



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101796393 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 200880105320.6
 (22) 申请日 2008.08.29
 (30) 优先权数据
 60/967,576 2007.09.05 US
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2010.03.02
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/US2008/010265 2008.08.29
 (87) PCT申请的公布数据
 W02009/032205 EN 2009.03.12
 (73) 专利权人 通用电气分析仪器公司
 地址 美国科罗拉多州
 (72) 发明人 G·B·康韦 M·R·斯卡尔
 P·梅兰松 G·K·弗兰西斯 P·黄
 (74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
 代理人 程伟
 (51) Int. Cl.
 G01N 21/35(2006.01)
 G01N 33/18(2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 1898562 A, 2007.01.17, 说明书第4页倒

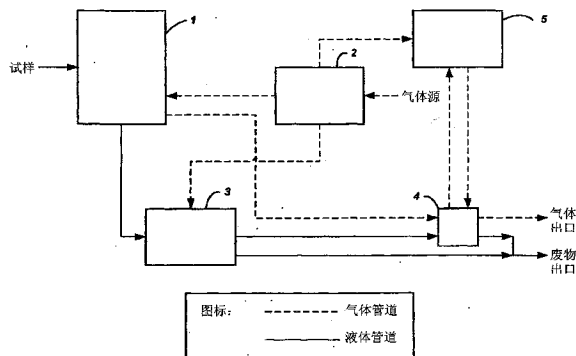
数2-3段,图1.
 CN 1898562 A, 2007.01.17, 说明书第4页倒
 数2-3段,图1.
 JP 2006-271431 A, 2006.10.12, 第
 0010-0021段.
 JP 2006-271431 A, 2006.10.12, 第
 0010-0021段.
 CN 2307958 Y, 1999.02.17, 说明书第2页
 1-2段,图1.
 US 4294799 A, 1981.10.13, 全文.

审查员 周宏卉

权利要求书9页 说明书26页 附图7页

(54) 发明名称
 用于处理包含有机材料的含水试样的装置及其利用方法

(57) 摘要
 本发明描述了用于测量含水试样中有机和无机碳或其他材料浓度的装置和方法、相关的特别适用的部件和配件以及相关的控制、操作和监测系统。



CN 101796393 B

1. 一种用于处理包含有机材料的含水试样的装置,其包括:

a) 反应器,其具有反应器入口端和出口端以及在环境温度和压力以上的条件下包含含水试样的反应器内部;

b) 在所述反应器入口端和出口端处的高压流体反应器阀构件,所述反应器阀构件当处于开阀模式时能够使得流体分别流入或流出反应器内部,或可选择地,当处于关阀模式时密封反应器内部;

c) 反应器加热系统,其能够快速并循环地加热反应器内部和密封在反应器内部的含水试样至在环境条件以上的温度和压力,同时反应器内部和反应器阀构件使得试样保持在密封条件下;以及

d) 反应器冷却系统,其适于在加热循环后快速并循环地冷却反应器内部和密封在反应器内部的反应器产物。

2. 根据权利要求 1 所述的装置,其中反应器加热系统能够加热反应器内部和密封在反应器中的含水试样至 150°C 至 650°C 的温度。

3. 根据权利要求 1 所述的装置,其中反应器加热系统能够加热反应器内部和密封在反应器中的含水试样至高至足以在反应器内部生成超临界流体条件的温度和压力,同时反应器内部和反应器阀构件使得试样保持在密封条件下。

4. 根据权利要求 1 所述的装置,其中,每个反应器阀构件包括具有主流体入口和主流体出口的阀壳体,位于阀壳体内部的可移动阀柱塞元件,所述阀柱塞元件的前部包括聚合物的或弹性的柱塞密封构件,所述柱塞密封构件的一部分的尺寸和形状被设计为,当阀柱塞元件处在前移位置时该部分配合并塞住主流体出口,当阀柱塞元件处在收缩位置时该部分开启主流体出口。

5. 根据权利要求 4 所述的装置,所述阀构件进一步包括用于交替地前移或收缩阀柱塞元件的马达。

6. 根据权利要求 4 所述的装置,所述阀壳体进一步包括吹扫气入口和吹扫气出口,由此吹扫气能够流经阀壳体内部,同时阀柱塞元件密封主流体出口。

7. 根据权利要求 1 所述的装置,其中反应器加热系统包括中空管状加热元件,且反应器在加热元件的中空内部。

8. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述反应器冷却系统包括风扇,该风扇的位置靠近反应器,其被定向为沿反应器的外部吹扫环境空气。

9. 根据权利要求 7 所述的装置,其中管状加热元件在每端都有开口,且其中反应器冷却系统包括风扇,该风扇的位置靠近加热元件的一个开口端,且被定向为经加热元件的中空内部且沿着反应器的外部吹动环境空气。

10. 一种分析装置,包括如权利要求 1 所述的用于处理包含有机材料的含水试样的装置,所述分析装置进一步包括:试样处理单元,其包括多个阀和通过三通阀连接至盘管和包含低 TOC 稀释水的储罐的注射器,其中所述盘管的体积至少与注射器体积一样大;泵部件,其有效地从试样源抽取试样并通过导管连接将其递送至流体互连元件;连接至盘管的混合/喷射室,所述室包括喷射元件以喷射不含 CO₂ 气体通过室中的溶液/悬浮液;连接至喷射元件的压缩的不含 CO₂ 气体源和气体控制模块以控制该气体的流量和压力;泵部件和相关的导管以从混合/喷射室传送至少部分溶液/悬浮液至可密封反应器;与反应器相连的加

热器和风扇；与反应器相连的载气源；在反应器下游的导管，以携带反应器产物顺序通过气体/液体分离器、内嵌过滤器，然后至 CO₂ 检测器；以及相关连的自动控制系统，其包括电连接和操作软件，所述操作软件适于根据预定的顺序和/或定时或者，可选择地，根据从各种系统监测器收到的反馈操作流体阀和其他系统控制元件。

11. 根据权利要求 10 所述的分析装置，其进一步包括阀和导管以将从混合/喷射室中出现的喷射气体通过气体/液体分离器运送至 CO₂ 检测器。

12. 一种分析装置，包括如权利要求 1 所述的用于处理包含有机材料的含水试样的装置，所述分析装置进一步包括以下各部件的组合：含水试样入口；流体传送系统，用于将已知体积的含水试样抽取至所述分析装置中并将液体和气体传送至所述分析装置的部件并经过所述分析装置的部件；与流体传送系统连通的气体源和气体流量控制系统；以及化学检测器，用于测量反应器产物的化学组分。

13. 根据权利要求 12 所述的分析装置，其进一步包括与流体传送系统连通的流体泵送系统。

14. 根据权利要求 12 所述的分析装置，其进一步包括一个或多个另外的入口，所述入口选自酸性试剂进口、氧化试剂入口或稀释水入口。

15. 根据权利要求 12 所述的分析装置，其进一步包括在反应器上游的混合/喷射室，其中含水试样和一种或多种其它液体的组合被混合或在混合的同时被喷射气体喷射。

16. 根据权利要求 12 所述的分析装置，其中所述化学检测器包括在反应器下游用于碳、氮或硫氧化产物的检测器。

17. 根据权利要求 12 所述的分析装置，其中所述化学检测器包括在反应器下游的 NDIR 检测器。

18. 根据权利要求 17 所述的分析装置，其中所述 NDIR 包括针对被待测量的化学组分吸收的 IR 辐射的波长的光学滤波器。

19. 根据权利要求 18 所述的分析装置，其中所述光学滤波器针对碳氧化产物。

20. 根据权利要求 18 所述的分析装置，其中所述光学滤波器针对 CO₂。

21. 根据权利要求 17 所述的分析装置，其进一步包括在反应器和 NDIR 检测器之间的气体/液体分离器，以从反应器产物中除去液体。

22. 根据权利要求 12 所述的分析装置，其进一步包括用于噪声抑制/过滤和信号振幅测量的 AC 信号处理元件。

23. 根据权利要求 12 所述的分析装置，其进一步包括电子/计算机自动控制系统。

24. 根据权利要求 12 所述的分析装置，进一步包括用于混合包括颗粒材料的含水试样与一种或多种其他液体组分的装置，所述用于混合包括颗粒材料的含水试样与一种或多种其他液体组分的装置包括：

a) 密封的管状混合容器，其在第一容器末端具有液体入口/气体出口部分，所述液体入口/气体出口部分包括试样入口和喷射气体出口；在第二容器末端具有液体出口/气体入口部分，所述液体出口/气体入口部分包括喷射气体入口和试样出口；以及在所述液体入口/气体出口部分和所述液体出口/气体入口部分之间的流体混合区域；

b) 在所述流体混合区域内部的磁性启动搅拌器元件；

c) 在至少部分所述流体混合区域周围的环状螺线管线圈，所述螺线管线圈由一系列电

流脉冲启动以移动流体混合区域内部的搅拌器元件；以及

d) 位于喷射气体入口和流体混合区域之间的多孔气体分散器。

25. 根据权利要求 24 所述的分析装置,其中所述搅拌器元件用耐腐蚀外层涂布。

26. 根据权利要求 24 所述的分析装置,其中所述气体分散器具有孔径为 $1\ \mu\text{m}$ 至 0.125 英寸的气孔。

27. 根据权利要求 24 所述的分析装置,其中所述搅拌器元件的启动与是否将喷射气体提供至流体混合区域无关。

28. 根据权利要求 12 所述的分析装置,其中所述高压流体反应器阀构件均包括可净化流体密封阀装置,所述可净化流体密封阀装置包括:

a) 具有主流体入口和主流体出口的阀壳体;

b) 在阀壳体内部的可移动柱塞元件,阀柱塞元件的前部包括柱塞密封构件,所述柱塞密封构件的尺寸和形状被设计为当阀柱塞元件在前移位置时,所述柱塞密封构件位于主流体出口上并塞住主流体出口,当柱塞在收缩位置时所述柱塞密封构件开启主流体出口;以及

c) 所述阀壳体进一步包括阀吹扫气入口和阀吹扫气出口,由此吹扫气能够流经阀壳体内部,同时阀柱塞元件密封主流体出口。

29. 根据权利要求 28 所述的分析装置,其中所述柱塞密封构件包括聚合物的或弹性的构件。

30. 根据权利要求 28 所述的分析装置,其中阀柱塞元件的外壁适于安装一个或多个 O 型环密封件。

31. 根据权利要求 28 所述的分析装置,其中所述可净化流体密封阀装置进一步包括自吹扫气源至阀吹扫气入口的导管连接。

32. 根据权利要求 28 所述的分析装置,其中所述可净化流体密封阀装置进一步包括用于交替地前移或收缩阀柱塞元件的马达。

33. 根据权利要求 12 所述的分析装置,进一步包括可净化 NDIR 检测器装置,所述可净化 NDIR 检测器装置包括:

a) IR 源室,其包括 IR 源室吹扫气入口和吹扫气出口,并包括红外辐射源;

b) IR 检测器室,其包括 IR 检测器室吹扫气入口和吹扫气出口,并包括红外检测器;以及

c) 在 IR 源室和 IR 检测器室之间的光路室,在光路室的第一末端具有光路室气体入口端,在光路室的第二末端具有光路室气体出口端。

34. 根据权利要求 33 所述的分析装置,其中所述可净化 NDIR 检测器进一步包括分离 IR 源室与光路室的第一室分离透镜,和分离 IR 检测器室与光路室的第二室分离透镜。

35. 根据权利要求 33 所述的分析装置,其中所述可净化 NDIR 检测器进一步包括安装在红外检测器中,在检测器的传感元件前面的光学滤波器。

36. 根据权利要求 35 所述的分析装置,其中所述光学滤波器为 $4.26\ \mu\text{m} \pm 0.2\ \mu\text{m}$ 滤波器。

37. 根据权利要求 33 所述的分析装置,其中所述可净化 NDIR 检测器进一步包括用于装置的自动操作的电子控制系统,所述电子控制系统包括:

a) 以调制频率驱动 IR 源的驱动器；
b) 以调制频率传递红外检测器信号内容的带通滤波器；
c) 在每个调制周期的过程中用以多次取样带通滤波器输出的模数转换器；以及
d) 进一步对来自于模数转换器的试样进行带通滤波，并计算所得 AC 信号的振幅的数字信号处理元件。

38. 根据权利要求 33 所述的分析装置，其中所述可净化 NDIR 检测器进一步包括用于装置的自动操作的电子控制系统。

39. 根据权利要求 33 所述的分析装置，其中所述可净化 NDIR 检测器进一步包括自吹扫气源至 IR 源室吹扫气入口和至 IR 检测器室吹扫气入口的导管连接。

40. 根据权利要求 33 所述的分析装置，其中所述 IR 源包括调制薄膜 IR 辐射器。

41. 根据权利要求 33 所述的分析装置，其中所述 IR 检测器包括热电钽酸锂传感器元件。

42. 根据权利要求 12 所述的分析装置，进一步包括试样 / 试剂处理装置，所述试样 / 试剂处理装置包括：

a) 选自包含至少一种杂质的水溶液 / 悬浮液、稀释水、氧化试剂或酸的一种或多种液体的分离源；

b) 在水溶液 / 悬浮液、氧化试剂和酸的源与一段支撑管的第一末端之间的导管连接，以及在稀释水源和管的第二末端之间的稀释水导管连接；

c) 与稀释水导管连接流体连通的校准注射器，所述注射器的内体积等于或小于管的内体积；

d) 在管的第一末端和混合设备之间的导管连接；以及

e) 沿着各导管连接的流体阀，通过将稀释水从管的第二末端抽取至注射器，然后将注射器中的稀释水排回至管的第二末端，使得注射器能够用于将测量体积的氧化试剂、酸和水溶液 / 悬浮液分别抽取至管的第一末端，从而将管的第一末端持有的液体传送至混合设备。

43. 根据权利要求 42 所述的分析装置，其中所述试样 / 试剂处理装置进一步包括沿着在水溶液 / 悬浮液、氧化试剂和酸的源与管的第一末端之间的导管连接的多路流体枢纽。

44. 根据权利要求 42 所述的分析装置，其中混合设备包括混合室，在所述混合室中从管的第一末端传送的液体被混合，或被喷射气体喷射，或同时被混合和喷射。

45. 根据权利要求 44 所述的分析装置，其中混合设备包括：

a) 混合室，所述混合室包括密封的管状混合容器，其在第一容器末端具有液体入口 / 气体出口部分，所述液体入口 / 气体出口部分包括试样 / 试剂入口和喷射气体出口；在第二容器末端具有液体出口 / 气体入口部分，所述液体出口 / 气体入口部分包括喷射气体入口和试样混合物出口；以及在所述液体入口 / 气体出口部分和所述液体出口 / 气体入口部分之间的流体混合区域；

b) 在所述流体混合区域内部的磁性启动搅拌器元件；

c) 在至少部分所述流体混合区域周围的环状螺线管线圈，所述螺线管线圈由一系列电流脉冲启动以移动流体混合区域内部的搅拌器元件；以及

d) 位于喷射气体入口和流体混合区域之间的多孔气体分散器。

46. 一种用于处理包含非水组分的含水试样以制备用于测量非水组分的试样的液体处理装置,所述装置包括根据权利要求 45 所述的分析装置的试样 / 试剂处理装置以及反应器装置,所述反应器装置包括:

a) 反应器,其具有反应器入口端和出口端以及在环境温度和压力以上的条件下包含含水试样的反应器内部;

b) 在所述反应器入口端和出口端处的高压流体反应器阀构件,所述反应器阀构件当处于开阀模式时能够使得流体分别流入或流出反应器内部,或可选择地,当处于关阀模式时密封反应器内部;

c) 反应器加热器系统,其适于快速并循环地加热反应器内部至环境温度以上条件,含水试样在所述条件下被密封在反应器内部;以及

d) 反应器冷却系统,其适于在加热循环后快速并循环地冷却反应器内部和密封在反应器内部的含水试样;以及

e) 在所述混合设备的试样混合物出口和在所述反应器入口端处的流体反应器阀构件之间的混合设备 / 反应器导管连接。

47. 一种用于测量含水试样的非水组分的分析装置,其中至少部分非水组分以有机材料形式存在,所述装置包括根据权利要求 46 所述的液体处理装置以及 NDIR 检测器装置,所述 NDIR 检测器装置包括:

a) IR 源室,其包括 IR 源室吹扫气入口和吹扫气出口,并包括红外辐射源;

b) IR 检测器室,其包括 IR 检测器室吹扫气入口和吹扫气出口,并包括红外检测器;

c) 在 IR 源室和 IR 检测器室之间的光路室,在光路室的第一末端具有光路室气体入口端,在光路室的第二末端具有光路室气体出口端;以及

d) 在所述反应器出口端处的流体反应器阀构件与 NDIR 检测器的光路室气体入口端之间的反应器 / NDIR 导管连接。

48. 根据权利要求 47 所述的分析装置,其进一步包括沿着反应器 / NDIR 导管连接的气体 / 液体分离器,以在反应器产物的液体组分到达 NDIR 之前将其除去。

49. 根据权利要求 47 所述的分析装置,其进一步包括供气系统,所述供气系统向反应器提供不含 CO₂ 的载气,从而沿着反应器 / NDIR 导管将反应器气体产物传送至 NDIR。

50. 根据权利要求 49 所述的分析装置,其中每个流体反应器阀构件包括:

a) 具有主流体入口和主流体出口的阀壳体;

b) 在阀壳体内部的可移动柱塞元件,阀柱塞元件的前部包括柱塞密封构件,所述柱塞密封构件的尺寸和形状被设计为当阀柱塞元件在前移位置时,所述柱塞密封构件位于主流体出口上并塞住主流体出口,当柱塞在收缩位置时所述柱塞密封构件开启主流体出口;以及

c) 所述阀壳体进一步包括阀吹扫气入口和阀吹扫气出口,由此吹扫气能够流经阀壳体内部,同时阀柱塞元件密封主流体出口;且其中从供气系统至阀吹扫气入口存在导管连接。

51. 根据权利要求 50 所述的分析装置,其中在供气系统与 IR 源室吹扫气入口和 IR 检测器室吹扫气入口之间存在导管连接。

52. 一种利用权利要求 1 所述的装置处理包含有机材料的含水试样的方法,该方法包括如下步骤:

a) 混合已知体积的含水试样与一种或多种选自氧化试剂、酸或稀释水的其他液体以形成试样混合物；

b) 使至少部分试样混物流入处于环境条件的反应器内部,所述反应器被调适为在反应器入口端和出口端交替并重复打开和密封；

c) 将所述部分试样混合物密封在反应器内部；

d) 快速加热反应器内部和其中的试样混合物部分至在环境条件以上的温度和压力,并加热足够长的时间以氧化有机材料并形成反应器产物；

e) 停止加热步骤,然后快速冷却反应器内部和其中的反应器产物至处于环境条件以形成冷却的液体和气体反应器产物；以及

f) 打开反应器并从反应器内部除去冷却的液体和气体反应器产物。

53. 根据权利要求 52 所述的方法,其中在步骤 d) 中将反应器内部加热至 150°C 至 650°C 的温度。

54. 根据权利要求 52 所述的方法,其中在步骤 d) 中将反应器内部加热至足够高至产生超临界流体条件的温度和压力。

55. 根据权利要求 52 所述的方法,其中在步骤 d) 中反应器内部被加热至 100°C 或更低的温度。

56. 根据权利要求 52 所述的方法,其中反应器位于为进行加热步骤 d) 而被打开的管状加热元件的中空内部。

57. 根据权利要求 52 所述的方法,其中加热步骤 d) 在 30 分钟或更短时间内完成。

58. 根据权利要求 52 所述的方法,其中加热步骤 d) 在 4 分钟或更短时间内完成。

59. 根据权利要求 52 所述的方法,其中在冷却步骤 e) 中通过在反应器的外部吹动环境空气来冷却反应器。

60. 根据权利要求 52 所述的方法,其中在步骤 c) 中在反应器入口端和出口端通过关闭可净化高压反应器阀来密封反应器,所述方法另外包括使不含 CO₂ 的吹扫气流经各反应器阀的内部同时密封反应器的步骤。

61. 根据权利要求 52 所述的方法,其进一步包括使不含 CO₂ 的载气流经反应器内部的步骤,以作为步骤 f) 的一部分。

62. 一种分析方法,其顺序包括如下步骤:将已知体积的试样抽取至分析系统的试样处理部分;混合已知体积的试样与一种或多种选自氧化试剂、酸或稀释水的其他液体以形成试样混合物;使至少部分试样混物流入处于环境条件的反应器内部,所述反应器被调适为在反应器入口端和出口端交替并重复打开和密封;将所述部分试样混合物密封在反应器内部;快速加热反应器内部和其中的试样混合物部分至在环境条件以上的温度和压力,并加热足够长的时间以氧化有机材料并形成反应器产物;停止加热步骤,然后快速冷却反应器内部和其中的反应器产物至处于环境条件以形成冷却的液体和气体反应器产物;打开反应器并从反应器内部除去冷却的液体和气体反应器产物;分离液体反应器产物和气体反应器产物;使气体反应器产物从气体/液体分离器流至化学检测器;以及利用检测器测量气体反应器产物中的化学组分。

63. 根据权利要求 62 所述的方法,其中所述化学试剂选自酸或氧化剂。

64. 根据权利要求 62 所述的方法,其进一步包括向试样和化学试剂中加入稀释水的步

骤。

65. 根据权利要求 62 所述的方法,其中,混合试样和化学试剂的步骤还包括同时用喷射气体喷射溶液 / 悬浮液。

66. 根据权利要求 65 所述的方法,其进一步包括通过使来自混合 / 喷射步骤的喷射气体流动至用于分析的化学检测器来监测喷射步骤的过程的步骤。

67. 根据权利要求 62 所述的方法,其中所述溶液 / 悬浮液包括有机材料,并在反应器步骤中在反应器中被加热至 150°C 至 650°C 的温度以氧化有机材料。

68. 根据权利要求 62 所述的方法,其中所述溶液 / 悬浮液在反应器步骤中被加热至超临界流体温度 / 压力条件。

69. 根据权利要求 62 所述的方法,其中所述溶液 / 悬浮液在反应器步骤中被加热至 100°C 或更低的温度。

70. 根据权利要求 62 所述的方法,其中所述化学检测器针对选自碳、氮或硫氧化产物的材料。

71. 根据权利要求 62 所述的方法,其中所述化学检测器为 CO₂ 检测器。

72. 根据权利要求 62 所述的方法,其中所述化学检测器为 NDIR 检测器。

73. 根据权利要求 72 所述的方法,其中所述 NDIR 包括针对被待测量的化学组分吸收的 IR 辐射的波长的光学滤波器。

74. 根据权利要求 73 所述的方法,其中所述光学滤波器针对 CO₂。

75. 根据权利要求 62 所述的方法,进一步地,其中 AC 信号处理元件用于噪声抑制 / 过滤和信号振幅测量。

76. 根据权利要求 62 所述的方法,进一步地,其中通过电子 / 计算机自动控制系统自动进行分析。

77. 根据权利要求 62 所述的方法,其进一步包括如下步骤:使用数学公式确定试样中化学组分的浓度以使得化学检测器对于气体反应器产物的响应与化学组分的浓度相关联。

78. 根据权利要求 62 所述的分析方法,其进一步包括用于处理包含颗粒材料的含水试样和一种或多种其他液体组分的组合以形成均匀并可选地不含气体的液体混合物的如下步骤:

a) 向具有液体入口和出口、气体入口和出口,并包括磁性启动搅拌构件的混合室中引入包含颗粒材料的含水试样和其他液体组分;

b) 启动搅拌构件以在混合室内部移动,并搅拌液体内含物从而形成试样混合物;以及

c) 如果需要从试样混合物中除去气体,则在启动搅拌构件的同时向混合室的较低部分引入基本上不含 CO₂ 的喷射气体。

79. 根据权利要求 78 所述的分析方法,其中其他液体组分选自氧化试剂、酸或稀释水。

80. 根据权利要求 78 所述的分析方法,其中通过使一系列电流脉冲经过在混合室周围环状排列的螺线管线圈而启动搅拌构件。

81. 根据权利要求 78 所述的分析方法,其中喷射气体通过多孔气体分散器被引入混合室中。

82. 根据权利要求 81 所述的分析方法,其中所述多孔气体分散器具有孔径为 1 μm 至 0.125 英寸的孔。

83. 根据权利要求 79 所述的分析方法,其中步骤 c) 在喷射气体流速为 50 至 500cc/min 下进行 10 秒至 20 分钟的时间。

84. 根据权利要求 62 所述的分析方法,其进一步包括用于测量流体流的化学组分的如下步骤:

a) 提供 NDIR 检测器装置,该装置包括:

i) 密封的 IR 源室,其包括 IR 源室吹扫气入口和吹扫气出口,并包括红外辐射源;

ii) 密封的 IR 检测器室,其包括 IR 检测器室吹扫气入口和吹扫气出口,并包括红外检测器;以及

iii) 在 IR 源室和 IR 检测器室之间的密封光路室,在光路室的第一末端具有光路室流体入口端,在光路室的第二末端具有光路室流体出口端;

b) 使包含化学组分的流体流通过光路室流入入口端,并通过出口端流出,同时指引 IR 辐射通过光路室;

c) 在整个步骤 b) 中,使基本上不含被测量的化学组分的吹扫气流过 IR 源室和 IR 检测器室;

d) 调制通过光路室指引的 IR 辐射的强度;以及

e) 基于化学检测器对于通过光路室的流体流的检测响应,利用数学相关公式计算化学组分的浓度。

85. 根据权利要求 84 所述的分析方法,其中所述 NDIR 包括对除了被化学组分吸收的波长以外波长的 IR 辐射进行滤波的光学滤波器。

86. 根据权利要求 85 所述的分析方法,其中所述化学组分为 CO₂,光学滤波器为 4.26 μm ± 0.2 μm 光学滤波器。

87. 根据权利要求 84 所述的分析方法,其中步骤 e) 基于由流经光路室的流体流中的化学组分确定的 IR 辐射的吸收峰,或者通过确定使流体流经过光路室而生成的完全响应曲线的面积。

88. 根据权利要求 84 所述的分析方法,其进一步包括利用电子/计算机控制系统自动化 NDIR 检测和测量顺序的步骤,所述电子/计算机控制系统包括:

a) 以调制频率驱动 IR 源的驱动器;

b) 以调制频率传递红外检测器信号内容,同时抑制调制频率的 DC 偏移、噪音和谐波的带通滤波器;

c) 在每个调制周期的过程中用以多次取样带通滤波器输出的模数转换器;以及

d) 数字信号处理元件,其进一步带通滤波来自模数转换器的试样以抑制噪音同时在调制频率下传送信号,并计算所得 AC 信号的振幅。

89. 根据权利要求 84 所述的分析方法,其进一步包括利用电子/计算机控制系统自动化 NDIR 检测和测量顺序的步骤。

90. 根据权利要求 62 所述的分析方法,其进一步包括利用单一测量注射器将测量体积的含水试样和一种或多种其他液体引入分析装置而不使得试样或其他液体污染注射器的如下步骤:

a) 提供一种试样/试剂处理系统,其包括:

i) 选自水溶液/悬浮液、稀释水或一种或多种试剂的一种或多种液体的分离源;

ii) 在水溶液 / 悬浮液和试剂的源与一段支撑管的第一末端之间的导管连接,以及在稀释水源和管的第二末端之间的稀释水导管连接;

iii) 与稀释水导管连接流体连通的校准注射器,所述注射器的内体积小于或等于管的内体积;以及

iv) 沿着每个导管连接的流体阀;

b) 用稀释水填充支撑管;

c) 通过打开和 / 或关闭合适的流体阀,然后打开注射器以将第一测量体积的稀释水从管的第二末端抽取至注射器中,从而将第一测量体积的第一种含水试样或其他液体抽取至管的第一末端;

d) 通过打开和 / 或关闭合适的流体阀,然后打开注射器以将第二测量体积的稀释水从管的第二末端抽取至注射器中,从而将第二测量体积的第二种含水试样或其他液体抽取至管的第一末端;以及

e) 通过打开和 / 或关闭合适的流体阀,然后关闭注射器以将注射器中的所有稀释水完全排回至管的第二末端从而将管的第一末端的液体赶出管中,由此将第一测量体积的第一种液体和第二测量体积的第二种液体传送至混合位置。

91. 根据权利要求 90 所述的分析方法,其进一步包括在步骤 d) 和 e) 之间的如下步骤:通过打开和 / 或关闭合适的流体阀,然后另外打开注射器以将第三测量体积的稀释水从管的第二末端抽取至注射器中,从而将第三测量体积的第三种含水试样或其他液体抽取至管的第一末端。

92. 根据权利要求 90 所述的分析方法,其中所述支撑管被盘绕以占有较小的空间。

93. 根据权利要求 90 所述的分析方法,其中试样 / 试剂处理系统包括沿着液体源与管的第一末端之间的导管连接设置的多路流体枢纽。

94. 一种分析方法,其包括如下步骤:

a) 根据权利要求 90 的方法将测量体积的含水试样和一种或多种其他液体引入分析装置;

b) 从支撑管的第一末端将测量体积的液体传送至液体被彻底混合并可选地还能被喷射的混合位置以形成试样混合物;

c) 使至少部分试样混合物流入可密封反应器,并通过如下步骤处理试样混合物:

i) 将所述部分试样混合物密封在反应器内部;

ii) 快速加热反应器内部和内部的试样混合物部分至环境条件以上的温度和压力,并加热足够长的时间以氧化有机材料并形成反应器产物;

iii) 停止加热步骤,然后快速冷却反应器内部和内部的反应器产物至环境条件,以形成冷却的液体和气体反应器产物;以及

iv) 打开反应器并从反应器内部除去冷却的液体和气体反应器产物;以及

d) 将至少气体反应器产物传送至化学检测器并利用检测器测量气体反应器产物的化学组分。

95. 根据权利要求 94 所述的方法,其进一步包括如下步骤:在气体 / 液体分离器中处理反应器产物以在将气体反应器产物送至化学检测器之前除去液体反应器产物。

96. 根据权利要求 94 所述的方法,其中所述化学检测器为 NDIR 检测器。

用于处理包含有机材料的含水试样的装置及其利用方法

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及对于含水试样中存在的有机、无机和总碳浓度进行非常精确、可靠和可重现的测量的方法和装置。这样的方法和装置可用于确定例如饮用水、生水、废水、工业生产液流等中总有机碳 (TOC) 的浓度。这样的测量可用于各种重要的商业目的,例如优化水净化过程以检测溢出,并监测符合环境规定。本发明的方法和装置总体上能够应用于测量独立的含水试样,例如在实验室环境中遇到的那些,以及监测流动的流以提供实时浓度数据。

[0002] 由于试样在高温和高压下被氧化但在试样离开反应器之前被冷却至接近环境温度,因此本发明的装置能够快速并精确地测量包含高浓度盐和颗粒材料的试样中的碳。由于至少部分试样以液相离开反应器,因此盐和颗粒材料从反应器中被扫除而不会在其中积聚。氧化的条件引起有效的氧化和精确的碳测量,这在由 UV 辐射引发的氧化中或者在较低温度下的潮湿化学氧化中不会获得。此外,高度污染、特别是具有颗粒材料的试样在装置中进行独特处理从而使得它们不会引起试样注射器、阀或其它部件的过度磨损,且不会在流体组分中沉淀下来。通过保持悬浮在液体试样中的颗粒材料,可最小化由颗粒引起的流体组分的堵塞,且可以精确地测量在那些颗粒中的任何有机材料。

[0003] 背景技术

[0004] A. 概述

[0005] 总有机碳是公认的用以定量有机物质总浓度的水质参数,在含水环境中,所有这些有机物质通常被认为是污染物。含水试样中的总有机碳可以由一种或两种组分组成—溶解有机碳 (DOC) 和颗粒有机碳。通常,在进行 DOC 分析前,经由常见为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的过滤器过滤水试样以除去颗粒有机碳,由此完成 DOC 的测量。用于这种分析的常规装置和技术的限制经常导致的结果是仅能有效地测量 DOC,而不能有效地测量 TOC,因为在包含这两种有机碳形式的试样中的颗粒通常导致测量误差,并堵塞流体通道,由此引发硬件故障。

[0006] 在下文中,“DOC”用于指其中首先过滤试样以除去颗粒的测量,而“TOC”用于指其中试样还未被过滤的测量。但是,在其他方面,以下的描述与 DOC 和 TOC 测量均有关。

[0007] 在一种已知的方法中,含水试样中的有机化合物 DOC 和 / 或 TOC 被氧化为二氧化碳 (CO_2),然后测量试样中的 CO_2 。除了有机碳组分外,水试样最初有可能包含 CO_2 和其他无机形式的碳(例如以碳酸氢盐和碳酸盐形式)。同时,这些形式的无机碳在本文中称作 IC。因此,含水试样中的总碳 (TC) 浓度为 TOC 和 IC 浓度的和。

[0008] 由于在氧化步骤之后含水试样包含源自 IC 和 TOC 源的 CO_2 ,必须以某种方式计算 IC 以精确测量 TOC。一种处理 IC 的方式是在氧化试样前从试样中除去 IC。这通常通过如下方式进行:酸化试样以将碳酸盐和碳酸氢盐转化为不含 CO_2 ,然后用不含 CO_2 的气体对其进行喷射以除去源自 IC 源的 CO_2 。但是已经发现,在这样的喷射步骤中,至少一些挥发性有机化合物可能从试样中被除去。因此,当随后氧化喷射试样时,生成的 CO_2 来自试样中剩余(非可净化的)有机物的氧化,由此该测量经常被称作非可净化的有机碳 (NPOC) 的测量。由于很多试样包含较少的(如果有的话)可净化有机化合物,在那些试样中的 NPOC 的浓度

通常被认为基本上等于 TOC 浓度。

[0009] 第二种处理试样中 IC 的方式是分别测量 TC 和 IC 浓度。当使用该方法时,由浓度差,TC 减去 IC(TC-IC) 计算 TOC 浓度。该方法的一个优点在于试样不需喷射,这样不会损失可净化的有机物,从而消除了该源的测量误差。结果,通过该“差”法进行的 TOC 的测量有可能是更精确的。

[0010] 当在含水试样中测量碳浓度的方法不受到规定监管要求的限制时,技术人员通常基于每种测量所需的时间和资源,以及被监测的试样的预期组成选择待测的参数。通常,因为它们相对快速的,因此进行 NPOC 测量。当必须考虑可变 IC 浓度时,或者当可净化的有机碳的损失导致容许的差异太大时,通过如上所述的差法测量 TOC(或 DOC)。

[0011] 在其他情况下,试样可以包含与 TOC 浓度相比已知为较小的 IC 浓度,或者 IC 浓度相对恒定。在这些情况下,技术人员可以选择测量 TC,因为 TC 是快速的,且其为很多常见的应用提供了足够精确的 TOC 趋势指示。

[0012] B. 相关现有技术的识别

[0013] 以下美国专利,在此引入每一篇专利作为参考,代表了在本发明的领域及相关的技术领域,例如有机废物氧化领域,相关现有技术的专利:美国专利号 3,296,435(Teal ' 435);3,700,891(Luft ' 891);3,958,945(Takahashi ' 945);4,619,902(Bernard ' 902);4,882,098(Weetman ' 098);4,896,971(Weetman ' 971);4,902,896(Fertig ' 896);5,037,067(Ray ' 067);5,232,604(Swallow ' 604);5,271,900(Morita ' 900);5,482,077(Serafin ' 077);5,630,444(Callaghan ' 444);5,835,216(Koskinen ' 216);6,007,777(Purcell ' 777);6,114,700(Blades ' 700);6,142,458(Howk ' 458);6,375,900 B1(Lee-Alvarez ' 900);和 6,988,825 B2(Colville ' 825)。

[0014] 以下技术出版物,也在此引入作为参考,也代表了在该领域的相关现有技术:Alken, G. R., "Chloride Interference in the Analysis of Dissolved Organic Carbon by the Wet Oxidation Method," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, No. 12, pp. 2435-2439; 1992; Ie Clercq, M.; van der Plicht, J. 和 Meijer, H. A. J., "A Supercritical Oxidation System for the Determination of Carbon Isotope Ratios in Marine Dissolved Organic Carbon," *Analyt. Chim. Acta*, Vol. 370(1), pp. 19-27; 1998; Eyerer, P., "TOC Measurements on the Basis of Supercritical Water Oxidation," AE-2e.1; Fraunhofer-Gesellschaft zur Foerderung, Institut Chemische Technologie; Munich, Germany, <http://www.ict.fraunhofer.de/english/projects/meas/onlan/index.html#a5>; ISO-CEN EN 1484, "Water Analysis Guidelines for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) and Dissolved Organic Carbon (DOC)," 1997; Koprivnjak, J-F 等, "The Underestimation of Concentrations of Dissolved Organic Carbon in Freshwaters," *Water Research*, Vol. 29, No. 1, pp. 91-94, 1995; Menzel, D. W. 和 Vaccaro, R. F., "The Measurement of Dissolved Organic and Particulate Carbon in Seawater," *Limnology and Oceanography*, Vol. 9(1), pp. 138-142, 1964; Nitta, M.; Iwata, T.; Sanui, Y. 和 Ogawachi, T., "Determination of Total Organic Carbon in Highly Purified Water by Wet Oxidation at High Temperature and High Pressure," 发

表于Tenth Annual Semiconductor Pure Water Conference ;February26-28,1991,Santa Clara, CA ;Conference Proceedings 中, Balazs, M. K. (Ed.), pp. 314-320 ;Wangersky, P. J. ,“Dissolved Organic Carbon Methods :A Critical Review,”Marine Chem. ,Vol.41, pp. 61-74,1993 ; 以及 William, P. J. IeB. 等,“DOC Subgroup Report,”Marine Chem. , Vol. 41, pp. 11-21,1993。这些专利和技术出版物会在如下描述中进一步提到。

[0015] C. 涉及试样处理和喷射的现有技术

[0016] 很多现有技术中的分析器,例如在 Morita ' 900, Purcell ' 777 和 Lee-Alvarez ' 900 中描述的那些,将试样抽取至注射泵中。那些注射泵使用回转阀将注射器连接至试样、试剂、稀释水及其它分析器装置。在试样中的任何盐和颗粒接触阀和注射器的密封表面。当颗粒沉淀在那些表面上时,它们引起磨损和过早泄漏。盐也在表面上变干,由于盐晶体具有研磨作用而导致另外的磨损。

[0017] 有效的喷射是现有技术中某些专利和出版物的目标。例如,Takahashi ' 945 描述了用于 TOC 分析器的多级喷射器。使用不止一级改进了喷射过程的效率。但是,该设备较大的内部体积使其在使用具有迥然不同污染物浓度的不同试样间难以进行清洗。

[0018] Weetman ' 098、Weetman ' 971 和 Howk ' 458 教导了通过用旋转螺旋桨搅拌溶液能够更有效地进行喷射。但是,由于需要马达和旋转密封,因此将该改性的喷射法引入分析装置是复杂的。

[0019] 在一些现有的将试剂加入试样的碳分析器中,通过使气体经溶液鼓泡来促进混合(例如, Purcell ' 777)。但是,如上所述,某些试样应不经过喷射而进行测量,因为喷射会除去挥发性有机物并由此引入测量误差。但是,目前还没有包括如下设备的分析器,即当需要时其能够用于喷射某些试样,同时无需喷射还将其他试样与试剂混合。此外,在现有的分析器中,当喷射停止时,溶液中的任何颗粒都沉淀在喷射器的底部。这使得不可能精确测量颗粒中的有机材料,并增加了装置的流体通道被塞住的可能性。

[0020] D. 涉及氧化技术的现有技术

[0021] 现有技术中公知的是使用湿化学法氧化有机碳。例如,在 Menzel 和 Vacarro 出版物中,作者报告了通过氧化在密封的玻璃安瓿中的 5 毫升试样(也包含氧化剂过硫酸钾)来测量海水中的 DOC 和颗粒有机碳。通过将安瓿加热至 130℃达 30 分钟来完成氧化。在加热步骤后,冷却安瓿,然后破开,使用非分散红外(NDIR)检测器测量其中包含的 CO₂。值得一提的是,该方法具有涉及很多手工步骤的缺点。此外,当加热或操作安瓿时,其会破碎,这增加了对于数据丢失和安全性的关注。该方法对于实时监测过程流,甚至是每天需要分析很多试样的实验室分析都是不切实际的。

[0022] Bernard ' 902 描述了一种自动进行湿化学氧化法的装置。酸化该试样,并在氧化前加入包含过硫酸盐的试剂。使不含 CO₂ 的气体经试样鼓泡以除去 IC(为测量 NPOC 准备)或者将其传送至 NDIR 检测器用于测量 IC。然后在环境压力下将溶液加热至 90 至 100℃以完成有机物的氧化。在氧化过程中,将 CO₂ 传送至对其进行测量的 NDIR 检测器中。在这些温度下过硫酸盐的氧化缓慢;实际上,Bernard ' 902 的创新方面在于使用金属催化剂以提高氧化速率。

[0023] 这种湿化学法的另一缺点在于通过现有湿化学法进行的有机物的氧化是不完全的,特别是当试样包含氯化物时(例如在 William 等人 ;Wangersky ;Koprivnjak 等人 ;和

Alken 的出版物中所报道的)。当氧化不完全时, TOC 测量是不精确的, 因为并不测量所有的有机碳。

[0024] Purcell' 777 描述了在含水试样中测量碳的另一分析装置。在此情况下, 酸化试样, 向试样中加入氧化试剂(包含过硫酸盐的溶液)。该混合发生在注射器中, 然后将所得溶液转移至喷射器中。在喷射后, 注射器将试样传送至反应器, 在那里用紫外线(UV)辐射照射溶液。在 UV 辐射和过硫酸盐试剂的存在下, 试样中的很多有机物被氧化为 CO_2 , 在 NDIR 检测器中测量 CO_2 。

[0025] 如 Purcell' 777 中所示, 使用 UV 辐射进行有机物氧化的问题在于当试样包含颗粒时该方法无效。例如, 一个研究报道了基于 UV 氧化的 TOC 分析器检测到在 20mg C/L 的实际浓度下向试样中加入的纤维素颗粒少于 3%。比较起来, 如下所述的基于高温催化氧化(HTCO)的分析器, 平均检测到以纤维素颗粒表示的 83.2% 的纤维素。

[0026] 为获得更完全的氧化, 并因此获得更高的精确度, 开发了使用 HTCO 氧化有机物的分析器。例如, Teal' 435 教导了能够通过向加热至大约 900°C 的催化反应器中注入一部分不含 IC 的试样来测量含水试样中的 TOC。水立即蒸发, 有机材料通过与催化剂接触而被氧化为 CO_2 。载气(氧气)将 CO_2 从反应器带出传送至 NDIR 检测器。

[0027] Morita' 900 和 Lee-Alvarez' 900 描述了自动酸化和喷射试样, 使用 HTCO 氧化有机物, 并使用 NDIR 检测器测量 CO_2 的方法和装置。在这些方法中, 试样在连接至将流体指引至其他部件的多端口阀的注射器中与酸混合。Morita' 900 描述了在注射器内进行的喷射, 而 Lee-Alvarez' 900 描述了独立的喷射器。

[0028] 所有基于 HTCO 的方法的缺点在于由于水在反应器中蒸发, 留下非挥发性盐和颗粒, 导致包含盐或颗粒材料的试样最终塞住反应器。此外, 反应器通常需要两小时或更长的时间充分冷却, 使其能被安全地除去并清洗。然后, 反应器需要大约另外的两小时加热回至其操作温度。这意味着每当反应器必须被清洗时, 装置停止运行更长的时间。

[0029] 还报道了其它氧化方法。Nitta 等人的技术出版物描述了一种分析器, 其中试样与硫酸和过硫酸钠进行混合。通过喷射除去 IC, 然后用泵增压溶液的连续流动流至 2.0 至 2.5MPa (284 至 356psig)。在反应器中加热加压溶液至 200°C, 将有机物氧化为 CO_2 。然后溶液流经限流器(如上所述, 正是经过该限流器的流动产生了上游压力)。通过喷射除去在氧化过程中产生的 CO_2 , 并利用红外检测器进行测量。数篇日本专利描述了如上所述的装置的其它方面(JP63135858、JP1021352、JP1021355、JP1021356、JP1021356、JP1049957、JP1049958、JP1318954、JP1318955、JP1318956 和 JP5080022)。该方法具有的优点在于, 与在环境压力下进行的氧化相比, 大概由于更完全的氧化, 其能够获得更高的氧化温度。但是, 该装置的缺点在于颗粒和盐将快速塞住限流器。此外, 这样的装置的费用有可能很高, 因为不得不连续泵抽溶液以抵消由限流器产生的反压力。

[0030] 改进氧化效率的尝试还包括在超临界条件下氧化试样(即在 374°C 以上, 压力在 22.12MPa 以上)。Le Clercq 等人报道了测量 DOC 中的碳同位素比值。使 500 至 1,000 毫升的海水与氧气混合, 泵抽至 35MPa 的最大压力, 并迫使其经过加热至 650°C 的氧化铝反应器。在反应器下游放置 0.18mm 的 ID 毛细管, 并将流速设置在 2 毫升/分钟, 由此产生前述的压力。冷却离开毛细管的气体以收集在氧化过程中形成的 CO_2 , 使用质谱仪测量 CO_2 中碳的同位素。该装置的问题在于包含颗粒的试样往往塞住毛细管。Ie Clercq 等人报道了

这样的问题,他们在毛细管前安装了一个 $2\mu\text{m}$ 的过滤器,试图缓和该问题。但是,在装置必须长期操作的应用中,即使是周期性塞住该过滤器也会导致过度维护和停修。另一问题是在极高的温度和压力下出现氧化。适于该操作条件的合适硬件是昂贵的,且有可能很快被腐蚀。在该技术文献中描述的反应器由氧化铝制得以最小化腐蚀,但是氧化铝的结构特征使其并不可靠。因此,为安全起见,氧化铝反应器不得不安装在金属屏蔽的内部。

[0031] Eyerer 报道了另一种方法。首先泵抽试样经过产生氧化剂的电化学电池。然后,试样经过加热至 600°C 的反应器,并经过产生高至 26MPa 反压力的阀。在那种条件下氧化试样,然后试样经过疏水膜。一些 CO_2 经膜扩散,并在质谱仪中被测量。但是,该装置也有与如上所述的 Ie Clercq 等人方法的相同类型的腐蚀、可靠性以及成本缺点。

[0032] 除了如上所述用于测量有机碳,快速氧化也是有机废物销毁系统的开发者们的目标。获得所需的快速氧化速率的一个方法是在近临界和超临界条件下进行氧化。已经使用了各种氧化剂,其中在经济上最具吸引力的氧化剂之一是空气中的氧气。Swallow' 604 教导了如果向液体/空气混合物中加入臭氧,过氧化氢,或包含过硫酸盐、高锰酸盐、硝酸盐和其他含氧阴离子的盐,氧化速率足够快速以致放热过程无需补充加热即可进行。对于大型工业过程来说这是非常重要的考虑,但是对于分析装置来说这远没有那么重要,因为硬件要小得多。

[0033] 与在连续流动流中氧化有机物不同,可以加热批量的试样。这需要在随后被加热的容器中密封批料,自动地密封容器的最好方式是使用能够承受加热过程中产生的压力的阀。设计用于高压应用的很多阀使用精密密封表面。球阀需要在密封压盖中高度抛光的球以避免泄漏。其它高压阀需要金属对金属密封(例如,如 Callaghan' 444 中所述)。那些阀是昂贵的,且需经受液体中颗粒的快速磨损。

[0034] 在颗粒的存在下获得阀密封的较好方法是使用耐磨损的较软密封件。Serafin' 077 教导了在高压下可以在止回阀中使用弹性密封件, Ray' 067 描述了使用 O 型环密封塞阀的端口。这两个发明的缺点在于当密封件被磨损后它们不易被替换。

[0035] E. 涉及 NDIR 检测器的现有技术

[0036] 用作 TOC 分析器部件的 CO_2 的 NDIR 检测器通常使用旋转调制盘调制红外 (IR) 辐射,使用气动 IR 检测器测量还没有被正在被检测的 CO_2 吸收的 IR 辐射。Luff' 891 描述了这样的 NDIR 检测器。该技术的缺点包括调制盘机构易出故障,调制盘中开孔尺寸和取向的不规则性使得在 CO_2 的测量中产生相当大的电气噪音。

[0037] 为克服温度和压力对于 NDIR 响应的影响,具有内置温度和压力补偿的检测器已被报道,例如在 Fertig' 896 中。克服温度影响的另一方法在于使用相对不易受温度影响的 IR 检测器,例如热电检测器。Koskinen' 216 描述了一种电子调制 IR 源以避免由调制盘带来的问题的 NDIR 检测器,其使用热电 IR 检测器。但是,该 NDIR 使用昂贵的 Fabry-Perot 干涉仪来选择被测量的 IR 波长。

[0038] Blades' 700 描述了一种特别设计用于 TOC 分析器的 NDIR 检测器。IR 源为具有热电 IR 检测器的电子调制白炽灯。但是,使用白炽灯限制了 NDIR 的动态范围和灵敏度,因为调制被限制在低频。

[0039] 通常,NDIR 检测器使用整流电路和低通滤波器以产生一个正比于 IR 检测器的平均输出的 DC 信号。该技术的缺点包括在较宽的带宽范围将“噪音”转化为部分整流器输出

信号。另外,均分整流波形的低通滤波器也损害了 NDIR 快速响应改变的 CO_2 浓度的能力。Blades' 700 报道了使用两个同步检测器的 NDIR,每个同步检测器响应来自 IR 检测器的相对半周期信号。两个同步检测器的使用改进了整流电路的响应时间的限制,但是该方法仍遭受将噪音混入输出信号的缺点。

[0040] 当试样包含氯离子时,碳测量装置通常产生氯。该氯将腐蚀很多 NDIR 检测器,因此在氯进入 NDIR 之前使用洗涤剂除去氯(例如,在 Lee-Alvarez' 900 和 Purcell' 777 中)。洗涤剂是消耗品,其增加了操作成本和那些装置的维护劳力。

[0041] 利用本发明的方法和装置总体上或至少部分克服了测量 IC、TOC 和 TC 的现有技术方法中存在的这些及其他限制以及缺陷。

[0042] 发明目的

[0043] 因此,本发明的总体目的是提供用于确定一种或多种除了氢和氧外的其它元素(例如,当至少一种这样的其它元素以有机形式、无机形式或以两者形式存在时,可能是存在于含水试样中的杂质)的存在和/或对其进行测量的方法和装置。

[0044] 本发明更特定的目的是提供用于确定一个或一系列离散的含水试样中的有机和/或无机碳的存在和/或对其进行测量的方法和易于自动化的相关装置。

[0045] 本发明的再一主要目的是提供用于测量和/或监测一个或多个流动含水流中的有机和/或无机碳的浓度的方法和相关的自动化装置。

[0046] 本发明的另一目的是提供用于测量可包含颗粒和盐的一个或一系列离散的含水试样和/或流动流中的有机和无机碳的方法和相关装置。

[0047] 本发明的又一目的在于提供以试样中的颗粒和盐不塞住流体通道或不导致注射泵部件过度磨损的方式向被测试样中加入试剂和当需要时加入稀释水。

[0048] 本发明的又一目的是提供在基本上均匀的溶液或悬浮液中,被分析的含水试样中的颗粒有效传送至可密封氧化反应器,使得碳浓度测量精确反映颗粒材料中的碳的量。

[0049] 本发明的又一目的在于提供用于氧化、反应和/或分解含水试样中的有机材料的方法和相关装置,使用能被密封的反应器,同时反应器内部的含水试样经受的温度和压力条件足以引起试样中有机材料的氧化、反应和/或分解。

[0050] 本发明的更特定的目的在于提供基本上完全在可密封的反应器中氧化含水试样中的有机碳的方法和相关装置,使得有机碳的测量精确反映在试样中无论以溶解和/或颗粒形式存在的所有的碳。

[0051] 本发明的再一目的在于提供以可靠的、可重复的和基本上不受温度、压力或环境空气中 CO_2 浓度变化影响的方式测量含水试样中的衍生自有机和/或无机碳的 CO_2 的方法和相关装置。

[0052] 本发明的又一目的在于测量在较宽范围浓度的含水试样中衍生自有机和/或无机碳的 CO_2 ,同时抑制在低浓度下会限制 CO_2 测量精确度的“噪音”或干扰,但仍能快速响应 CO_2 浓度的快速变化。

[0053] 本发明的又一目的在于测量含水试样中的衍生自有机和/或无机碳的 CO_2 ,同时基本上避免测量装置受到氯或来自在测量方法中所用的氧化反应器中的其他氧化产物的腐蚀。

[0054] 本发明的这些及其他目的和优点将参考附图,从下文的详细描述中显而易见。

发明内容

[0055] 与确定含水试样中的该碳浓度的现有技术方法的限制相比,如上所述,本发明的方法和装置能够独特地测量包含一定浓度的 TOC、溶解性固体和颗粒的试样中的所有前述参数。通常地,将试样抽取至本发明的分析器中,加入试剂,必要时稀释试样。对于本发明,有可能完全避免试样进入会受到试样中溶解的固体或颗粒损害的装置部件中。本发明还使得颗粒悬浮在试样溶液中至少直到其进入氧化反应器。因此,该方法使得颗粒有机碳可以被精确测量,其避免了否则会因颗粒沉淀在喷射器中并塞住试样通道而带来的另外的维护劳力和停工时间。

[0056] 根据本发明,已知体积的处理试样中的有机碳(或其他有机材料)的氧化发生在反应器中,所述反应器能够交替地被密封以在高温和高压条件下在其中包含流体,或者不被密封以引入或除去流体试样。这样的可密封反应器被独特设计并调适为能够处理包含盐和颗粒的试样。在本发明具有代表性的实施例中,使已知体积的试样经过敞口反应器入口端流入初始为冷的可密封反应器中。然后密封反应器,在密封后,将反应器快速加热至试样中的有机材料能被快速氧化的温度和压力条件。因为含水试样中的水不能在反应器的密封内部蒸发,因此试样(和试样中的有机材料)能被加热至相对高的温度和压力。此外,已经发现,在本发明的密封反应器内部可达到的高温/高压条件下,含水试样中的水能变成表现出特别性能的超临界流体,所述特别性能包括有利于有机材料快速氧化的性能。

[0057] 当有机材料的氧化完成时,反应器快速冷却至接近环境温度以浓缩液体反应器产物。然后打开反应器,氧化试样的一部分以液体反应器产物(同时带着初始溶解于其中的盐)的形式与包括有机材料氧化产物(例如 CO₂)的气体反应器产物一起经敞口反应器出口端离开反应器。颗粒也被冲洗出反应器。由于在此步骤中回收液体反应器产物,盐和颗粒并不积聚在反应器中,结果使得维护和停工时间最小化。

[0058] 在根据本发明所述的可靠、稳定且具有较宽动态范围的创新型 NDIR 检测器中测量来自反应器的氧化试样中的 CO₂。本发明的 NDIR 检测器的这些特征使得分析器能够无需重新校准地长期操作。

[0059] 本发明具有的特别优势在于试样不被抽取至注射器中或其阀中,在那里盐和颗粒会引起泄漏。相反,试样和试剂借助自身仅含有干净的稀释水的注射器被抽取至一段管中。在进一步处理前,稀释水也能用于稀释包含非常高浓度有机碳的试样。在本发明的一个优选实施例中,分析器能够测量未经稀释的试样中的至多大约 1,000ppm TOC,如果试样被稀释的话,能够测量试样中的至多大约 50,000ppm TOC(此处唯一的限制是各种装置部件的优选尺寸,较大的装置能够处理经过适当稀释的甚至更高的 TOC 浓度)。

[0060] 然后,试样和试剂(以及稀释水,在必要时)的混合物或组合进入根据本发明的能够既混合又喷射溶液/悬浮液的混合设备。混合装置由螺线管和磁性搅拌器(搅拌棒)组成,其采用惰性聚合物涂布以防腐蚀。搅拌棒在每一端具有当搅拌棒在室中上下移动时有助于搅动试样混合物的突出体。该设计不需要马达或旋转密封件。已经发现,当本发明的磁性混合器被启动时,其出乎意料地改进了喷射的效率。这样的改进鉴于如下事实出乎意料:在喷射的过程中气泡本身看起来剧烈搅拌溶液。因此,当使用本发明的混合/喷射装置时,需要较少的时间基本完全地除去 IC,由此使得分析更快速。

[0061] 在本发明的一个优选实施例中,在大约 375°C 的温度下有效地氧化有机化合物。在该温度下,通过过硫酸盐、氧气或其它氧化剂的有机物的氧化是快速且基本完全的。我们发现,当反应器和阀由钛构成时,它们不存在腐蚀。

[0062] 本发明的反应器是非常可靠的,因为当试样实际上被氧化时,反应器仅在较短的时间内被加热。本发明的优选反应器具有相对较小的质量,这使其能够被快速加热以氧化试样,然后快速冷却回至环境温度。本发明能够在初始启动或在维护后快速投入使用,由此最小化停工时间。

[0063] 在本发明的一个优选实施例中,用在反应器管道的入口端和出口端处的特定的高压阀包括由高密度聚乙烯、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 或弹性体 (例如乙烯丙烯二烯单体 (EPDM)) 构成的密封件。这些材料的使用使得阀可以可靠密封,甚至是当被处理的试样包含颗粒材料时,由于精密加工不是必须的,因此降低了这些阀的成本。根据本发明所述的反应器阀的不寻常特征在于当它们被磨损时,能够容易并快速地更换密封件。此外,本发明的反应器阀与任何其他已知的阀不同,因为每个阀包含旁路流体路径,该路径使得当反应器被密封时,每个阀的内部能够被冲洗干净。

[0064] 本发明不需要会被颗粒塞住的昂贵的高压泵或限流器。其不需要使用易碎的安瓿、包含有毒水银的 UV 灯,或昂贵的催化剂。试样中氯化物或颗粒材料的存在不会降级氧化的完整性。与现有技术中 HTC0 反应器不同,本发明不在反应器中积聚盐或颗粒,因此对反应器的维护得以最小化。

[0065] 根据本发明所述的 NDIR 检测器特别可靠,因为其不具有移动部件,其由与来自反应器的氧化产物 (包括氯) 相容的材料构成。与很多其他相当的装置不同,本发明不需要洗涤器以除去进入 NDIR 中的气体中的氯。

[0066] 用在本发明中的 IR 源能够选自各种类型的红外辐射源,包括白炽灯泡、热辐射器和电致发光二极管。在优选实施例中的 IR 源是即使当在高频下电子调制时也能产生强烈的 IR 辐射的薄的热阻膜 (thermoresistive film),其可以精确测量低浓度的 CO₂。

[0067] 用在本发明中的 IR 检测器也能够选自各种类型的红外辐射检测器,包括辐射热、热电和光电类型。在本发明一个优选实施例中的热电 IR 检测器是相对不受温度变化影响的那种。在一个优选实施例中,为进一步消除温度的影响,IR 源和 IR 检测器可以在定温下得到控制。IR 源和 IR 检测器优选安装在用不含 CO₂ 气体冲洗的室中,由此阻止由于环境 CO₂ 浓度的改变带来的响应变化。NDIR 的响应也可以被调整为补偿 CO₂ 压力的改变。

[0068] 可用多波长来测量本发明的 NDIR 中的 CO₂,可以数种方式中的任一种加以实现所选的波长,包括使用光学滤波器和使用发出所需波长辐射的 IR 源 (例如发光二极管)。当使用光学滤波器时,它们可位于 NDIR 检测器内的不同位置上。在一个优选实施例中,大约 4.26 μm 的标称波长用于 CO₂ 测量,用于消除其他波长的光学滤波器是 IR 检测器的一部分,且通常位于紧靠传感元件的前面。

[0069] 在本发明的一个示范性实施例中,利用注射泵将试样抽取至装置中。但是,试样并没有进入注射器,而是进入一段管中,如果该管被塞住或被试样永久污染,其能够容易且便宜地被取代。有利地盘绕该管以减少其在装置中占据的空间量。

[0070] 注射器也被排列和 / 或连接从而连续地 (但是以任何所需的顺序) 将酸和氧化剂试剂以及试样抽取至盘中。如果试样中有机碳的浓度非常高,如上所述,也可将稀释水抽

- 入。通过监测注射泵的操作可以知道抽入管中的液体的总体积，由此能够精确控制稀释比。
- [0071] 然后，将在盘管中的数种流体排放至装置中的混合位置，例如结合混合器与喷射器的室。在混合室中的试样和其他流体能够被彻底混合并喷射以测量 NPOC，或者当测量 TC 或 IC 时无需喷射地被混合。混合作用使得颗粒基本上均匀悬浮在溶液或悬浮液中，这样溶液 / 悬浮液能够被精确测量而不会塞住混合室或与其相连接的管道。
- [0072] 然后，混合室中的一部分试样混合物流入氧化反应器的反应器管道，在那里其被密封在反应器管道的内部区域中。如上所述能够承受高压的反应器阀密封反应器管道的两端。然后将管道加热至大约 150°C 至 650°C，或者优选地大约 300°C 至 400°C，更优选地大约 350°C 至 390°C 的温度。将管道加热大约 1 至 30 分钟，例如优选地大约 2 至 4 分钟。在该时间结束时，关闭加热器，用风扇将环境空气吹过反应器管道以使其快速冷却至接近环境温度。打开阀，向反应器管道内部区域的反应器液体和反应器气体吹送不含 CO₂ 的载气。分离液体和气体反应器产物，利用载气将包括 CO₂ 的气体氧化产物传送至化学检测器，例如 NDIR 检测器，根据本发明用于碳测量。
- [0073] 在 NDIR 中，从在适合频率下（在一个优选的本发明的实施例中，为在 55Hz 下）电子调制的 IR 源放射 IR 辐射。在一个优选的实施例中，IR 源被维持在经不含 CO₂ 气体吹扫的室中的合适固定温度下（例如大约 65°C）。来自源的 IR 辐射用透镜校准，并穿过从反应器流出的气体（气体氧化产物和载气的结合）。在流经 NDIR 的气体中存在的任何 CO₂ 吸收波长在大约 4.26 μm，例如 4.26 μm ± 0.2 μm 的 IR。不被 CO₂ 吸收的 IR 辐射然后穿过第二透镜，将其聚集在 IR 检测器上。在一个优选的实施例中，滤波器位于该 IR 检测器的表面上以阻断到达热电检测器元件的除 4.26 μm 以外的波长的 IR，IR 检测器安装在用不含 CO₂ 的气体吹扫并维持在固定温度（例如大约 55°C）下的室内。
- [0074] NDIR 电子电路在调制频率下驱动 IR 源，IR 检测器将其接收到的红外光转化回电信号，该信号被存在于正被测量的气体中的任何 CO₂ 减弱。NDIR 电子电路用带通滤波器调节该信号，然后用每个调制周期多次采样波形（在一个优选的本发明实施例中，每调制周期采样 100 次波形）的模数转换器将该模拟信号转化为数字信号。NDIR 电子电路还使用数字信号处理技术以进行进一步的带通滤波并测量收到的信号的振幅。由该振幅，NDIR 电子电路计算并报告从反应器流出的气体中的 CO₂ 浓度。
- [0075] 在一个更特别的装置实施例中，本发明包括用于测量液体试样中的碳的分析装置，其中所述装置包括以下各部件的组合：试样入口；抽取所述试样和可选的其他材料至装置中的泵；混合室；喷射源和 / 或载气和气体流量控制系统；氧化反应器，其中氧化反应器在包含试样混合物的两端均被密封；加热器；流体泵送系统以将液体以及气体和液体的混合物传送经过上述部件；以及 CO₂ 检测器以测量来自反应器的反应器产物中的 CO₂。
- [0076] 在另一特定实施例中，本发明包括具有如上所述的数个元件和部件的分析装置，并进一步包括酸性试剂入口。
- [0077] 在另一特定实施例中，本发明包括具有如上所述的数个元件和部件的分析装置，并进一步包括氧化试剂入口。
- [0078] 在另一特定实施例中，本发明包括具有如上所述的数个元件和部件的分析装置，并进一步包括稀释水入口。
- [0079] 在另一特定实施例中，本发明包括具有如上所述的数个元件和部件的分析装置，

并进一步包括风扇或吹风机以冷却反应器。

[0080] 在又一特定实施例中,本发明包括具有如上所述的数个元件和部件的分析装置,并进一步包括混合或混合/喷射室,该混合或混合/喷射室以较易容许喷射气体经过包含在混合/喷射室中的溶液或液体悬浮液鼓泡的方式被配置。

[0081] 在又一特定实施例中,本发明包括具有如上所述的数个元件和部件的分析装置,并进一步包括阀或相当的流量控制元件,该阀或相当的流量控制元件用以将来自混合/喷射室中的气体(在其经包含在室中的溶液或液体悬浮液(例如酸化试样混合物)鼓泡后)指引或引导至 CO₂ 检测器中。

[0082] 在另一特定实施例中,本发明包括具有如上所述的数个元件和部件的分析装置,并进一步包括设计用于测量宽范围 CO₂ 浓度的 NDIR 检测器,其使用 AC 信号处理抑制/过滤噪音并测量信号振幅。

[0083] 在另一个特定实施例中,本发明包括使用如本文所述的电子和/或计算机控制系统使得具有如上所述的数个元件和部件的分析装置得以自动化。

[0084] 在另一个特定实施例中,本发明包括操作和控制具有如上所述的数个元件和部件的分析装置的方法。

[0085] 在一个通常方法的实施例中,根据本发明的方法包括如下连续步骤:将所选体积的试样抽取至分析系统的试样处理部分;相对于试样体积加入合适体积的酸性试剂(已知酸度或酸浓度)以及,根据被测量的碳的类型,也加入合适体积的氧化试剂(已知浓度);如果需要的话,用较低或基本上为零的 TOC 稀释水可能地稀释试样/酸/氧化剂混合物;混合试样、酸、氧化剂(如果存在的话)和稀释水(若有的话)以形成基本上均匀的溶液或液体悬浮液;如待测的为 NPOC,用不含 CO₂ 的气体喷射酸化溶液/悬浮液(例如,通过系统的气体控制组件提供),同时控制喷射气体的流速以确保试样中的 IC 基本上被完全除去;或者,如果待测量的是 TC 或者 IC,混合但是不喷射溶液/悬浮液;将一部分均匀混合的/喷射的溶液/悬浮液传送至氧化反应器中;如果待测量的是 NPOC 或者 TC,在反应器被密封之后,加热该部分的溶液/悬浮液以氧化该部分的溶液/悬浮液中的有机化合物,然后将其冷却至接近室温;使用来自气体控制组件中的载气流以将反应器中的液体和气体反应器产物传送至气体/液体分离器;将液体与气体分离开,并从气体/液体分离器中除去分离的液体;使来自气体/液体分离器的气体反应器产物(包含 CO₂)流动至 NDIR 检测器;使用 NDIR 检测器测量气体反应器产物中的 CO₂;以及可选地,在测量气体反应器产物中的 CO₂ 之后,使气体反应器产物流回经过气体/液体分离器,然后将其排放至大气中。

[0086] 在另一装置的实施例中,根据本发明的装置包括如下组合的装置元件或部件:试样处理单元,其包括多个阀和通过三通阀连接至盘管和包含低 TOC 稀释水的储罐的注射器,其中所述盘管的内部体积大于注射器的内部体积;将试样从试样源中抽取并通过导管连接将其传送至六通流体互连元件的泵;连接至盘管的混合/喷射室,所述室包括喷射元件以喷射不含 CO₂ 气体通过室中的溶液/悬浮液;不含 CO₂ 的压缩气体源,其连接至喷射元件和用于控制该气体的流量和压力的气体控制模块;可选地,阀和导管以指引从混合/喷射室中出现的气体通过气体/液体分离器然后至 NDIR 检测器;泵和相关连的导管以传送来自混合/喷射室的至少部分混合/喷射溶液/悬浮液至可密封反应器;连接至反应器的载气源,经由气体/液体分离器,至内嵌过滤器,然后至 NDIR 检测器;与反应器相连的加热器

和风扇；以及相关连的自动控制系统，其包括电连接和操作软件，该操作软件适于根据预定的顺序和 / 或定时或者可选择地，根据从各种系统监测器收到的反馈操作流体阀和其他系统控制元件。

[0087] 在又一特定的装置的实施例中，根据本发明的 NDIR 检测器包括如下三个室：包括 IR 源的第一室；位于中间并包括光路的第二室，载气和气体反应器产物（包括 CO₂）流经该光路；和包括 IR 检测器的第三室，其中，所述第一和第三室被设计为在测量过程中用不含 CO₂ 的气体冲洗。

[0088] 在另一特定的装置的实施例中，根据本发明的混合器 / 喷射器元件包括顶部，其包括液体入口和喷射气体出口，底部，其包括用于喷射气体的入口端和液体出口，以及中部，其包括磁性搅拌器部件，所述中部位于螺线管线圈内部，可通过使一系列电流脉冲经过螺线管线圈而启动螺线管线圈，从而引发磁性搅拌器部件在中部内部上下移动。

[0089] 在另一特定的装置的实施例中，根据本发明的装置包括一对高压反应器阀，每个阀包括与柱塞相连的聚合物的或弹性的密封件，当相连的马达被启动时，柱塞在阀体内部来回移动，其中密封件的后部有两个 O 型环从而密封壳体的内部，且其中当阀在闭合位置时密封件的前部塞住反应器开口（反应器入口或反应器出口）。

[0090] 在另一特定的装置的实施例中，根据本发明的用于 NDIR 的 IR 源包括调制薄膜 IR 辐射器。

[0091] 在又一特定的装置的实施例中，根据本发明的 NDIR 检测器包括热电传感器元件，在优选的实施例中所述热电传感器元件由钽酸锂构成。

[0092] 更具体地，本发明包括如下各实施例：

[0093] 1、一种分析装置，其包括以下各部件的组合：液体试样入口；流体传送系统，用于将已知体积的液体试样抽取至装置中并将液体和气体传送至装置部件并经过装置部件；反应器，其可被交替地打开以引入试样或排出反应器产物，或被密封以在反应器内热处理试样从而制备反应器产物；反应器加热单元，其在反应器加热循环过程中被打开而在反应器冷却循环过程中被关闭；反应器冷却单元，其在反应器冷却循环过程中被打开而在在反应器加热循环过程中被关闭；与流体传送系统连通的气体源和气体流量控制系统；以及化学检测器，用于测量反应器产物的化学组分。

[0094] 2、根据第 1 段所述的装置，其进一步包括与流体传送系统连通的流体泵送系统。

[0095] 3、根据第 1 段所述的装置，其进一步包括一个或多个另外的入口，所述入口选自酸性试剂进口、氧化试剂进口或稀释水入口。

[0096] 4、根据第 1 段所述的装置，其进一步包括在反应器上游的混合 / 喷射室，其中液体试样和一种或多种其它液体的组合被混合或在混合的同时被喷射气体喷射。

[0097] 5、根据第 1 段所述的装置，其中所述化学检测器包括在反应器下游用于碳、氮或硫氧化产物的检测器。

[0098] 6、根据第 1 段所述的装置，其中所述化学检测器包括在反应器下游的非分散红外 (NDIR) 检测器。

[0099] 7、根据第 6 段所述的装置，其中所述 NDIR 包括针对被待测量的化学组分吸收的 IR 辐射的波长的光学滤波器。

[0100] 8、根据第 7 段所述的装置，其中所述光学滤波器针对碳氧化产物。

[0101] 9、根据第 7 段所述的装置,其中所述光学滤波器针对 CO₂。

[0102] 10、根据第 6 段所述的装置,其进一步包括在反应器和 NDIR 检测器之间的气体 / 液体分离器,以从反应器产物中除去液体。

[0103] 11、根据第 1 段所述的装置,其进一步包括用于噪声抑制 / 过滤和信号振幅测量的 AC 信号处理元件。

[0104] 12、根据第 1 段所述的装置,其进一步包括电子 / 计算机自动控制系统。

[0105] 13、一种分析装置,其包括:试样处理单元,其包括多个阀和通过三通阀连接至盘管和包含低 TOC 稀释水的储罐的注射器,其中所述盘管的体积至少与注射器体积一样大;泵部件,其有效地从试样源抽取试样并通过导管连接将其递送至流体互连元件;连接至盘管的混合 / 喷射室,所述室包括喷射元件以喷射不含 CO₂ 气体通过室中的溶液 / 悬浮液;连接至喷射元件的压缩的不含 CO₂ 气体源和气体控制模块以控制该气体的流量和压力;泵部件和相关的导管以从混合 / 喷射室传送至少部分溶液 / 悬浮液至可密封反应器;与反应器相连的加热器和风扇;与反应器相连的载气源;在反应器下游的导管,以携带反应器产物顺序通过气体 / 液体分离器、内嵌过滤器,然后至 CO₂ 检测器;以及相关连的自动控制系统,其包括电连接和操作软件,所述操作软件适于根据预定的顺序和 / 或定时或者,可选择地,根据从各种系统监测器收到的反馈操作流体阀和其他系统控制元件。

[0106] 14、根据第 13 段所述的装置,其进一步包括阀和导管以将从混合 / 喷射室中出现的喷射气体通过气体 / 液体分离器运送至 CO₂ 检测器。

[0107] 15、一种分析方法,其顺序包括如下步骤:将已知体积的试样抽取至分析系统的试样处理部分;相对于试样体积加入合适体积的一种或多种化学试剂;混合试样和化学试剂以形成基本上均匀的溶液或悬浮液;将一部分均匀的溶液 / 悬浮液传送至反应器;密封反应器;处理密封反应器中的溶液 / 悬浮液以形成反应器产物;使反应器和反应器产物恢复至大约环境温度;打开反应器并利用载气流,将液体和气体反应器产物从反应器传送至气体 / 液体分离器;分离液体反应器产物和气体反应器产物;使气体反应器产物从气体 / 液体分离器流至化学检测器;以及利用检测器测量气体反应器产物中的化学组分。

[0108] 16、根据第 15 段所述的方法,其中所述化学试剂选自酸或氧化剂。

[0109] 17、根据第 15 段所述的方法,其进一步包括向试样和化学试剂中加入稀释水的步骤。

[0110] 18、根据第 15 段所述的方法,其中,混合试样和化学试剂的步骤还包括同时用喷射气体喷射溶液 / 悬浮液。

[0111] 19、根据第 18 段所述的方法,其进一步包括通过使来自混合 / 喷射步骤的喷射气体流动至用于分析的化学检测器来监测喷射步骤的过程的步骤。

[0112] 20、根据第 15 段所述的方法,其中所述溶液 / 悬浮液包括有机材料,并在反应器步骤中在反应器中被加热至大约 150°C 至大约 650°C 的温度以基本上氧化有机材料。

[0113] 21、根据第 15 段所述的方法,其中所述溶液 / 悬浮液在反应器步骤中被加热至超临界流体温度 / 压力条件。

[0114] 22、根据第 15 段所述的方法,其中所述溶液 / 悬浮液在反应器步骤中被加热至大约 100°C 或更低的温度。

[0115] 23、根据第 15 段所述的方法,其中所述化学检测器针对选自碳、氮或硫氧化产物

的材料。

[0116] 24、根据第 15 段所述的方法,其中所述化学检测器为 CO₂ 检测器。

[0117] 25、根据第 15 段所述的方法,其中所述化学检测器为非分散红外 (NDIR) 检测器。

[0118] 26、根据第 25 段所述的方法,其中所述 NDIR 包括针对被待测量的化学组分吸收的 IR 辐射的波长的光学滤波器。

[0119] 27、根据第 26 段所述的方法,其中所述光学滤波器针对 CO₂。

[0120] 28、根据第 15 段所述的方法,进一步地,其中 AC 信号处理元件用于噪声抑制 / 过滤和信号振幅测量。

[0121] 29、根据第 15 段所述的方法,进一步地,其中通过电子 / 计算机自动控制系统自动进行分析。

[0122] 30、根据第 15 段所述的方法,其进一步包括如下步骤:使用数学公式确定试样中化学组分的浓度以使得化学检测器对于气体反应器产物的响应与化学组分的浓度相关联。

[0123] 31、一种用于处理包含有机材料的含水试样的装置,其包括:

[0124] (a) 反应器,其具有反应器入口端和出口端以及在环境温度和压力以上的条件下包含含水试样的反应器内部;

[0125] (b) 在所述反应器入口端和出口端处的高压流体反应器阀构件,所述反应器阀构件当处于开阀模式时能够使流体分别流入或流出反应器内部,或可选择地,当处于关阀模式时密封反应器内部;

[0126] (c) 反应器加热器系统,其适于快速并循环地加热反应器内部至环境温度以上条件,含水试样在所述条件下被密封在反应器内部;以及

[0127] (d) 反应器冷却系统,其适于在加热循环后快速并循环地冷却反应器内部和密封在反应器内部的含水试样。

[0128] 32、根据第 31 段所述的装置,其中反应器加热系统能够加热反应器内部和密封在反应器内部的含水试样至大约 150℃ 至大约 650℃ 的温度,同时反应器内部和反应器阀构件使得试样保持在密封条件下。

[0129] 33、根据第 31 段所述的装置,其中反应器加热系统能够加热反应器内部和密封在反应器内部中的含水试样至高至足以在反应器内部生成超临界流体条件的温度和压力,同时反应器内部和反应器阀构件使得试样保持在密封条件下。

[0130] 34、根据第 31 段所述的装置,其中,每个反应器阀构件包括具有主流体入口和主流体出口的阀壳体,位于阀壳体内的可动阀柱塞元件,所述阀柱塞元件的前部包括聚合物的或弹性的柱塞密封构件,所述柱塞密封构件的一部分的尺寸和形状被设计为,当阀柱塞元件处在前移的位置时该部分配合并塞住主流体出口,当阀柱塞元件处在收缩的位置时该部分开启主流体出口。

[0131] 35、根据第 34 段所述的装置,所述阀构件进一步包括交替地前移或收缩阀柱塞元件的马达。

[0132] 36、根据第 34 段所述的装置,所述阀壳体进一步包括吹扫气入口和吹扫气出口,由此吹扫气能够流经阀壳体内部,同时阀柱塞元件密封主流体出口。

[0133] 37、根据第 31 段所述的装置,其中反应器加热器系统包括中空管状加热元件,且反应器在加热元件的中空内部。

[0134] 38、根据第 31 段所述的装置,其中所述反应器冷却系统包括风扇,该风扇的位置靠近反应器,且被定向为沿反应器的外部吹扫环境空气。

[0135] 39、根据第 37 段所述的装置,其中管状加热元件在每端都有开口,且其中反应器冷却系统包括风扇,该风扇的位置靠近加热元件的一个开口端,且被定向为经加热元件的中空内部且沿着反应器的外部吹动环境空气。

[0136] 40、一种用于混合包括颗粒材料的含水试样与一种或多种其他液体组分的装置,所述装置包括:

[0137] (a) 密封的管状混合容器,其在第一容器末端具有液体入口/气体出口部分,所述液体入口/气体出口部分包括试样入口和喷射气体出口;在第二容器末端具有液体出口/气体入口部分,所述液体出口/气体入口部分包括喷射气体入口和试样出口;以及在所述液体入口/气体出口部分和所述液体出口/气体入口部分之间的流体混合区域;

[0138] (b) 在所述流体混合区域内部的磁性启动搅拌器元件;

[0139] (c) 在至少部分所述流体混合区域周围的环状螺线管线圈,所述螺线管线圈由一系列电流脉冲启动以移动流体混合区域内部的搅拌器元件;以及

[0140] (d) 位于喷射气体入口和流体混合区域之间的多孔气体分散器。

[0141] 41、根据第 40 段所述的装置,其中所述搅拌器元件用耐腐蚀外层涂布。

[0142] 42、根据第 40 段所述的装置,其中所述气体分散器具有孔径为大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 0.125 英寸的气孔。

[0143] 43、根据第 40 段所述的装置,其中所述搅拌器元件的启动与是否将喷射气体提供至流体混合区域无关。

[0144] 44、一种可净化流体密封阀装置,其包括:

[0145] (a) 具有主流体入口和主流体出口的阀壳体;

[0146] (b) 在阀壳体内部的可移动柱塞元件,阀柱塞元件的前部包括柱塞密封构件,所述柱塞密封构件的尺寸和形状被设计为当阀柱塞元件在前移位置时,所述柱塞密封构件位于主流体出口上并塞住主流体出口,当柱塞在收缩位置时所述柱塞密封构件开启主流体出口;以及

[0147] (c) 所述阀壳体进一步包括阀吹扫气入口和阀吹扫气出口,由此吹扫气能够流经阀壳体内部,同时阀柱塞元件密封主流体出口。

[0148] 45、根据第 44 段所述的流体密封阀装置,其中所述柱塞密封构件包括聚合物的或弹性的构件。

[0149] 46、根据第 44 段所述的流体密封阀装置,其中阀柱塞元件的外壁适于安装一个或多个 O 型环密封件。

[0150] 47、根据第 44 段所述的流体密封阀装置,其进一步包括自吹扫气源至阀吹扫气入口的导管连接。

[0151] 48、根据第 44 段所述的流体密封阀装置,其进一步包括用于交替地前移或收缩阀柱塞元件的马达。

[0152] 49、一种可净化非分散红外 (NDIR) 检测器装置,其包括:

[0153] (a) IR 源室,其包括 IR 源室吹扫气入口和吹扫气出口,并包括红外辐射源;

[0154] (b) IR 检测器室,其包括 IR 检测器室吹扫气入口和吹扫气出口,并包括红外检测

器 ;以及

[0155] (c) 在 IR 源室和 IR 检测器室之间的光路室,在光路室的第一末端具有光学室气体入口端,在光路室的第二末端具有光学室气体出口端。

[0156] 50、根据第 49 段所述的 NDIR 装置,其进一步包括分离 IR 源室与光路室的第一室分离透镜,和分离 IR 检测器室与光路室的第二室分离透镜。

[0157] 51、根据第 49 段所述的 NDIR 装置,其进一步包括安装在红外检测器中,在检测器的传感元件前面的光学滤波器。

[0158] 52、根据第 51 段所述的 NDIR 装置,其中所述光学滤波器为 $4.26 \mu\text{m} \pm 0.2 \mu\text{m}$ 滤波器。

[0159] 53、根据第 49 段所述的 NDIR 装置,其进一步包括用于装置的自动操作的电子控制系统,所述电子控制系统包括 :

[0160] (a) 在调制频率下驱动 IR 源的驱动器 ;

[0161] (b) 在调制频率下传递红外检测器信号内容的带通滤波器 ;

[0162] (c) 在每个调制周期的过程中用以多次取样带通滤波器输出的模拟数转换器 ;以及

[0163] (d) 进一步从模数转换器带通滤波试样,并计算所得 AC 信号的振幅的数字信号处理元件。

[0164] 54、根据第 49 段所述的 NDIR 装置,其进一步包括用于装置的自动操作的电子控制系统。

[0165] 55、根据第 49 段所述的 NDIR 装置,其进一步包括自吹扫气源至 IR 源室吹扫气入口和至 IR 检测器室吹扫气入口的导管连接。

[0166] 56、根据第 49 段所述的 NDIR 装置,其中所述 IR 源包括调制薄膜 IR 辐射器。

[0167] 57、根据第 49 段所述的 NDIR 装置,其中所述 IR 检测器包括热电、钽酸锂传感器元件。

[0168] 58、一种试样 / 试剂处理装置,其包括 :

[0169] (a) 选自包含至少一种杂质的水溶液 / 悬浮液、稀释水、氧化试剂或酸的一种或多种液体的分离源 ;

[0170] (b) 在水溶液 / 悬浮液、氧化试剂和酸的源与一段支撑管的第一末端之间的导管连接,以及在稀释水源和管的第二末端之间的稀释水导管连接 ;

[0171] (c) 与稀释水导管连接流体连通的校准注射器,所述注射器的内体积等于或小于管的内体积 ;

[0172] (d) 在管的第一末端和混合设备之间的导管连接 ;以及

[0173] (e) 沿着各导管连接的流体阀,通过将稀释水从管的第二末端抽取至注射器,然后将注射器中的稀释水排回至管的第二末端,使得注射器能够用于将测量体积的氧化试剂、酸和水溶液 / 悬浮液分别抽取至管的第一末端,从而将管的第一末端持有的液体传送至混合设备。

[0174] 59、根据第 58 段所述的试样 / 试剂处理装置,其进一步包括沿着在水溶液 / 悬浮液、氧化试剂和酸的源与管的第一末端之间的导管连接的多路流体枢纽。

[0175] 60、根据第 58 段所述的试样 / 试剂处理装置,其中混合设备包括混合室,在所述混

合室中从管的第一末端传送的液体被混合,或被喷射气体喷射,或同时被混合和喷射。

[0176] 61、根据第 60 段所述的试样 / 试剂处理装置,其中混合设备包括:

[0177] (a) 密封的管状混合容器,其在第一容器末端具有液体入口 / 气体出口部分,所述液体入口 / 气体出口部分包括试样 / 试剂入口和喷射气体出口;在第二容器末端具有液体出口 / 气体入口部分,所述液体出口 / 气体入口部分包括喷射气体入口和试样混合物出口;以及在所述液体入口 / 气体出口部分和所述液体出口 / 气体入口部分之间的流体混合区域;

[0178] (b) 在所述流体混合区域内部的磁性启动搅拌器元件;

[0179] (c) 在至少部分所述流体混合区域周围的环状螺线管线圈,所述螺线管线圈由一系列电流脉冲启动以移动流体混合区域内部的搅拌器元件;以及

[0180] (d) 位于喷射气体入口和流体混合区域之间的多孔气体分散器。

[0181] 62、一种用于处理包含非水组分的含水试样以制备用于测量非水组分的试样的液体处理装置,所述装置包括根据第 61 段所述的试样 / 试剂处理装置以及反应器装置,所述反应器装置包括:

[0182] (a) 反应器,其具有反应器入口端和出口端以及在环境温度 and 压力以上的条件下包含含水试样的反应器内部;

[0183] (b) 在所述反应器入口端和出口端处的高压流体反应器阀构件,所述反应器阀构件当处于开阀模式时能够使得流体分别流入或流出反应器内部,或可选择地,当处于关阀模式时密封反应器内部;

[0184] (c) 反应器加热器系统,其适于快速并循环地加热反应器内部至环境温度以上条件,含水试样在所述条件下被密封在反应器内部;以及

[0185] (d) 反应器冷却系统,其适于在加热循环后快速并循环地冷却反应器内部和密封在反应器内部的含水试样;以及

[0186] (e) 在所述混合设备的试样混合物出口和在所述反应器入口端处的流体反应器阀构件之间的混合设备 / 反应器导管连接。

[0187] 63、一种用于测量含水试样的非水组分的分析装置,其中至少部分非水组分以有机材料形式存在,所述装置包括根据第 62 段所述的液体处理装置以及非分散红外 (NDIR) 检测器装置,所述非分散红外检测器装置包括:

[0188] (a) IR 源室,其包括 IR 源室吹扫气入口和吹扫气出口,并包括红外辐射源;

[0189] (b) IR 检测器室,其包括 IR 检测器室吹扫气入口和吹扫气出口,并包括红外检测器;

[0190] (c) 在 IR 源室和 IR 检测器室之间的光路室,在光路室的第一末端具有光学室气体入口端,在光路室的第二末端具有光学室气体出口端;以及

[0191] (d) 在所述反应器出口端处的流体反应器阀构件与 NDIR 检测器的光学室气体入口端之间的反应器 / NDIR 导管连接。

[0192] 64、根据第 63 段所述的分析装置,其进一步包括沿着反应器 / NDIR 导管连接的气体 / 液体分离器,以在反应器产物的液体组分到达 NDIR 之前将其除去。

[0193] 65、根据第 63 段所述的分析装置,其进一步包括供气系统,所述供气系统向反应器提供不含 CO₂ 的载气,从而沿着反应器 / NDIR 导管将反应器气体产物传送至 NDIR。

[0194] 66、根据第 65 段所述的分析装置,其中每个流体反应器阀构件包括:

[0195] (a) 具有主流体入口和主流体出口的阀壳体;

[0196] (b) 在阀壳体内部的可移动柱塞元件,阀柱塞元件的前部包括柱塞密封构件,该柱塞密封构件的尺寸和形状被设计为当阀柱塞元件在前移位置时该柱塞密封构件位于主流体出口上并塞住主流体出口,当柱塞在收缩位置时该柱塞密封构件开启主流体出口;以及

[0197] (c) 所述阀壳体进一步包括阀吹扫气入口和阀吹扫气出口,由此吹扫气能够流经阀壳体内部,同时阀柱塞元件密封主流体出口;且其中从供气系统至阀吹扫气入口存在导管连接。

[0198] 67、根据第 66 段所述的分析装置,其中在供气系统与 IR 源室吹扫气入口和 IR 检测器室吹扫气入口之间存在导管连接。

[0199] 68、一种处理包含有机材料的含水试样的方法,该方法包括如下步骤:

[0200] (a) 混合已知体积的含水试样与一种或多种选自氧化试剂、酸或稀释水的其他液体以形成试样混合物;

[0201] (b) 使至少部分试样混合物流入基本上处于环境条件的反应器内部,所述反应器被调适为在反应器入口端和出口端交替并重复打开和密封;

[0202] (c) 将所述部分试样混合物密封在反应器内部;

[0203] (d) 快速加热反应器内部和内部的试样混合物部分至基本上在环境条件以上的温度和压力,并加热基本上足够长的时间以氧化有机材料并形成反应器产物;

[0204] (e) 停止加热步骤,然后快速冷却反应器内部和内部的反应器产物至基本上环境条件,以形成冷却的液体和气体反应器产物;以及

[0205] (f) 打开反应器并从反应器内部除去冷却的液体和气体反应器产物。

[0206] 69、根据第 68 段所述的方法,其中在步骤 (d) 中将反应器内部加热至大约 150°C 至大约 650°C 的温度。

[0207] 70、根据第 68 段所述的方法,其中在步骤 (d) 中将反应器内部加热至足够高至产生超临界流体条件的温度和压力。

[0208] 71、根据第 68 段所述的方法,其中在步骤 (d) 中反应器内部被加热至大约 100°C 或更低的温度。

[0209] 72、根据第 68 段所述的方法,其中反应器位于为进行加热步骤 (d) 而被打开的管状加热元件的中空内部。

[0210] 73、根据第 68 段所述的方法,其中加热步骤 (d) 在大约 30 分钟或更短时间内完成。

[0211] 74、根据第 68 段所述的方法,其中加热步骤 (d) 在大约 4 分钟或更短时间内完成。

[0212] 75、根据第 68 段所述的方法,其中在冷却步骤 (e) 中通过在反应器的外部吹动环境空气来冷却反应器。

[0213] 76、根据第 68 段所述的方法,其中在步骤 (c) 中在反应器入口端和出口端通过关闭可净化高压反应器阀来密封反应器,所述方法另外包括使不含 CO₂ 的吹扫气流经各反应器阀的内部同时密封反应器的步骤。

[0214] 77、根据第 68 段所述的方法,其进一步包括使不含 CO₂ 的载气流经反应器内部的步骤,以作为步骤 (f) 的一部分。

[0215] 78、一种用于处理包含颗粒材料的含水试样和一种或多种其他液体组分的组合以形成基本上均匀并可选地不含气体的液体混合物的方法，该方法包括如下步骤：

[0216] (a) 向具有液体入口和出口、气体入口和出口，并包括磁性启动搅拌构件的混合室中引入包含颗粒材料的含水试样和其他液体组分；

[0217] (b) 启动搅拌构件以在混合室内部移动，并搅拌液体内含物从而形成试样混合物；以及

[0218] (c) 如果需要从试样混合物中除去气体，则在启动搅拌构件的同时向混合室的较低部分引入基本上不含 CO₂ 的喷射气体。

[0219] 79、根据第 78 段所述的方法，其中其他液体组分选自氧化剂、酸或稀释水。

[0220] 80、根据第 78 段所述的方法，其中通过使一系列电流脉冲经过在混合室周围环状排列的螺线管线圈而启动搅拌构件。

[0221] 81、根据第 78 段所述的方法，其中喷射气体通过多孔气体分散器被引入混合室中。

[0222] 82、根据第 81 段所述的方法，其中所述多孔气体分散器具有孔径为大约 1 μm 至 0.125 英寸的孔。

[0223] 83、根据第 79 段所述的方法，其中步骤 (c) 在喷射气体流速为大约 50 至 500cc/min 下进行大约 10 秒至 20 分钟的时间。

[0224] 84、一种用于测量流体流的化学组分的方法，该方法包括如下步骤：

[0225] (a) 提供非分散红外 (NDIR) 检测器装置，该装置包括：

[0226] (i) 密封的 IR 源室，其包括 IR 源室吹扫气入口和吹扫气出口，并包括红外辐射源；

[0227] (ii) 密封的 IR 检测器室，其包括 IR 检测器室吹扫气入口和吹扫气出口，并包括红外检测器；以及

[0228] (iii) 在 IR 源室和 IR 检测器室之间的密封光路室，在光路室的第一末端具有光学室流体入口端，在光路室的第二末端具有光学室流体出口端；

[0229] (b) 使包含化学组分的流体流通过光学室流入入口端，并通过出口端流出，同时指引 IR 辐射通过光学室；

[0230] (c) 在整个步骤 (b) 中，使基本上不含被测量的化学组分的吹扫气流过 IR 源室和 IR 检测器室；

[0231] (d) 调制通过光学室指引的 IR 辐射的强度；以及

[0232] (e) 基于化学检测器对于通过光学室的流体流的检测响应，利用数学相关公式计算化学组分的浓度。

[0233] 85、根据第 84 段所述的方法，其中所述 NDIR 包括用以对除了被化学组分吸收的波长以外波长的 IR 辐射进行滤波的光学滤波器。

[0234] 86、根据第 85 段所述的方法，其中所述化学组分为 CO₂，光学滤波器为 4.26 μm ± 0.2 μm 光学滤波器。

[0235] 87、根据第 84 段所述的方法，其中步骤 (e) 基于由流经光学室的流体流中的化学组分确定的 IR 辐射的吸收峰，或者通过确定使流体流经过光学室而生成的完全响应曲线的面积。

[0236] 88、根据第 84 段所述的方法,其进一步包括利用电子 / 计算机控制系统自动化 NDIR 检测和测量顺序的步骤,所述电子 / 计算机控制系统包括:

[0237] (a) 在调制频率下驱动 IR 源的驱动器;

[0238] (b) 在调制频率下传递红外检测器信号内容,同时抑制调制频率的 DC 偏移、噪音和谐波的带通滤波器;

[0239] (c) 在每个调制周期的过程中用以多次取样带通滤波器输出的模数转换器;以及

[0240] (d) 数字信号处理元件,其进一步带通滤波来自模数转换器的试样以抑制噪音同时在调制频率下传送信号,并计算所得 AC 信号的振幅。

[0241] 89、根据第 84 段所述的方法,其进一步包括利用电子 / 计算机控制系统自动化 NDIR 检测和测量顺序的步骤。

[0242] 90、一种利用单一测量注射器将测量体积的含水试样和一种或多种其他液体引入分析装置而不使得试样或其他液体污染注射器的方法,所述方法包括如下步骤:

[0243] (a) 提供一种试样 / 试剂处理系统,其包括:

[0244] (i) 选自水溶液 / 悬浮液、稀释水或一种或多种试剂的一种或多种液体的分离源;

[0245] (ii) 在水溶液 / 悬浮液和试剂的源与一段支撑管的第一末端之间的导管连接,以及在稀释水源和管的第二末端之间的稀释水导管连接;

[0246] (iii) 与稀释水导管连接流体连通的校准注射器,所述注射器的内体积小于或等于管的内体积;以及

[0247] (iv) 沿着每个导管连接的流体阀;

[0248] (b) 用稀释水填充支撑管;

[0249] (c) 通过打开和 / 或关闭合适的流体阀,然后打开注射器以将第一测量体积的稀释水从管的第二末端抽取至注射器中,从而将第一测量体积的第一种含水试样或其他液体抽取至管的第一末端;

[0250] (d) 通过打开和 / 或关闭合适的流体阀,然后打开注射器以将第二测量体积的稀释水从管的第二末端抽取至注射器中,从而将第二测量体积的第二种含水试样或其他液体抽取至管的第一末端;以及

[0251] (e) 通过打开和 / 或关闭合适的流体阀,然后关闭注射器以将注射器中的所有稀释水完全排回至管的第二末端从而将管的第一末端的液体赶出管中,由此将第一测量体积的第一种液体和第二测量体积的第二种液体传送至混合位置。

[0252] 91、根据第 90 段所述的方法,其进一步包括在步骤 (d) 和 (e) 之间的如下步骤:通过打开和 / 或关闭合适的流体阀,然后另外打开注射器以将第三测量体积的稀释水从管的第二末端抽取至注射器中,从而将第三测量体积的第三种含水试样或其他液体抽取至管的第一末端。

[0253] 92、根据第 90 段所述的方法,其中所述支撑管被盘绕以占有较小的空间。

[0254] 93、根据第 90 段所述的方法,进一步地,其中试样 / 试剂处理系统包括沿着液体源与管的第一末端之间的导管连接设置的多路流体枢纽。

[0255] 94、一种分析方法,其包括如下步骤:

[0256] (a) 根据第 90 段的方法将测量体积的含水试样和一种或多种其他液体引入分析装置;

[0257] (b) 从支撑管的第一末端将测量体积的液体传送至液体被彻底混合并可选地还能被喷射的混合位置以形成试样混合物；

[0258] (c) 使至少部分试样混合物流入可密封反应器，并通过如下步骤处理试样混合物：

[0259] (i) 密封所述部分试样混合物在反应器内部；

[0260] (ii) 快速加热反应器内部和内部的试样混合物部分至基本上环境条件以上的温度和压力，并加热基本上足够长的时间以氧化有机材料并形成反应器产物；

[0261] (iii) 停止加热步骤，然后快速冷却反应器内部和内部的反应器产物至基本上环境条件，以形成冷却的液体和气体反应器产物；以及

[0262] (iv) 打开反应器并从反应器内部除去冷却的液体和气体反应器产物；以及

[0263] (d) 将至少气体反应器产物传送至化学检测器并利用检测器测量气体反应器产物的化学组分。

[0264] 95、根据第 94 段所述的方法，其进一步包括如下步骤：在气体/液体分离器中处理反应器产物以在将气体反应器产物送至化学检测器之前除去液体反应器产物。

[0265] 96、根据第 94 段所述的方法，进一步地，其中所述化学检测器为非分散红外 (NDIR) 检测器。

[0266] 结合以下本发明的详细描述以及数张附图可以更好地理解本发明的这些及其它方法和装置的具体实施例，其中：

附图说明

[0267] 图 1 (方框图) 为以方框形式显示根据本发明的测量装置的优选实施例的五个关键的流体配件的图。

[0268] 图 2 (流体示意图) 是根据本发明的测量装置的功能部件的整体示意图，其详细显示了包括如图 1 中所示的数个流体配件的每一个的数个组成元件。

[0269] 图 3 (具有混合功能的喷射器) 为根据本发明的混合器/喷射器部件的示意性局部剖面/剖视图。

[0270] 图 4 (高压阀) 为根据本发明用于密封反应器的高压反应器阀的示意性局部剖面/剖视图。

[0271] 图 5 (反应器组件) 为根据本发明的反应器配件的示意性局部剖面/剖视图。

[0272] 图 6 (NDIR 光具座) 为根据本发明的 NDIR 配件的示意性局部剖面/剖视图。

[0273] 图 7 (NDIR 检测器的方框图) 为显示如图 6 所示的 NDIR 配件的内部细节和相关电连接及部件的方框图。

[0274] 图 8 (对于 CO₂ 的响应) 是显示根据本发明的 NDIR 检测器对于在装置中通过有机化合物氧化产生的气体反应器产物中包含的 CO₂ 的典型响应的图。

具体实施方式

[0275] 图 1 是根据本发明的自动碳测量装置/分析器的一个优选实施例的示意性方框图，用以说明包括分析器的五个组成配件 1 至 5。如图 1 所示，将含水试样抽取至装置的试样处理配件 1 中，其中将所需体积的酸性试剂和/或氧化试剂加入选定体积的试样中。在

该阶段,如果需要的话,也可以在试样流至反应器配件 3 之前,用低 TOC 稀释水稀释试样。

[0276] 在装置的试样处理部分混合试样、试剂和稀释水(若有的话)以生成包括基本上均匀的溶液或悬浮液的试样混合物。如果待测量的为 NPOC,则还利用气体控制配件/模块 2,用不含 CO₂ 的气体喷射酸化的试样混合物。控制喷射气体的流速以确保有效地和基本上完全地除去试样中的 IC。如果待测量 TC 或 IC,混合试样混合物但不进行喷射。

[0277] 然后将一部分均匀的溶液/悬浮液传送至反应器配件 3。如果待测量 NPOC 或 TC,则在密封反应器中加热包含氧化剂的溶液/悬浮液以氧化溶液/悬浮液中的有机化合物,然后将其冷却至接近室温。如果待测量 IC,则不向溶液/悬浮液中加入氧化剂。此时,加热溶液/悬浮液以便于碳酸氢盐和碳酸盐转化为 CO₂,但是不要加热至使得有机化合物发生氧化的程度。

[0278] 接着,来自气体控制配件/模块 2 的载气流将反应器配件 3 中的液体和气体产物传送到气体/液体分离器配件/模块 4。液体从气体/液体分离器模块 4 离开分析器,同时包含 CO₂ 的气体产物流至 NDIR 检测器配件 5。在测量气体产物中的 CO₂ 之后,气体产物和载气混合物可以流过气体/液体分离器模块 4,并排放至大气中。

[0279] 图 2 是更详细地显示装置的数个流体部件的示意图。在图 2 中,用虚线描绘如图 1 所示的配件 1 至 5。试样处理配件 1 包括通过三通阀 7 连接至盘管 8 的注射器 6 和包含低 TOC 稀释水的稀释水储罐 9。利用如图 2 所示意的装置的本发明的代表性实施如下所述。但是,应该理解的是,在本发明的范围内,可以使用将试样、试剂和稀释水引入系统中的其它顺序和方法。例如,使用如图 2 所示意的装置,在将试样引入系统中之前,可以将氧化剂和酸性试剂从盘管 8 中移至装置中的混合位置,例如移至混合器/喷射器 18,从而在这些部件之间维持分离直至它们在混合位置易于混合。

[0280] 最初,注射器是空的,阀 7 和盘管 8 仅包含稀释水。设计并选择盘管 8 的体积至少与注射器 6 的体积一样大,优选大于注射器 6 的体积,从而使得能够进入注射器的唯一液体为来自盘管 8 或储罐 9 的稀释水。当分析开始时,阀 10 打开,阀 11、12 和 13 关闭。注射器 6 开始用自盘管 8 的注射器端抽取的稀释水填充,这使得来自氧化试剂储罐 14 的氧化试剂通过六通流体元件 17 被抽取至盘管 8 的试样/试剂端。当注射器 6 抽取了所需体积的氧化剂至盘管 8 的试样/试剂端时,注射器 6 暂时停止,阀 10 关闭。阀 11 打开,注射器 6 从盘管 8 的注射器端抽取额外的稀释水至注射器 6 中,接着从酸储罐 15 抽取所需体积的酸至盘管 8 的试样/试剂端,在那里其与已经在盘管 8 的该端的氧化试剂部分混合。当所需体积的酸进入盘管 8 时,注射器 6 暂时停止,阀 11 关闭,阀 12 打开以使得所需体积的试样能够被抽取至盘管 8 的试样/试剂端,同时来自盘管 8 的注射器端的额外的稀释水被抽取至注射器 6 中。当所需体积的试样进入盘管时,注射器 6 再次停止,阀 12 关闭。现在盘管 8 包含需要用于测量的所需体积的氧化剂、酸和试样溶液。盘管 8 在此时可以包含或不包含具体量(material amount)的稀释水,这取决于相对于抽取至盘管 8 中的氧化剂、酸和试样体积的盘管 8 的内部体积,还取决于在分析前试样是否需要稀释。

[0281] 应该理解的是,如果上述程序需要大量时间完成,来自盘管 8 的试样/试剂端的氧化试剂或者有可能甚至是酸,则有机会扩散至在盘管 8 的注射器端的稀释水中,这可能导致注射器被污染。但是,实际上,填充盘管 8 的数个步骤在相当短的时间内完成,因此抽取至盘管 8 的试样/试剂端的试剂没有机会扩散至在盘管 8 的注射器端的稀释水中。

[0282] 在某些情况下,试样源与分析器距离较远,特别是当本发明的分析器用于监测工业操作的过程流时。在这种情况下,如果将试样泵送至分析器的唯一方法是注射泵的话,则分析器不能提供实时的测量。因此,在本发明的优选实施例中,装置还包括泵 16,所述泵能够将试样的新鲜部分快速抽取至六通连接器 17 中。一旦新的试样部分已经被传送至元件 17,其能够通过合适的时间进一步打开注射器 6 而被快速抽取至盘管 8 中。

[0283] 测量方法的下一步是打开阀 13。随着阀 13 打开,关闭注射器 6 的步骤导致盘管 8 中的液体移至系统中的混合位置,例如移至混合器/喷射器部件 18,在那里试剂、试样和稀释水(若有的话)被彻底混合。试样中的颗粒材料保留在悬浮液中,使得溶液/悬浮液基本上是均匀的。

[0284] 在一个可替换的和有时是优选的实施例中,酸和氧化剂首先被抽取至盘管 8 中,然后被传送至混合/喷射室 18 中。然后,试样和稀释水(若有的话)被抽取至盘管 8 中,并传送至混合/喷射室 18 中,在那里试样、酸、氧化剂和稀释水被混合。在两个步骤中将液体传送至混合/喷射室 18 的优点在于防止试样中的 IC 与盘管 8 中的酸性试剂过早反应。盘管 8 中的气体的生成(由于试样中的 IC 与酸的反应)减少了抽取至盘管 8 中的试样的体积,这不利地影响了测量的精确度。

[0285] 混合器/喷射器 18 包括混合和喷射室,如果待测量 NPOC 的话,其也被设计为喷射不含 CO₂ 的气体经过溶液/悬浮液以除去 IC。对于喷射而言,在混合器/喷射室 18 的室元件包含试剂、试样和稀释水(若有的话)之后,阀 19 打开以使得喷射气体能够鼓泡经过混合器/喷射器 18 的室元件。气体可以由加压气瓶(未示出)或者由泵(未示出)提供,所述加压气瓶或泵抽取环境空气经过吸收剂,从而充分纯化空气以用作不含 CO₂ 的喷射气体,和/或用作载气,和/或用作吹扫气体。在任一情况下,制备不含 CO₂ 的气体以用在气体控制配件模块 2 中。配件 2 包括调压设备 20,其调节气体压力至大约 20psig。比例阀 21 借助喷射气体流传感器 22 控制气体流经阀 19 的流速。此外,在另一导管分支中的载气流传感器 23 可用于监测并控制载气至反应器配件 3 的流速。此外,在另一导管分支中的限流器 24 可将较小流速的吹扫气体提供至 NDIR 检测器。

[0286] 在一个替代的实施例中,阀(未示出)能用于指引离开混合器/喷射器 18 的室元件的气体经过气体/液体分离器单元 4,然后至 NDIR 配件 5。该布置能够使得待监测的喷射过程完整。这样,当 NDIR 表明进入 NDIR 的喷射气体中的 CO₂ 的浓度已经降至非常小(可忽略)的值时,认为喷射完成。

[0287] 当混合器/喷射器 18 的室元件中的喷射和/或混合完成时,阀 25 打开以使得室元件中的全部或部分溶液/悬浮液通过泵 27 被抽取至反应器 26 的内部。高压反应器入口阀 28 和出口阀 29 各自在此时打开。阀 30、31、32 和 33 关闭。反应器加热器 34 关闭,反应器 26 接近环境温度。操作泵 27 直至来自室 18 的充足液体流经反应器 26 的内部基本上冲洗掉任何剩余的之前试样并填充反应器 26 内部的反应器管道。此时,泵 27 停止,阀 25、28 和 29 关闭。

[0288] 根据本发明特别设计的反应器阀 28 和 29 使得阀壳体在这些阀关闭后能够被冲洗。冲洗步骤除去由于试样中 IC 酸化而形成的包含 CO₂ 的过量试样。如果该 CO₂ 不冲洗出,其将导致后续测量中的误差。为冲洗反应器阀壳体,打开阀 30 和 31,然后这些室中的剩余液体和气体通过泵 27 被抽出,并被载气取代。

[0289] 在反应器 26 的反应器管道被试样填充以及反应器阀 28 和 29 被冲洗后, 阀 31 关闭, 阀 32 打开以使得载气从配件 3 流经阀 32, 经过气体 / 液体分离器 4, 然后流至 NDIR 检测器配件 5。此时载气流是必须的, 以使得 NDIR 检测器在进行之后的 CO₂ 测量之前达到稳定的基线。在气体 / 液体分离器 4 和 NDIR 单元之间提供内嵌过滤器 37 以防止来自反应器 26 和 / 或来自气体 / 液体分离器 4 的气溶胶进入 NDIR 检测器的光路 39。

[0290] 为测量 NPOC 或 TC, 包含在反应器 26 的反应器管道中的试样部分中的有机物必须被氧化。通过用加热器 34 加热反应器 26 的内部进行该氧化, 同时使用温度传感器 35 控制温度。例如, 加热密封反应器 至大约 150°C 至 650°C 的温度 (优选大约 300°C 至 400°C, 在一个优选实施例中, 大约 350°C 至 390°C)。加热阶段可以为大约 1 至 30 分钟, 优选大约 2 至 4 分钟, 在一个优选实施例中为大约 3 分钟。在该阶段中, 反应器中的试样部分中的有机物被氧化。在该阶段结束时, 关闭加热元件 34, 打开风扇单元 36 以使得环境空气吹过反应器 26, 使其快速冷却至接近室温。由于反应器 26 的质量较小, 通常通过该冷却步骤在不到大约 90 秒内使其冷却至接近环境温度。

[0291] 为测量 IC, 不氧化反应器 26 内的液体。如上所述填充反应器, 但是反应器 26 仅加热至足以有利于从碳酸氢盐和碳酸盐形成 CO₂ 的温度 (即通常为不超过大约 100°C)。此时可以缩短或完全省略其后的冷却步骤。此外, 氧化试剂并不要求用于 IC 测量, 因此, 在反应器步骤前将其加入试样中可以被省略以降低操作成本并使得分析更快速。

[0292] 当反应器 26 的加热和冷却完成 (或者可比较的 IC 反应器序列得以完成) 时, 阀 -30 和 32 关闭, 阀 28、29、31 和 33 打开。该装置构造使得载气能够流过反应器 26 的反应器管道, 运送反应器产物经过气体 / 液体分离器 4 至 NDIR 配件并沿着 NDIR 光路 39。

[0293] NDIR 在大约 4.26 μm, 例如 4.26 μm ± 0.2 μm 的波长下测量流经 NDIR 光路 39 的气体中 CO₂ 的吸收。当从反应器 26 载入的 CO₂ 进入并经过 NDIR 时, 吸收测量在基线水平开始, 上升至并通过最大水平, 然后返回至在与反应器 26 相关的阀打开前所存在的基线水平。吸收响应曲线的吸收峰的高度 (或者强度波谷的深度) 或者锥形面积能够被校准并用于确定包含在来自反应器的气体产物中的 CO₂ 的量。

[0294] 本发明的 NDIR 检测器由三个室构成, 如图 2 和 6 中所示。一个室 38 包括 IR 源。中间室, 即 NDIR 光路 39, 是载气和来自反应器 26 的气体产物 (包括 CO₂) 流经的室。第三个室 40 包括 IR 检测器。用通过导管 (包括流量控制器 24) 提供的不含 CO₂ 的气体冲洗室 38 和 40, 使得在环境空气中的 CO₂ 不会影响采用 NDIR 进行的测量。NDIR 进一步优选地包括相关的温度传感器 41 和相关的压力传感器 42, 其位置相对靠近 NDIR, 用于监测 NDIR 外的大气压力 (其基本上与 NDIR 中的 CO₂ 压力相同)。分别通过温度传感器 41 和压力传感器 42 进行的温度和压力测量可用于补偿 NDIR 对于被测量的气体的温度和压力的变化的响应。或者, 如果测量不需要温度和 / 或压力补偿, 则可以省略传感器 41 和 / 或 42。

[0295] 本发明的装置的数个新型部件之一为混合器 / 喷射器 18。如图 3 中更详细地所示, 本发明优选的混合器 / 喷射器包括液体入口 / 气体出口部分 43, 中部 44, 和液体出口 / 气体入口部分 45。顶部 43 包含液体入口 43a 和喷射气体出口 43b。底部 45 包括喷射气体的入口端 45b 和液体的出口 45a。中部 44 包括位于环形螺线管线圈 44b 内部的室元件 44a, 其通过使一系列电流脉冲流经其中而被启动。这样的电流波形脉冲使得磁性搅拌器 46 位于室 44a 的内部以在室 44a 的内部快速上下移动。在一个优选实施例中, 磁性搅拌器 46 用

耐腐蚀外层涂布,磁性搅拌器在螺线管产生的波形脉冲的影响下的上下运动使得室 44a 内的试样、试剂和稀释水(若有的话)通常在大约 60 秒或更短的时间内快速混合。

[0296] 混合器/喷射器 18 的底部 45 包括多孔气体分散器 47,喷射气体经该多孔气体分散器被引入进入室 44a 种。气体分散器 47 的孔直径为大约 $1\mu\text{m}$ 至 0.125 英寸,例如优选大约 $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$,在一个优选实施例中为大约 $18\mu\text{m}$ 。使喷射气体经过分散器 47 而产生的小气泡导致 IC 通常在大约 50 至大约 500cc/min 的喷射气体流速下,在大约 10 秒至 20 分钟,典型地并优选地在大约 200cc/min 的喷射气体流速下,在大约 1 分钟或更短的时间从室 44a 的液体中有效去除。

[0297] 本发明的装置的另一新型部件为如图 2 所示的高压反应器阀 28 和 29,其更详细地示于图 4 中。在本发明的优选实施例中,包括这些高压反应器阀。如图 4 所示,聚合物的或弹性的密封件 48 附在或包括可移动的柱塞元件 49 的前端或前部,其旨在当马达 51 启动时在壳体/阀体 50 内部来回移动。密封件 48 的后部适合分别保留密封壳体 50 内部的第一 O 型环 52 和第二 O 型环 53。当通过前移柱塞元件 49 而关闭阀时,密封件 48 前端的大小和形状与反应器 26 的开口紧密配合并塞住开口(例如入口开口或者出口开口)。反应器 26 可连接于阀壳体 50,例如利用配件 70(如图 4 所示),当溶液/悬浮液被密封在反应器 26 内部以及加热反应器 26 时,其在反应器 26 中产生的压力下提供基本上无泄漏的密封。

[0298] 密封件 48 被从反应器 26 的密封开口至少延伸至第一 O 型环 52 的阀壳体 50 所限定的密封室围住。利用如图 4 所示的密封室端口 54 和 55,该室能够连续或定期地用气体冲洗。(反应器阀 28 和 29 也均具有在图 4 中未示出的第三端口。试样溶液/悬浮液通过第三端口进入或离开阀以及反应器 26 的内部。)这样的装置构造可以除去存在于阀壳体 50 中的任何 IC 或游离 CO_2 ,同时试样在反应器 26 中被氧化/处理。

[0299] 图 5 是安装在反应器 26 每端的反应器阀 28 和 29 的示意图。在一个优选实施例中,反应器加热器元件 34 具有管状结构,该管状结构在两端均具开口且位于加热器壳体的内部,反应器 26 位于加热器 34 的管状部分的内部。在一个优选实施例中,加热器 34 包括沉积在加热器 34 的管状部分上的电绝缘涂层上的厚膜加热元件,如图 5 所示。加热器 34 的管状部分可由不锈钢、钛或其他合适材料构成。反应器 26 的两端分别穿过在加热器 34 的管状部分的侧壁中的狭槽(图 5 中未示出)。在一个优选实施例中,反应器 26 是由钛构成的管道;但是可以使用不锈钢、陶瓷和足以耐腐蚀和与本发明的氧化温度相容的其它材料。如前所述,反应器组件优选地还包括风扇部件以在加热/氧化步骤之后冷却反应器。如图 5 所示,风扇 36 的出口(下游侧)优选地靠近加热器 34 的一个开口端,且其定向使得冷却空气流在冷却步骤中流经加热器壳体并流过加热器 34 的外部 and 内部,而且使得经过加热器 34 的管状部分内部的空气流在冷却步骤中流经包含在加热器 34 的管状部分内部的反应器 26 的部分。

[0300] 本发明的特定的 NDIR 检测器配件 5 更详细地示于图 6 中。NDIR 由光学系统和相关的 NDIR 电子系统组成(如图 7 的方框图所示意)。NDIR 光学系统具有三个主要部分:IR 源室 38,试样池/NDIR 光路 39,和 IR 检测器室 40。位于试样池 39 每端的准直透镜 58 隔开相邻的部分。在一个优选实施例中,透镜 58 由硅构成。

[0301] 在一个优选实施例中,IR 源 56 为薄膜加热器。其可位于与 IR 源加热器和 IR 源温度传感器相连的板 59 中。在一个优选实施例中,利用相关的 NDIR 电子系统,将板 59 和

IR 源 56 的温度控制在大约 65°C。

[0302] 在一个优选实施例中, IR 检测器 60 为热电的、钽酸锂传感器元件。一个 4.26 μm 滤波器安装在传感器元件前面的 IR 检测器中。该滤波器选择性地通过在被 CO_2 吸收的波长下的红外辐射。因此, IR 检测器 60 测量经过光路 39 和滤波器但没有被 CO_2 吸收的 IR 辐射。

[0303] IR 检测器 60 可以安装在与 IR 检测器加热器和 IR 检测器温度传感器相连的板 61 中。在一个优选实施例中, 使用相关的 NDIR 电子系统将 IR 检测器 60 的温度控制在大约 55°C。

[0304] 载气和来自反应器 26 的气体产物, 包括 CO_2 , 流经 NDIR 的中心部分 39。位于各自室的 IR 源 56 和 IR 检测器 60 与水蒸汽和可能具有腐蚀性的氧化产物由室分离透镜 58 分开。室 38 和 40 也被密封, 通过流动由气体控制配件 2 提供的吹扫气防止来自环境空气的 CO_2 进入那些室, 或者至少防止其保留在那些室中。NDIR 的中心部分 39 具有气体入口端 62 和气体出口端 63, 载气和来自反应器的气体产物 (包括 CO_2) 流经其中。如图 6 所示, 气体入口端 62 可以位于靠近 NDIR 的 IR 检测器端, 而气体出口端 63 位于靠近 NDIR 的 IR 源端。但是, 反方向也是有效的。

[0305] 图 7 中示意性显示了在本发明的一个优选实施例中, 用于操作 NDIR 配件的电子系统。如图 7 所示, 电子系统包括所选的向 IR 源、IR 源加热器、IR 检测器、IR 检测器加热器和其它电子部件提供能量的电子设备。在一个优选实施例中, 电子控制系统在 55Hz 的频率下调制提供给 IR 源的功率。可以在其它频率下由本领域公知的现场可编程门阵列 (FPGA) 生成信号, 以用于操作其它部件, 例如带通滤波器和模数转换器。

[0306] 对于 IR 源, FPGA 能够适合于或者被调节至产生 55Hz 的时钟, 其占空比对于其操作来说是合适的。IR 源驱动器将逻辑电平时钟信号转化为 IR 源所需的脉冲功率。IR 源发射在 55Hz 下被调制的红外光。该光到达 IR 检测器, 被在 NDIR 的中心部分 39 中存在的 CO_2 减弱。该 IR 检测器将其接收的红外光转化回至电信号, 其在 55Hz 下的信号内容正比于接收到的红外光。选择或调节检测器带通滤波器以除去由 IR 检测器产生的 55Hz 信号的谐波和 DC 偏移、低频率噪声和高频率噪声。将同步电路, 例如开关电容滤波器用在检测器带通滤波器中, 其中由 FPGA 在 55Hz 的倍数下提供时钟。模数转换器从检测器带通滤波器中取样波形, 并使用由 FPGA 在 55Hz 的整数倍下提供的时钟。例如, 5500Hz 的时钟在 IR 检测器波形的每个周期提供 100 个波形样本。FPGA 和微处理器进行数字 IR 检测器信号的进一步带通滤波, 以 55Hz 的调制频率为中心, 从而除去检测器噪声和 AC 电源在 50Hz 或 60Hz 下的噪声。接着测量在数字带通滤波器输出的 55Hz 信号的振幅。调节 IR 检测器对于温度、压力和流速 (必要时) 的响应, 并以上述方式计算 CO_2 浓度。基于在此提供的描述, 本领域技术人员使用根据本发明所述的装置易于实现如上所述的处理步骤。

[0307] 图 8 显示了在碳测量顺序的过程中一个典型的 NDIR 响应曲线。输出在装置计数中, 该计数正比于撞击 IR 检测器 60 的 IR 辐射的量。当在部分 39 中没有 CO_2 时, 响应在其最大水平或基线水平。一旦 CO_2 进入部分 39, 响应就下降直至其达到对应于当在部分 39 中的 CO_2 量已经达到其最大值 (最大吸收) 时的最小值 (波谷)。当 CO_2 从部分 39 消失时, 响应返回至其原始基线水平。

[0308] 可以通过两种方式利用响应峰 (波谷) 来计算在被测试的含水试样中的碳浓度。

响应曲线可进行数学积分,所得响应曲线的锥形面积可通过一种类型的数学校准关联与碳浓度关联。或者,峰高(波谷的深度)可得以测量并通过另一类型的数学校准关联与碳浓度关联。通过对包含已知浓度的 IC、OC 和 / 或 TC 的试样进行测试,可开发用于根据本发明的特定装置的这些数学校准关联。基于对峰高的测量进行计算具有的优点在于其相对而言不受气体流速改变的影响,因此,在本发明的优选实施例中使用该技术。

[0309] 为了解释说明的目的,已经参考本发明的优选实施例详细说明了本发明。虽然在描述本发明时使用了特定的术语,但是仅在一般意义和描述意义上使用和解释这些术语,而不是出于限制的目的。据此,应该理解的是,本领域技术人员可以在不偏离如权利要求中所描述的本发明的精神和范围的情况下,进行各种形式和细节上的改变、替换和变更。

[0310] 如上描述了本发明,本发明所要保护的范围见权利要求书。

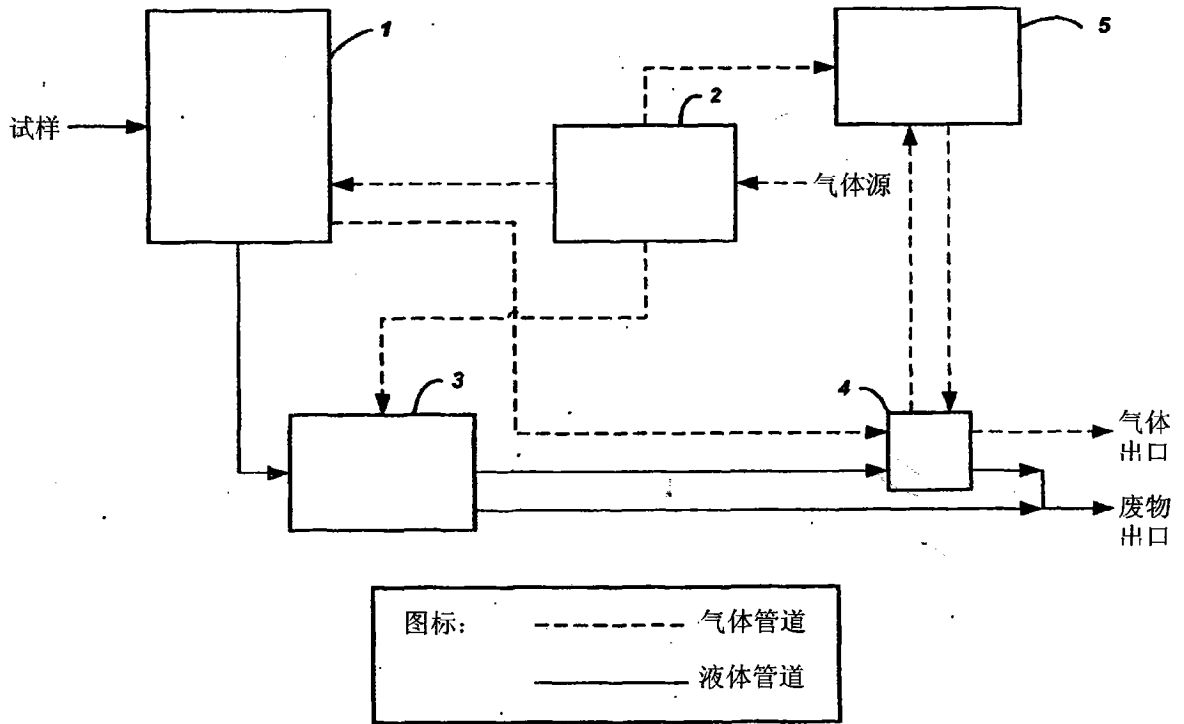


图 1

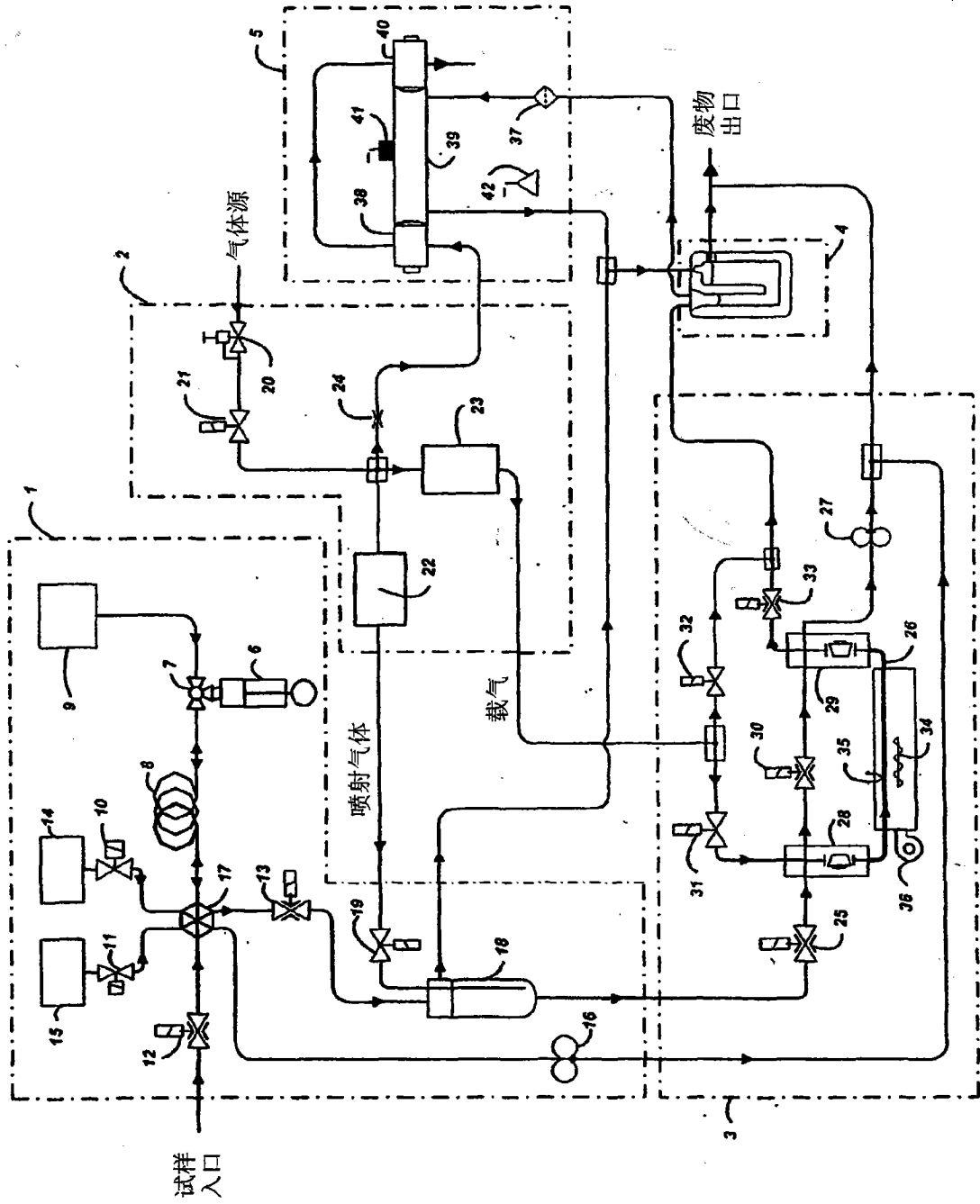


图 2

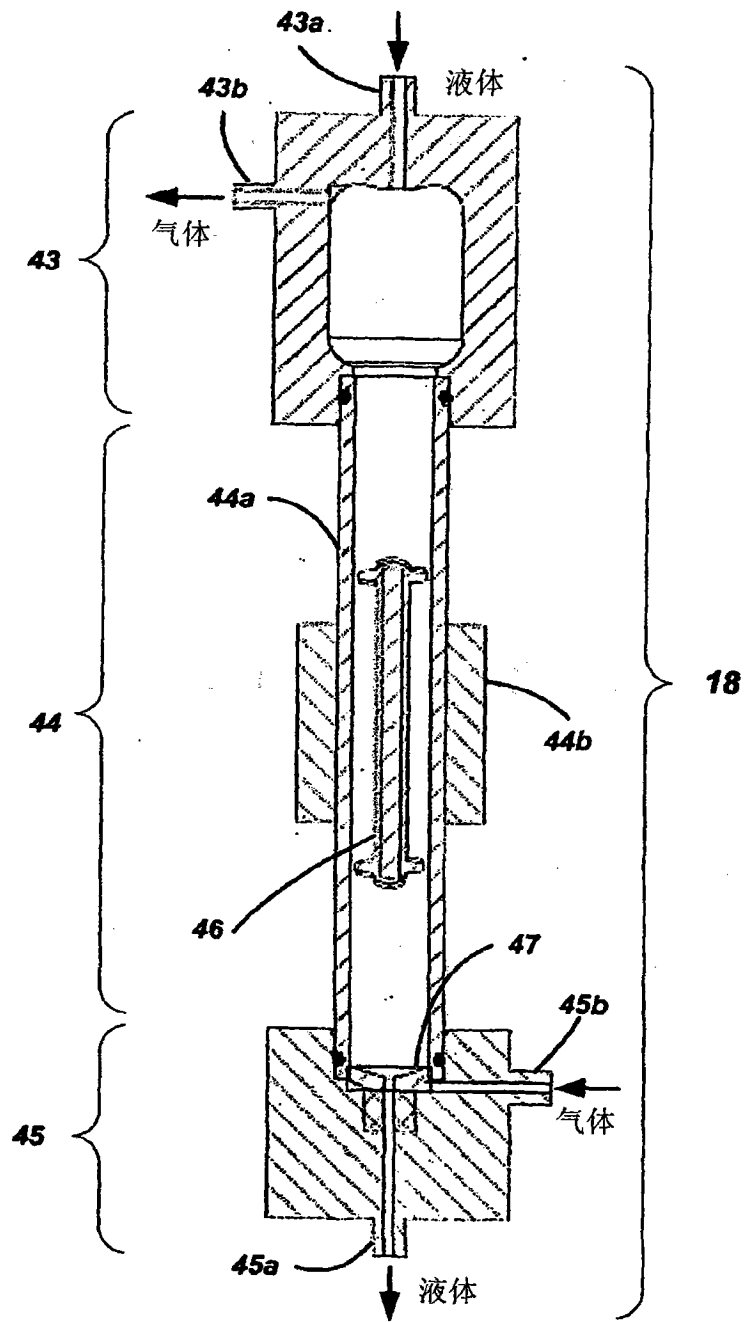


图 3

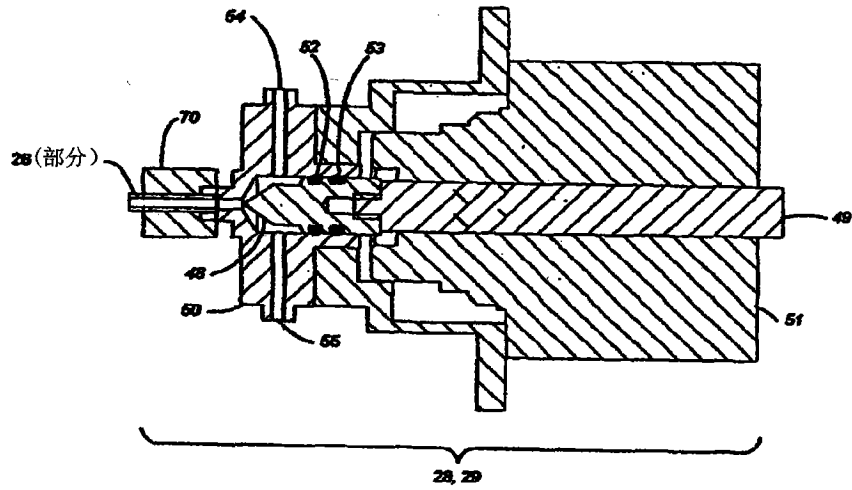


图 4

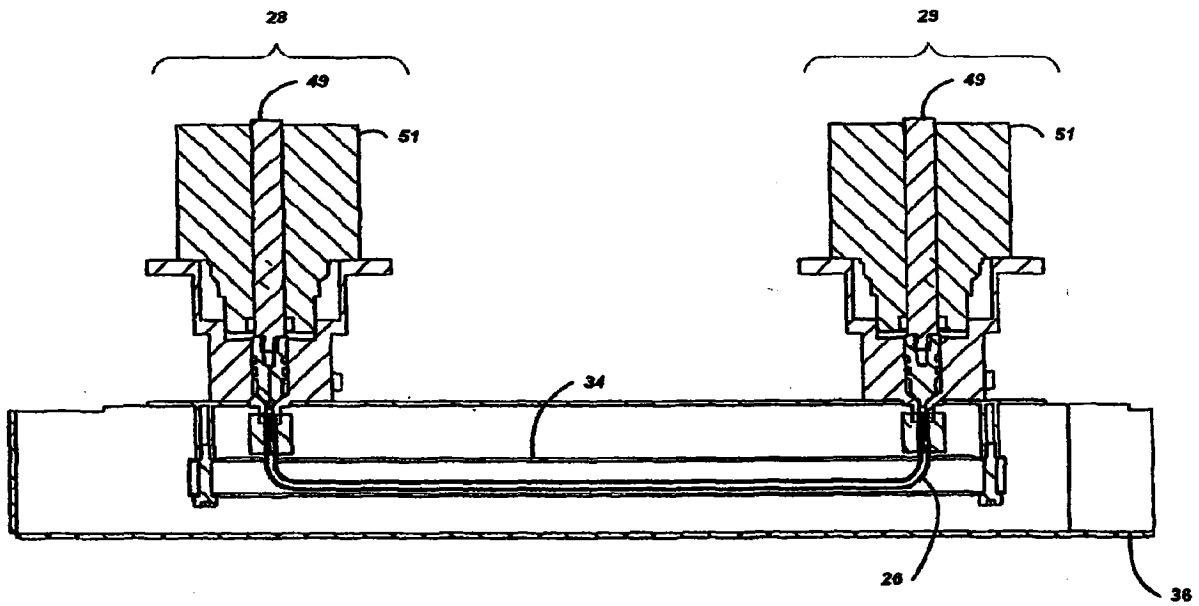


图 5

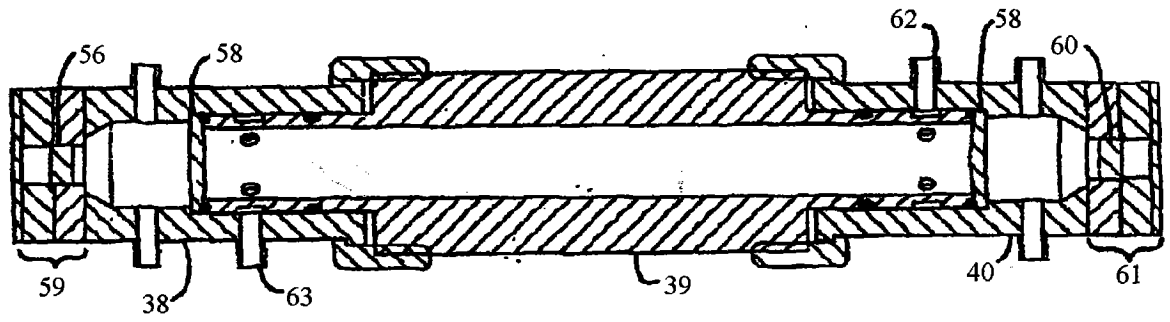


图 6

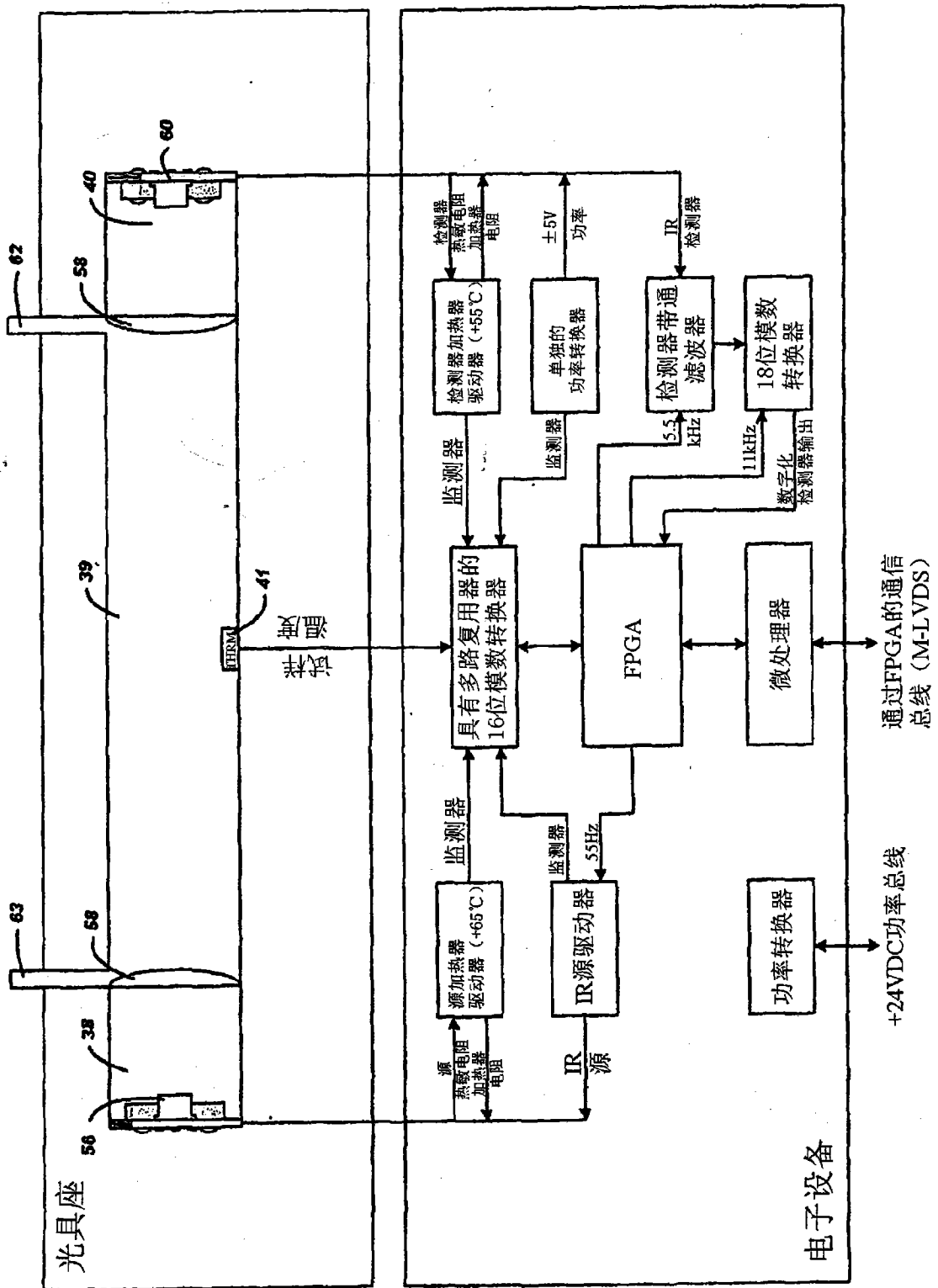


图 7

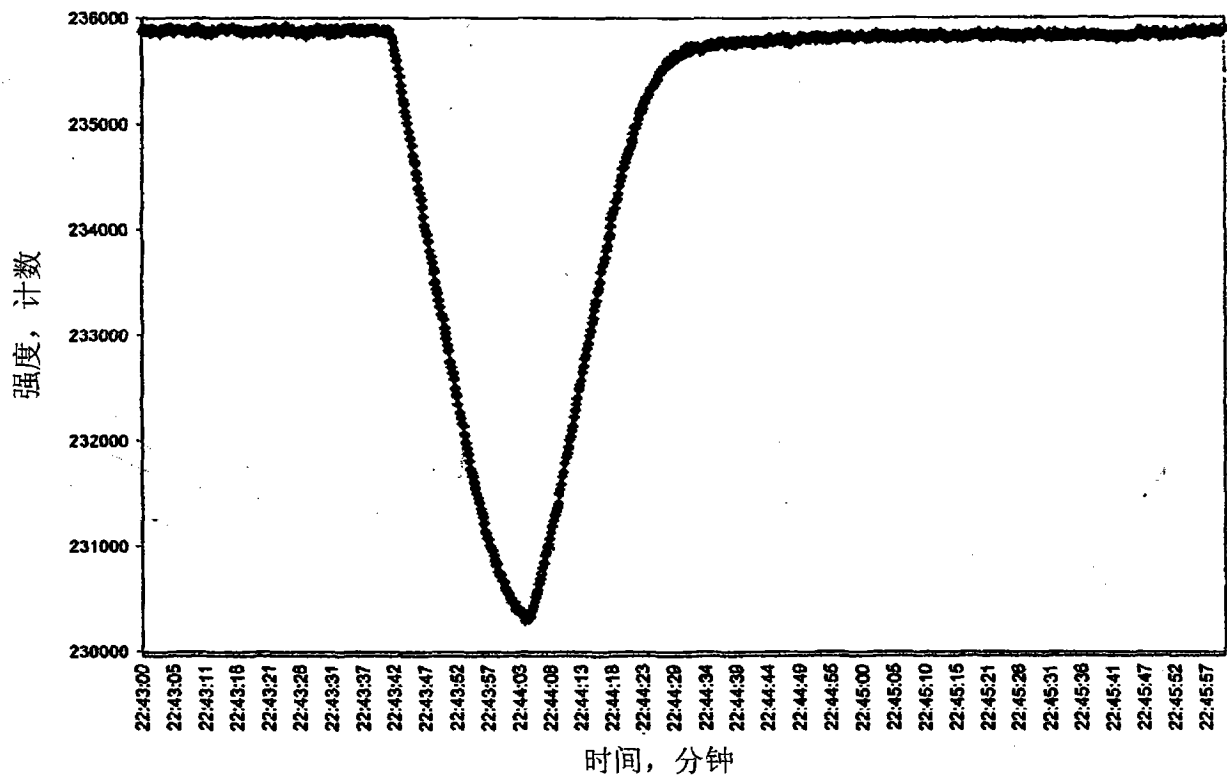


图 8