

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 23563

⑤④ Système, procédé et appareil pour l'analyse automatique d'échantillons de fluide.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). G 01 N 35/08.

②② Date de dépôt..... 5 novembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 21 novembre 1979, n° 096 703.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 22 du 29-5-1981.

⑦① Déposant : Société dite : TECHNICON INSTRUMENTS CORPORATION, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : William J. Smythe, Jack Isreeli et Milton H. Pelavin.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Bonnet-Thirion, G. Foldés,
95, bd Beaumarchais, 75003 Paris.

La présente invention concerne un système, un procédé et un appareil pour l'analyse automatique d'échantillons de fluide.

Plus particulièrement l'invention concerne un système d'analyse pour déterminer une ou plusieurs substances à analyser dans des échantillons de fluide successifs s'écoulant en un courant continu dans une canalisation et notamment un procédé et un appareil pour introduire des quantités précises de réactifs dans des segments distincts des échantillons de fluide selon une séquence particulière quelconque pour accroître l'efficacité et le rendement du traitement des échantillons.

Des systèmes à écoulement continu tels que ceux décrits dans le brevet US n° 3 241 432, permettent l'analyse quantitative d'échantillons biologiques. Généralement selon ces systèmes, on fait passer plusieurs segments de liquide successifs sous forme d'un courant continu dans une canalisation, chaque segment d'échantillon étant segmenté et séparé par des segments d'air ou d'un autre fluide inerte. Cette segmentation favorise le mélange des constituants des segments d'échantillons individuels et maintient un diagramme d'écoulement uniforme. Les segments d'air réduisent la contamination entre les segments d'échantillons successifs par les résidus d'un segment d'échantillon précédent demeurant sur la paroi de la canalisation. Les segments d'air enlèvent ces résidus sur les parois de la canalisation qu'ils nettoient et ils réduisent ainsi la contamination mutuelle. De plus on introduit un segment de liquide de lavage entre les segments d'échantillons successifs pour réduire encore les risques de contamination mutuelle.

Dans les systèmes à écoulement continu de l'art antérieur, on introduit généralement le diluant et/ou les réactifs dans le courant d'échantillons par réunion du courant d'échantillons et d'un courant en écoulement continu de diluant et/ou de réactif. Par conséquent, le réactif et/ou le diluant sont introduits dans des portions du courant continu autres que les segments d'échantillons ce qui provoque un gaspillage. De plus la présence de nombreux segments d'air, de liquide de lavage et d'échantillons accroît la durée de traitement des échantil-

lons successifs. Egalement le fonctionnement fondamental de ces systèmes à écoulement continu nécessite que l'analyse de chaque substance à analyser d'un échantillon soit effectuée dans un canal séparé et par conséquent la détermination de
5 plusieurs substances à analyser nécessite plusieurs canaux d'analyse.

De plus, ces systèmes connus ne suppriment pas totalement la contamination mutuelle par les résidus et utilisent l'effet de nettoyage de segments d'air pour enlever le réac-
10 tif résiduel sur les parois de la canalisation. Dans les systèmes de détermination des groupes sanguins décrits dans le brevet US n° 3 635 680, un système réduit la consommation des réactifs grâce à l'introduction de segments de réactifs différents de façon phasée et selon une séquence fixe pour
15 qu'ils se mélangent à des segments différents d'un même échantillon s'écoulant en un courant continu. Bien que ce système réduise fortement la consommation des réactifs, il n'élimine pas totalement la contamination mutuelle par les résidus et ne permet pas d'effectuer des analyses sélectives sur
20 chaque échantillon, tous les échantillons subissant les mêmes déterminations qu'elles soient nécessaires ou non. Donc le traitement des échantillons dans un tel système s'accompagne d'un gaspillage important et manque d'efficacité.

Le brevet US n° 3 479 141 décrit un système à écoulement
25 continu dans lequel la contamination mutuelle par les résidus des échantillons successifs du courant en écoulement continu est évitée de façon efficace. Selon ce système, des segments d'échantillons et des segments d'air sont encapsulés par un fluide non miscible. Le fluide non miscible mouille préféren-
30 tiellement les surfaces intérieures des canalisations à l'exclusion des échantillons aqueux, ce qui supprime totalement la contamination mutuelle des échantillons successifs par les résidus. Cependant on introduit les réactifs de façon clas-
sique.

35 La présente invention s'applique particulièrement à des systèmes tels que ceux du dernier brevet précité et vise à réduire au minimum la consommation des réactifs par injection de nombreux réactifs, sous des volumes mesurés de façon précise et selon une séquence choisie, dans un nombre important

quelconque de segments différents d'un même échantillon s'écoulant en un courant continu. La possibilité d'injecter sélectivement des volumes déterminés de réactifs différents dans des segments d'échantillon distincts se déplaçant dans une canalisation, réduit pratiquement au minimum la consommation de réactifs. De plus l'injection du réactif selon des séquences variables couplée à l'introduction uniquement du nombre de segments de chaque échantillon nécessaire aux analyses désirées permet d'accroître fortement le rendement du système.

L'invention concerne un système d'analyse d'échantillon et un procédé automatique et un appareil pour la détermination quantitative de diverses substances à analyser présentes dans un échantillon de fluide. On introduit chaque échantillon dans ce système sous forme d'un certain nombre de segments successifs distincts séparés par des segments d'air, ce nombre dépendant du nombre des substances à analyser. Selon le mode de réalisation préféré, on introduit dans le système un fluide porteur non miscible qui mouille préférentiellement la paroi de la canalisation à l'exclusion des segments d'échantillon. En pratique le fluide porteur encapsule totalement chaque segment d'échantillon pendant son passage dans le système ce qui élimine la contamination mutuelle. Cependant l'invention peut également s'appliquer à un système à écoulement continu classique par exemple comme décrit dans le brevet US n° 3 241 432 précité. Dans le système chaque segment d'échantillon passe par un poste d'injection de réactif où on injecte sélectivement un ou plusieurs réactifs dans chaque segment d'échantillon distinct.

Fondamentalement, le système de l'invention est constitué de : une canalisation délimitant un trajet d'écoulement d'échantillon ; un dispositif pour transporter de nombreux segments d'échantillon distincts selon le trajet d'écoulement ; un dispositif pour introduire des quantités précises de réactifs, de façon sélective, dans ces segments d'échantillon distincts ; et un dispositif pour analyser ces segments d'échantillon distincts.

Le procédé selon lequel on introduit les réactifs dans les segments d'échantillon, consiste à faire s'écouler des

segments d'échantillon successifs le long d'une canalisation, introduire une quantité déterminée d'un réactif dans celui de ces segments que l'on a choisi pendant l'écoulement dans la canalisation, et analyser le segment choisi. Dans le mode de
5 réalisation préféré le réactif est introduit par perforation de la couche de fluide non miscible encapsulant le segment d'échantillon choisi. La couche de fluide non miscible se reforme après l'injection pour maintenir l'intégrité de l'échantillon et éviter la contamination mutuelle des échantil-
10 lons successifs.

Dans le mode de réalisation préféré de l'invention, on effectue l'injection de réactifs au moyen de plusieurs soupapes à tiges disposées de façon circonférentielle ou dans des positions axiales très proches sur une partie de la canalisa-
15 tion. Le dispositif à soupapes à tige est conçu pour effectuer l'injection forcée du réactif à introduire dans le segment d'échantillon sous pression de façon à perforer la couche de fluide non miscible pendant le passage dans la portion de canalisation. La pointe de la soupape à tige est faite de la
20 même matière que la paroi intérieure de la canalisation et lorsqu'elle est fermée, elle épouse la forme de cette paroi si bien que la couche de fluide non miscible perforée se reforme facilement autour du segment d'échantillon et que la contamination mutuelle est empêchée.

25 L'invention a pour objets :

- un système amélioré d'analyse d'échantillons en écoulement continu ;
- un système d'analyse d'échantillons ayant une consommation réduite de réactif ;
- 30 - un procédé et un appareil pour améliorer le rendement d'un système d'analyse d'échantillons ;
- un procédé et un appareil pour injecter un réactif et/ou un diluant dans un segment d'échantillon choisi parmi plusieurs segments distincts transportés successivement le long
35 d'une canalisation ;
- un système d'analyse permettant de choisir librement les analyses à effectuer sur des échantillons successifs ; et
- un système d'analyse d'échantillons permettant d'effectuer plusieurs analyses différentes sur un échantillon de

taille minime.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit faite en regard des dessins annexés dans lesquels :

- 5 - la figure 1 est un schéma d'échantillons s'écoulant dans un système d'analyse en écoulement continu ;
 - la figure 2 est un schéma du système d'analyse en écoulement continu de l'invention ;
 - la figure 3 est une coupe des injecteurs de réactifs
- 10 de la figure 2 et
- les figures 4 à 6 sont des schémas illustrant les séquences opératoires des injecteurs de réactifs de la figure 2.

L'invention va maintenant être décrite de façon détaillés.

- 15 La figure 2 illustre un nouveau système d'analyse de l'invention qui réduit au minimum la consommation de réactif et améliore les cadences de traitement ou d'analyse (rendement). Ce système transporte plusieurs segments d'échantillon 41 alternant avec des segments d'air 42 sous forme d'un cou-
- 20 rant continu dans une canalisation 40. Selon un mode de réalisation préféré, chaque segment est encapsulé d'un fluide porteur non miscible 43 comme le montre également la coupe agrandie de la canalisation 40 illustrée par la figure 1 et comme décrit plus en détail dans le brevet US n° 3 479 141 précité.
- 25 Le fluide porteur 43 n'est pas miscible aux segments d'échantillon 41 et il mouille préférentiellement la paroi interne de la canalisation 40 pour éviter la contamination entre les segments d'échantillon successifs. Les segments d'air 42 servent à maintenir un diagramme d'écoulement approprié du cou-
- 30 rant d'échantillon dans la canalisation 40.

Comme il n'y a pas de contamination par entraînement de résidus entre les segments d'échantillon successifs 41, tous les segments conviennent à l'analyse et un seul courant d'échantillon suffit pour effectuer l'analyse de nombreuses

35 substances différentes dans l'échantillon.

Le système illustré par la figure 2 comporte un régulateur 58 pour commander l'injection sélective de réactifs dans certains des segments d'échantillon 41. Pour cela on met en mémoire une information lors de l'entrée de chaque échantillon

individuel, cette information contenant les analyses que l'on désire effectuer sur cet échantillon puis on commande l'injection sélective des réactifs nécessaires lorsque les segments correspondants de cet échantillon passent dans une zone d'
5 injection de réactif.

Le régulateur 58 peut être un ordinateur digital d'usage général avec un programme conservé en mémoire (fixé). Les périphériques peuvent consister en un affichage cathodique pour l'instruction et pour l'information de l'opérateur, un clavier pour recevoir l'information et une imprimante pour enregistrer les résultats de chaque analyse (non représentés).
10 Le système comporte trois types de mémoires : une mémoire inaltérable ROM (non volatile), une mémoire à accès direct RAM (données de travail) et une mémoire à disques (mémoire
15 de masse, non volatile). La mémoire ROM contient le programme de supervision de l'entrée d'échantillon (aspiration de l'échantillon) et du déplacement de l'échantillon dans la canalisation 40. On utilise les données supervisées pour commander les injecteurs de réactif et le poste d'analyse. La mémoire à
20 disques transfère les paramètres de retard dans la mémoire de travail (RAM) pour qu'elle les utilise pour commander les injecteurs de réactifs lorsque les segments d'échantillon pénètrent dans les zones d'injection de réactif.

Comme toutes les données relatives à l'écoulement reçues par le régulateur ont une base séquentielle (détection d'un segment après l'autre), les données contenues dans la mémoire à disques ont des paramètres fixés pour les segments d'injection et la régulation de l'analyseur. Bien entendu d'autres affectations mémoires sont possibles dans le contexte de l'
30 invention.

Le régulateur 58 utilise des algorithmes standards pour transformer les données optiques reçues à partir d'un colorimètre ou d'un autre dispositif de détection en une information d'analyse, cette information pouvant apparaître sur l'affichage et/ou être fournie sous forme d'un document imprimé.
35

Pour effectuer l'entrée de l'échantillon, le système de la figure 2 comporte un plateau de mise en coïncidence des échantillons (non représenté) qui tourne (flèches 53) ou qui, d'autre façon, place successivement chaque godet d'échantillon

45 en dessous d'une pipette d'aspiration 46.

L'air et l'échantillon sont aspirés alternativement par une pipette 46 qui plonge périodiquement dans un godet d'échantillon 45 (flèche 44). Le fluide non miscible 43 est introduit à l'extrémité d'entrée 47 de la pipette 46 par un applicateur (non représenté) et il est aspiré avec de l'air entre les immersions successives dans l'échantillon pour former le diagramme d'écoulement illustré par la figure 1. Le plateau de mise en coïncidence et le système à pipette d'aspiration sont décrits plus en détail dans la demande de brevet France n° 80 13406 du 17 Juin 1980 au nom de la Demanderesse.

Une étiquette 54 est fixée à chaque godet d'échantillon 45. L'étiquette 54 porte un code approprié indiquant les analyses particulières à effectuer sur l'échantillon. L'étiquette 54 est lue par un détecteur 49 qui fournit cette information au régulateur 58. Le régulateur 58 met cette information en mémoire et, au moment approprié, il commande l'injection dans les segments d'échantillon des réactifs nécessaires aux analyses indiquées sur l'étiquette 54. Le régulateur 58 commande également le mécanisme d'aspiration 57 de façon à ce que seul un nombre de segments d'échantillon 41 égal au nombre des substances à analyser soient aspirés dans la pipette 46 et séparés par des segments d'air 42 et des segments de fluide non miscible 43. De cette façon des segments d'échantillon supplémentaires ne sont pas introduits dans le système. Au moyen d'un mécanisme d'injection (non représenté), on ajoute un diluant approprié à chaque segment d'échantillon avant l'injection de réactif.

Le mécanisme 57 fait s'écouler les segments d'échantillon segmentés dans deux zones d'injection de réactif la Zone 1 et la Zone 2. Contrairement à l'art antérieur il n'y a pas d'introduction continue de réactif dans le courant d'échantillon s'écoulant le long de la canalisation 40. Au contraire, on injecte sélectivement sous pression un volume prédéterminé défini de réactif dans un segment d'échantillon 41 choisi, à travers la couche de fluide non miscible 43 d'encapsulation. Le fluide non miscible 43 est percé et se reforme après l'injection du réactif pour maintenir l'intégrité du segment d'échantillon et éviter la contamination d'un segment d'échan-

tillon 41 suivant.

On injecte sélectivement des réactifs dans chaque segment d'échantillon 41 lorsque les segments d'échantillon 41 individuels passent dans les Zones 1 et 2. Chaque zone est constituée d'un bloc 99 qui délimite une canalisation intérieure 40' réunie à la canalisation extérieure 40 par des raccords appropriés. La canalisation interne 40' comporte plusieurs injecteurs de réactif 55 placés en des emplacements de son pourtour et qui sont plus particulièrement désignés par les références 55a à 55c et 55d à 55g. Chaque injecteur de réactif, comme décrit ci-après, introduit un volume prédéterminé d'un réactif dans la canalisation 40'. Par exemple l'injecteur 55a peut contenir un réactif pour l'analyse du glucose ; l'injecteur 55b peut contenir un réactif pour l'analyse de l'azote uréique du sang ; l'injecteur 55c peut contenir un réactif pour l'analyse de la lacticodéshydrogénase ; etc. Si on désire effectuer uniquement les trois déterminations précitées, la pipette 46 commandée par le régulateur 58 aspire trois segments d'échantillon 41. Chacun de ces segments d'échantillon reçoit ensuite une injection d'un volume prédéterminé du réactif approprié par l'injecteur 55a, 55b et/ou 55c dans un ordre quelconque sous la commande du régulateur 58. Les injecteurs 55 peuvent être disposés respectivement dans les zones 1 et 2. Des détecteurs 50 et 51 détectent respectivement le bord avant de chaque segment d'air 42 pénétrant dans la zone 1 ou dans la zone 2 et adressent un signal de demande au régulateur 58. Sinon le bord avant de chaque segment de liquide 41 peut être utilisé pour adresser un signal de commande au régulateur 58. Le régulateur 58 après un retard approprié et selon l'information fournie par l'étiquette 54, actionne l'injecteur de réactif 55 approprié pour introduire un volume prédéterminé d'un réactif choisi dans le segment d'échantillon 41 qui suit le segment d'air 42 surveillé. Des réactifs sont injectés dans le segment d'échantillon approprié de façon sélective et contrôlée. Par exemple l'injecteur 55a qui est le premier des injecteurs 55 peut être déclenché 0,5 seconde après qu'un bord avant d'un segment d'air 42 ait été détecté. Si au contraire c'est l'injecteur 55b qui est programmé pour être déclenché, il peut ef-

fectuer l'injection après un retard de 0,6 seconde et de façon semblable l'injecteur 55c peut introduire le réactif après un retard de 0,7 seconde, etc.

On peut réaliser l'injection sélective du réactif de la façon suivante :

- 10 (a) On peut injecter périodiquement dans la canalisation 40, un segment de marqueur, non représenté, par exemple par immersion de la pipette 46 dans un réservoir contenant un liquide aqueux ayant des propriétés optiques caractéristiques. Le détecteur 50 détecte ce segment de marqueur et fournit cette information au régulateur 58.
- 15 (b) Le détecteur 50 détecte le bord avant de chaque segment d'air 42 qui classiquement sépare tous les segments d'échantillon 41, et le régulateur déclenche les divers injecteurs 55a, 55b, 55c etc. (qui contiennent chacun les réactifs appropriés) au moment approprié c'est-à-dire lorsque le segment d'échantillon 41 particulier est en vis-à-vis de l'injecteur 55 approprié ou est adjacent à cet injecteur.
- 20 (c) Le régulateur 58 compte chaque segment d'air 42 en utilisant le segment de marqueur comme témoin pour être ainsi capable de suivre chaque segment d'échantillon 41 particulier. La détection du passage périodique des segments de marqueur aide le régulateur 58 à suivre chaque ensemble particulier de segments d'échantillon comme décrit dans la demande de brevet France n° 80 05731 déposée le 14 Mars 1980 par la Demanderesse . Le marqueur constitue un repère par rapport auquel on peut localiser chaque ensemble d'échantillon.
- 25
- 30

Après que les réactifs aient été injectés dans le segment d'échantillon 41 choisi, l'échantillon et les réactifs réagissent en s'écoulant selon un diagramme segmenté vers le poste d'analyse 56 placé en aval des zones 1 et 2 d'injection de réactif. Le poste d'analyse détecte la réaction entre l'échantillon et les réactifs ce qui permet la détermination quantitative de la substance que l'on désire analyser dans l'échantillon.

Le poste d'analyse 56 peut être constitué d'un colorimètre (non représenté) ou d'un autre détecteur qui effectue l'analyse optique de chaque réaction à une longueur d'onde appropriée. Le régulateur 58 ajuste le colorimètre à la longueur d'onde appropriée pour chaque segment d'échantillon particulier ayant réagi. Le détecteur 52 détecte le bord avant de chaque segment d'air 42 entre chaque segment d'échantillon ayant réagi et le régulateur 58 ajuste le colorimètre après avoir calculé un retard approprié. Sinon le signal de commande peut être dérivé "en ligne" d'un détecteur infrarouge (semblable au détecteur 52) situé au niveau de la cellule à écoulement du colorimètre. Le régulateur 58 compte également les segments d'air 42 et détecte les segments de marqueur appropriés pour suivre chaque segment d'échantillon particulier dans chaque groupe de segments d'échantillon.

Le système d'analyse de l'invention illustré par la figure 2 comporte deux zones 1 et 2 d'injection de réactif mais il peut n'exister qu'une seule zone si on peut convenablement disposer les injecteurs 55 dans l'espace prévu pour l'injection. Egalement plus de deux zones d'injection de réactif peuvent être nécessaires pour effectuer un grand nombre de déterminations chimiques diverses. Dans certains cas, on doit injecter trois réactifs ou plus qui nécessitent chacun une incubation prolongée avant l'injection d'un autre réactif. Il peut donc être nécessaire de disposer de plusieurs zones d'injection espacées.

L'introduction du réactif provoque l'allongement du segment d'échantillon dans la canalisation 40', cet allongement entraînant des modifications de l'ordre dans le temps et de l'écoulement pour l'introduction en aval d'un réactif et la réalisation d'analyse. Il est donc préférable de regrouper tous les injecteurs 55 par exemple de les disposer circonférentiellement autour de l'axe de la canalisation 40 à chaque emplacement d'injection comme illustré par les figures 3, 4, 5 et 6. Les zones 1 et 2 sont représentées avec sept emplacements d'injection de réactif comportant chacune trois injecteurs soit au total 21 injecteurs 55 de réactifs distincts. Donc, comme représenté, on peut injecter dans un segment d'échantillon choisi quelconque, l'un ou plusieurs de 21 réac-

tifs différents.

Les segments d'échantillon dans lesquels on a injecté un réactif dans la zone 1 peuvent également nécessiter une seconde injection d'un autre réactif dans la zone 2. Après 5 avoir reçu une injection de réactif dans la zone 1, le segment d'échantillon est allongé, mais l'ordre dans le temps de la seconde injection est maintenu grâce au détecteur 51. Le détecteur 51 détecte le bord avant du segment d'air 42 correspondant associé au segment d'échantillon ayant reçu l'injection 10 lorsqu'il approche de la zone 2. Le détecteur 51 informe le régulateur 58 de l'approche du segment 41 d'échantillon et le régulateur 58 déclenche la seconde injection avec le retard nécessaire. S'il est nécessaire une troisième zone est construite de façon semblable.

15 Pour obtenir un courant compact, réduire au minimum les variations d'écoulement et économiser les réactifs, il est également envisagé d'utiliser de très petits volumes de réactif c'est-à-dire généralement, bien que cela ne soit pas de caractère limitatif, 5 à 15% de réactif par volume d'échan- 20 tillon, y compris le diluant.

Les figures 4 à 6 illustrent un mode de réalisation d'un appareil injecteur correspondant à chacun des injecteurs 55 de la figure 2. Le réactif particulier est conservé dans un réservoir 60 qui alimente la chambre 62 par la canalisation 25 61. La chambre 62 a une soupape à tige 63 qui fait étanchéité contre le siège 64 de la chambre 62. Lorsque la soupape à tige 63 est soulevée du siège 64 comme illustré par la flèche 67 de la figure 4, il existe une communication des fluides entre la chambre 62 et la chambre 66 par l'intermédiaire de 30 la canalisation 65. La chambre 66 contient une soupape à tige 68 qui fait étanchéité contre le siège 70 de la chambre 66. Une pointe 69 de la soupape à tige 68 fait saillie à travers une ouverture 79 de la canalisation 40' du système d'analyse illustré par la figure 2. La pointe 69 de la soupape à tige 35 peut être convexe, comme représenté, ou elle peut affleurer avec la paroi interne 81 de la canalisation 40'.

Lorsque la tige 63 est soulevée (flèche 67) la pression hydraulique est détendue dans la cavité 84 et un piston 75 dans la canalisation 72 est rétracté (flèche 71) sous l'effet

d'un ressort 76 qui entraîne le piston 82 contre la butée 83. A l'aller le piston 82 vient reposer contre la butée 85 ce qui délimite la course du piston 75. La canalisation 72 rejoint la canalisation 65 au coude 73. La canalisation 72 est
5 remplie de réactif provenant du réservoir 60 jusqu'à l'extrémité du piston 75. On peut régler la butée 83 pour modifier la course du piston 75 et déterminer ainsi le volume de réactif injecté dans la canalisation 40' à partir de la canalisation 72.

10 Lorsque le piston 82 bute fortement contre la butée 83, la soupape à tige 63 vient se loger contre le siège 64 (flèche 74) comme illustré par la figure 5. L'appareil d'injection est alors amorcé pour injecter une quantité prédéterminée de réactif contenu dans la canalisation 72.

15 Lorsque le segment d'échantillon 41 choisi pour recevoir l'injection s'écoule dans l'injecteur 55, la soupape à tige 68 est soulevée du siège 70 comme illustré par la flèche 78 de la figure 6. Le piston 75 est forcé en avant (flèche 80) dans la canalisation 72 contre la résistance du ressort 76,
20 sous l'effet de la pression hydraulique appliquée à l'orifice 100. Une quantité donnée de réactif est ainsi injectée sous pression dans le segment d'échantillon 41 de la canalisation 40'. Le fluide non miscible 43 est perforé par le réactif sous pression et, dans la canalisation 40', le volume du segment
25 d'échantillon augmente.

L'appareil illustré par les figures 4 à 6 est un dispositif d'injection à amorçage qui permet d'injecter rapidement une quantité donnée de réactif dans le segment d'échantillon sur l'ordre du régulateur 58 (figure 2). La course et le dia-
30 mètre du piston 75 déterminent la quantité de réactif remplissant la canalisation 72 et par conséquent le volume injecté dans le segment d'échantillon 41 lors de la fermeture de la soupape à tige 63.

La pointe 69 de la soupape à tige joue un rôle très important dans l'injection du réactif dans le segment d'échantillon. La pointe 69 est de préférence faite d'une matière semblable à celle de la canalisation 40' si bien que le fluide non miscible 43 mouille également préférentiellement la pointe 69. En pratique la pointe 69 est conçue pour faire partie de

la paroi 81 si bien qu'il se maintient un écoulement approprié du fluide non miscible 43 sur la surface intérieure de la canalisation 40' ce qui permet à la couche de fluide non miscible 43 perforée par le réactif de se reformer plus rapidement autour du segment d'échantillon. De plus, la pointe 69 est conçue pour affleurer la paroi interne 81 de la canalisation 40' ou pour être légèrement convexe si bien que les fluides, par exemples les réactifs, ne peuvent pas être emprisonnés dans une dépression concave quelconque formée dans la paroi 81 de la canalisation 40'.

Il est très important que les caractéristiques de dynamique des fluides de la perforation et du rétablissement de la couche de fluide non miscible soient appropriées pour que chaque segment d'échantillon demeure encapsulé dans une gaine protectrice de fluide non miscible avant et après l'injection. Comme précédemment indiqué, ceci est nécessaire pour maintenir l'intégrité de l'échantillon et éviter une contamination mutuelle entre les segments d'échantillon 41 successifs.

Dans l'invention, le fluide non miscible 41 peut être une huile fluorocarbonée et la paroi de la canalisation 81 et la pointe 69 de la soupape à tige peuvent être en Téflon. L'huile fluorocarbonée mouille préférentiellement les surfaces de la paroi 81 et de la pointe 69 à l'exclusion du fluide de l'échantillon aqueux.

REVENDEICATIONS

1. Système continu pour analyser un certain nombre d'échantillons liquides caractérisé en ce qu'il est constitué de :

- 5 - une canalisation (40) délimitant un trajet d'écoulement des échantillons ;
- un dispositif pour transporter successivement ces échantillons sous forme de groupes de segments d'échantillons distincts (41) le long de ce trajet d'écoulement ;
- 10 - un dispositif (99) placé le long de ce trajet d'écoulement pour introduire sélectivement, selon une séquence variable, des quantités précises de réactifs différents dans des segments d'échantillons choisis de chacun de ces groupes;
- et
- 15 - un dispositif (56) placé le long de ce trajet d'écoulement pour analyser ces échantillons.

2. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte de plus un dispositif régulateur (58) associé au dispositif d'introduction pour commander la séquence selon

20 laquelle on introduit les diverses quantités de réactif.

3. Système selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comporte de plus un dispositif (50, 51) placé le long du trajet d'écoulement pour détecter l'écoulement des segments d'échantillon le long de ce trajet, le dispositif régulateur

25 (58) étant sensible à ce dispositif de détection.

4. Système selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comporte de plus un dispositif (46) pour introduire les segments d'échantillon distincts le long du trajet d'écoulement et un dispositif (49) associé à ce dispositif d'introduction

30 des échantillons pour indiquer les différentes analyses à effectuer sur les segments d'échantillons (41) de chacun des groupes, le dispositif régulateur (58) étant sensible à ce dispositif indicateur.

5. Système selon la revendication 4, caractérisé en ce

35 que le dispositif d'introduction des échantillons est sensible au nombre des segments d'échantillon pour former un groupe contenant un nombre de segments égal au nombre des analyses différentes à effectuer pour un échantillon particulier.

6. Système selon la revendication 4, caractérisé en ce

que le dispositif d'introduction des échantillons est constitué d'un dispositif (46) pour aspirer les segments d'échantillon successifs (41) tous ces segments étant séparés par au moins un segment de fluide inerte (42).

5 7. Système selon la revendication 4, caractérisé en ce que le dispositif d'introduction des échantillons est constitué d'un dispositif (46) pour introduire un fluide non miscible (43) le long du trajet d'écoulement (40), ce fluide non miscible mouillant préférentiellement les surfaces de la canalisation à l'exclusion des segments d'échantillon.

8. Système selon la revendication 4, caractérisé en ce que le dispositif indicateur (49) comporte de plus un dispositif pour lire une étiquette (54) associée à chaque échantillon.

15 9. Système selon la revendication 8, caractérisé en ce que chaque étiquette (54) comporte un code pour indiquer les analyses différentes à effectuer pour chaque échantillon.

10. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dispositif (99) d'introduction de réactif introduit
20 des quantités de réactif qui sont généralement, mais non obligatoirement, comprises entre 5% et 15% du volume des segments d'échantillon, y compris le diluant.

11. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dispositif (56) d'analyse des échantillons est constitué d'un colorimètre qui analyse chaque segment d'échantillon
25 ayant reçu une injection de réactif à une longueur d'onde appropriée.

12. Système selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comporte de plus un dispositif (52) placé le long
30 du trajet d'écoulement pour détecter chaque segment d'échantillon (41) ayant reçu une injection de réactif pénétrant dans le colorimètre (56) et un dispositif sensible à ce dispositif de détection pour modifier la longueur d'onde du colorimètre en correspondance avec le segment d'échantillon ayant reçu l'
35 injection de réactif correspondant.

13. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte de plus un dispositif pour introduire un marqueur dans le trajet d'écoulement pour suivre le nombre des groupes d'échantillons transportés le long du trajet d'écou-

lement.

14. Système selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comporte de plus un dispositif placé le long du trajet d'écoulement pour détecter le marqueur.

5 15. Procédé pour la détermination quantitative de substances à analyser dans des échantillons liquides distincts, ces échantillons étant amenés à se déplacer successivement dans une canalisation (40) sous forme de groupes de segments (41) de liquide distincts, caractérisé en ce qu'il consiste
10 à :

(a) faire s'écouler ces segments d'échantillon distincts dans la canalisation ;

(b) introduire (99) une certaine quantité d'au moins l'un de plusieurs réactifs dans des segments d'échantillons
15 choisis de chaque groupe selon un principe variable pour déterminer quantitativement des substances à analyser différentes dans chacun de ces segments d'échantillon ; et

(c) analyser (56) les segments d'échantillon choisis de chacun des groupes.

20 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que de plus, on sépare les segments d'échantillons successifs (41) par au moins un segment de fluide inerte (42).

17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que de plus on introduit le réactif alors que les segments
25 d'échantillons s'écoulent dans la canalisation.

18. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que de plus on introduit deux ou plus des réactifs dans un ou plusieurs plans transversaux de la canalisation.

19. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en
30 ce que de plus on introduit deux ou plus des réactifs en des points séparés le long de la canalisation.

20. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que de plus, on introduit un fluide non miscible (43) qui mouille préférentiellement les surfaces de la canalisation
35 (40) à l'exclusion des segments d'échantillon (41).

21. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que de plus on introduit un fluide non miscible qui mouille préférentiellement les surfaces de la canalisation (40) à l'exclusion des segments d'échantillons (41) et des segments de

fluide inerte (42).

22. Appareil pour la détermination quantitative d'une ou plusieurs substances à analyser dans plusieurs échantillons distincts, caractérisé en ce qu'il est constitué de :

5 une canalisation (40) ;

un dispositif pour diviser les échantillons en groupes de segments d'échantillons distincts (41) ;

un dispositif pour faire s'écouler ces groupes d'échantillons distincts successivement sous forme d'un courant continu dans la canalisation ;

10 un poste (99) d'injection de réactif placé sur une portion de cette canalisation, ce poste d'injection comportant un dispositif pour introduire, de façon sélective, des quantités déterminées de réactifs dans les segments d'échantil-

15 lons passant dans cette portion de canalisation ;
un dispositif (58) pour commander ce poste d'injection, de façon sélective, pour introduire des réactifs choisis dans la portion de canalisation pour qu'ils se mélangent avec un segment d'échantillon particulier ; et

20 un poste d'analyse (56) placé en aval du poste d'injection pour analyser les segments d'échantillon.

23. Appareil selon la revendication 22, caractérisé en ce que les segments d'échantillons successifs (41) sont séparés par au moins un segment de fluide inerte (42).

25 24. Appareil selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'il comporte un dispositif pour introduire un fluide non miscible (43) le long de la canalisation, ce fluide non miscible mouillant préférentiellement les surfaces de la canalisation (40) à l'exclusion des segments d'échantillons (41).

30 25. Appareil selon la revendication 23, caractérisé en ce que de plus on introduit un fluide non miscible (43) mouillant préférentiellement les surfaces de la canalisation (40) à l'exclusion des segments d'échantillons (41) et des segments de fluide inerte (42).

35 26. Appareil selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'il comporte de plus un dispositif de détection (50, 51) placé le long de la canalisation pour localiser les segments d'échantillons dans lesquels on doit injecter un réactif.

27. Appareil selon la revendication 22, caractérisé en

ce que le poste d'injection de réactif est constitué de plusieurs soupapes à tige (68) placées autour de la canalisation (40) chacune de ces soupapes ayant une pointe (69) constituant une partie de la paroi de la canalisation.

5 28. Appareil selon la revendication 27, caractérisé en ce que chaque pointe affleure pratiquement la paroi de la canalisation ou est légèrement convexe par rapport à cette paroi.

10 29. Appareil selon la revendication 27, caractérisé en ce que les soupapes sont placées circonférentiellement autour de la canalisation.

30. Appareil selon la revendication 22, caractérisé en ce que les postes des soupapes à tige sont constituées de la même matière que la paroi de la canalisation.

15 31. Appareil selon la revendication 30, caractérisé en ce qu'il comporte de plus un dispositif pour introduire un fluide non miscible (43) dans la canalisation, ce fluide non miscible mouillant préférentiellement les surfaces de la canalisation (40) et les pointes (69) des soupapes à tige à l'
20 exclusion des segments d'échantillons (41).

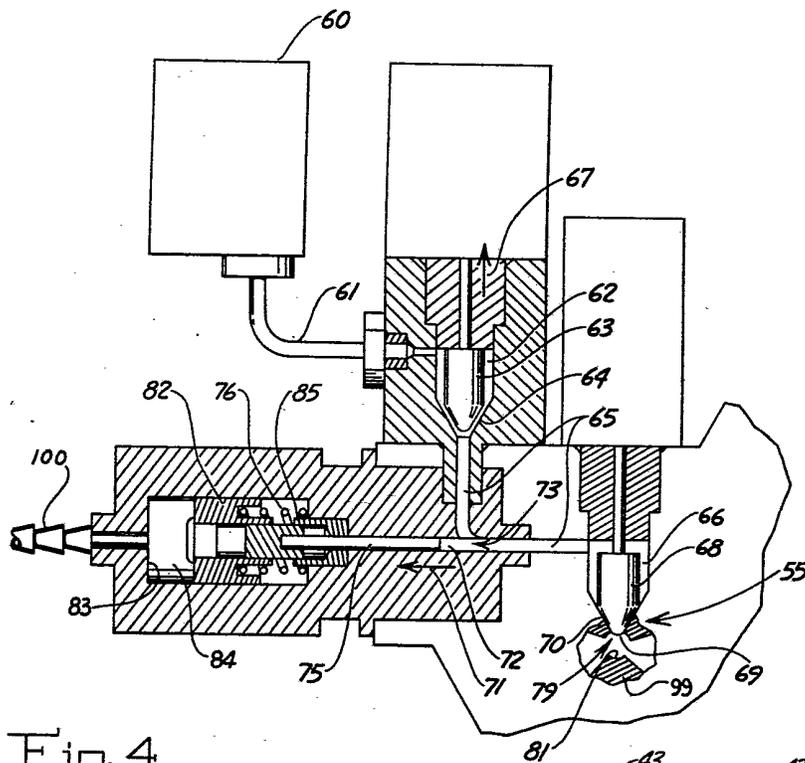


Fig. 4

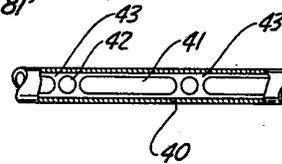


Fig. 1

Fig. 2

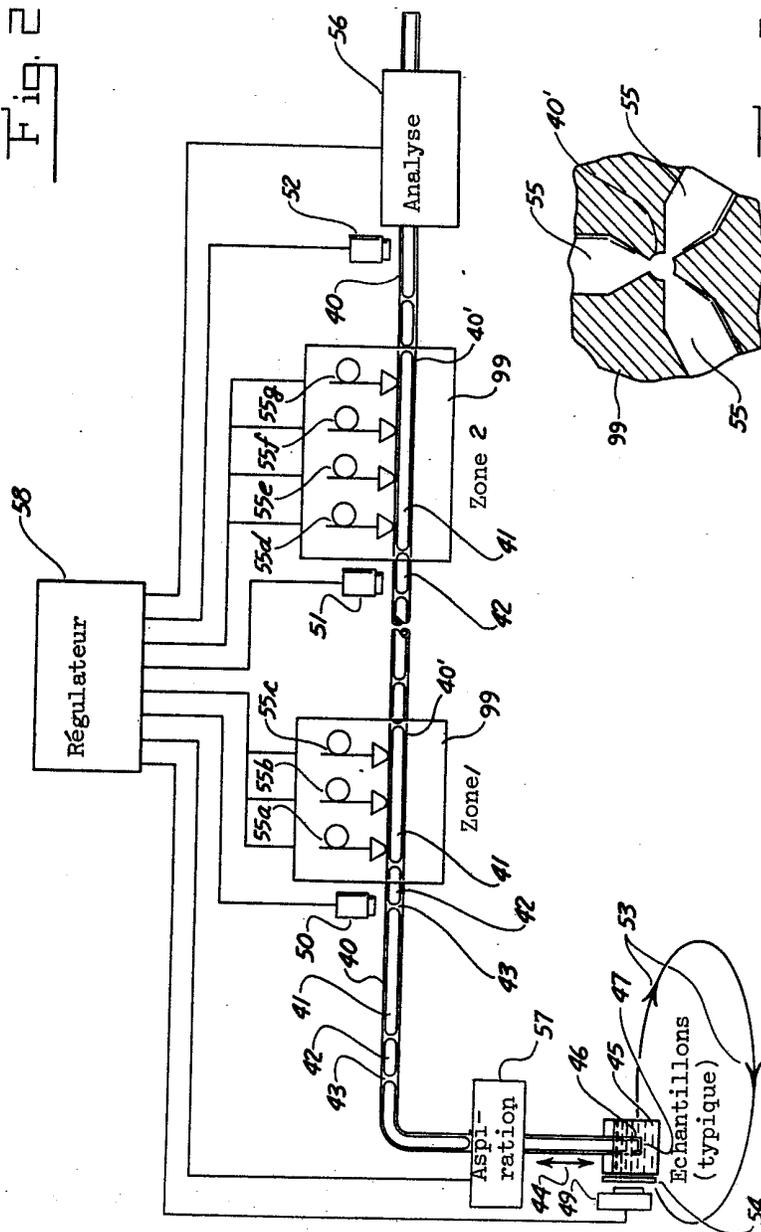


Fig. 3

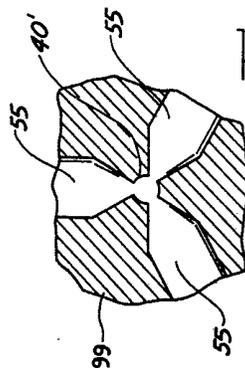


Fig. 6

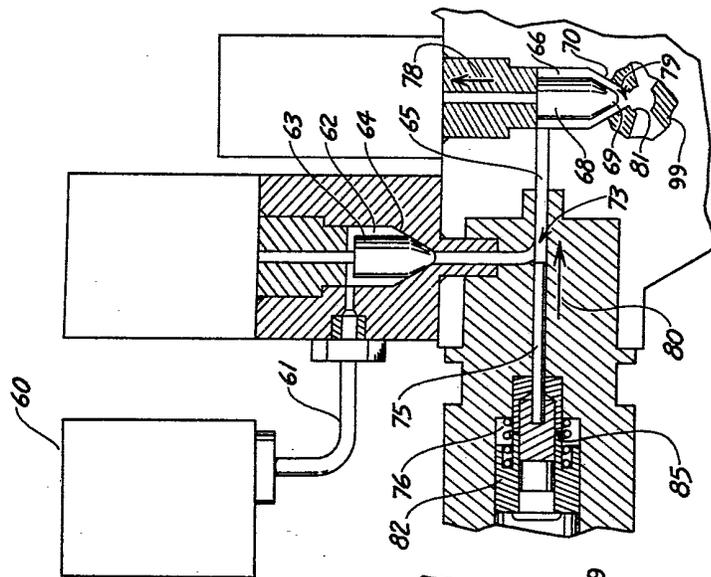


Fig. 5

