}{2}$,从而保持多种试剂注射时的时间点的中心值能够重合。

[0026] (三)有益效果

[0027] 与现有技术相比,本发明具备以下有益效果:

[0028] 通过控制试剂在单次注入过程中的时间,即控制试剂在单次注入过程中在试样当中的位置,试样和试剂的动力系统均采用可定量的泵阀系统,单次注样过程可控可调,通过连续不断的重复注样,在整个液路系统中实现液体的持续流动,通过确保测量光程内的化

学成分稳定,并调节采样时间,即可满足对测量值的稳定性要求。

具体实施方式

[0029] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,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。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 实施例一:

[0031] 只有一种试剂注入的情况。

[0032] 在本发明中,试样单次注入量为体积V,管路内壁直径为R,单次注样时,在管路内的进液长度为L,它们之间的关系满足下式:

$$[0033] \quad V = \frac{\pi R^2 L}{4}$$

[0034] 其中,V为在实际工作时,所需要控制的量,可以根据泵阀的具体情况采用不同的方式进行调节;管路内壁直径R是试样和试剂混合后的管路内部直径,当液路内部直径不能保持一致时,避免混淆;L是单次注样的液体推进长度,表征了液体流动时的最小步长。

[0035] 应用中,体积V的试样注入需要一定的时间t,本发明中,试样注入速率v可控,三者之间的关系满足:

$$[0036] \quad t = \frac{V}{v}$$

[0037] 单独注样所用时间,除了液体注入时间外,还包括试样的延时 $\tau_{\text{样}}$,其影响因素包括泵阀开关延时、可控延时等,泵阀开关延时与具体泵阀选择有关,但选定以后是一个相对稳定值,可控延时是为了满足时序需要进行的可以控制的人为的延时。在应用中,可以将两者合并,按照一个延时参数设计。那么,单次注样的时间或周期T应该满足:

$$[0038] \quad T = t + \tau_{\text{样}}$$

[0039] 本发明中,试剂的单次注入量很小,远远小于试样的注入量,可以忽略不记。因此,在将试剂注入到试样中以后,总体的体积仍然是V,也就是说,单次注样的时间或周期T可以认为不变。

[0040] 在每个单次注样周期T中,试剂注入时刻 t_0 应该满足下式:

$$[0041] \quad t_0 = t_{\text{液}} + t_{\text{电}}$$

[0042] 其中, $t_{\text{液}}$ 是由液路引起的延时, $t_{\text{电}}$ 是为了满足时序要求而加入的可控延时。在每个注样周期T内,保证试剂注入时刻 t_0 的稳定性能对以后测量值的稳定性产生重大影响。

[0043] 当试剂注入试样中以后,混合液体将在液路中流动,按照化学反应要求,流动一个特定的时间后,会进入光电检测模块,进行显色值测量。

[0044] 根据仪器不同量程的需要,会使不同长度的液体在光电检测模块中流通,也就是说会有不同长度的光程。

[0045] 在检测模块的测量通道中,包括单个注样周期信号个数n应该满足以下关系:

$$[0046] \quad n = \frac{L_{\text{光}}}{L}$$

[0047] 可见,光程 $L_{光}$ 和单次注入时的进液长度 L 的比值就是单个注样周期信号个数 n , n 是一个随进液长度 L 变化的比值,而进液长度 L 是随注入体积 V 而变化的量,可以由外部直接控制。

[0048] 为保证 n 是一个整数 N ,即 N 满足

$$[0049] \quad N = \frac{L_{光}}{L} = \frac{\pi R^2 L_{光}}{4V}$$

[0050] 只需调节单次注入体积 V 即可,从而保证在每次测量时,可以有同样浓度波动周期的信号在检测通道内。

[0051] 实施例二:

[0052] 当需要两种试剂时,如果两种试剂注入量相同,可以先按照单试剂情况处理试剂1的注入时间 t_1 ,此时 t_1 满足

$$[0053] \quad t_1 = t_{1液} + t_{1电}$$

[0054] 其中, $t_{1液}$ 由试剂1的液路影响,在不同应用中其值不同,不受软件控制; $t_{1电}$ 是由软件控制的人为延时,用于满足系统的时序要求。

[0055] 然后按照单试剂情况处理试剂2注入时间 t_2 ,此时 t_2 满足

$$[0056] \quad t_2 = t_{2液} + t_{2电}$$

[0057] 其中,函数定义与前述相同。

[0058] 最后调整两种试剂的延时参数,使得两种试剂能够在每个注入周期的相同时间点处交汇,即满足

$$[0059] \quad t_1 = t_2$$

[0060] 进行化学反应,此时应该注意,最终要确保每次单独注样后,混合液体的试剂混合点在光学检测模块通道内的位置固定。

[0061] 实施例三:

[0062] 两种试剂注入量不同时,一般来说,会导致相应的泵阀保持开通状态的时间长度不同。

[0063] 首先按照单试剂情况处理试剂1和试剂2的注入时间,分别得到 t_1 和 t_2 之间的关系;然后根据试剂的单次注入量,确定试剂的泵阀开通时间 τ_1 和 τ_2 ;最后通过调整两种试剂的延时参数 $t_{1电}$ 和 $t_{2电}$,此时,保持两种试剂注射时的时间点的中心值能够重合,即满足

$$[0064] \quad t_1 + \frac{\tau_1}{2} = t_2 + \frac{\tau_2}{2}$$

[0065] 也就是说,至少在时间上,要保证让注射时间长的试剂能够完全覆盖时间短的试剂,这样才能保证试剂之间进行充分混合、反应。

[0066] 同样,最终要根据试剂混合点在光学检测通道内的位置同时调节两种试剂的时间参数,保证整体测量的稳定性。

[0067] 实施例四

[0068] 当有更多种试剂时,可以根据不同的情况参考两种试剂的不同情况,只要保证光学检测通道内各种试剂混合点的组成能够重现即可。

[0069] 当有 n 种不同注入量的试剂时,若 $1 < i < n$ 时,则第 i 种试剂的注入时刻为 t_i ,注入完成时刻为 $t_i + \tau_i$,其注入时刻中心点时刻为 $t_i + \frac{\tau_i}{2}$,为了应用本发明,只需要满足所有试剂

注入时刻中心点对齐即可,即

$$[0070] \quad t_1 + \frac{\tau_1}{2} = t_i + \frac{\tau_i}{2}$$

[0071] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。