



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105717100 A

(43)申请公布日 2016.06.29

(21)申请号 201610224510.6

(22)申请日 2016.04.12

(71)申请人 山东大学

地址 250199 山东省济南市历城区山大南路27号

(72)发明人 邹桂征 和玉鹏

(74)专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

代理人 杨磊

(51)Int.Cl.

G01N 21/76(2006.01)

G01N 27/26(2006.01)

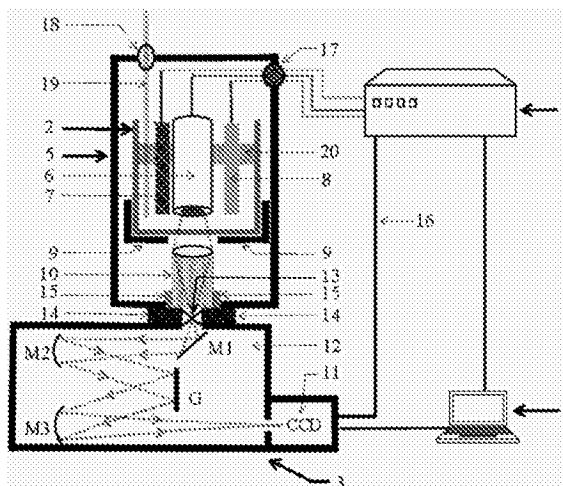
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种可准确采集电致化学发光光谱信息的检测系统

(57)摘要

本发明涉及一种可准确采集电致化学发光光谱信息的检测系统,包括电化学设备单元、ECL辐射产生装置单元、光谱检测装置单元和数据处理与控制单元。ECL辐射产生装置单元包括ECL池及与电化学设备单元相连的工作电极、参比电极和对电极;光谱检测装置单元包括收集物镜和CCD光栅光谱仪;ECL辐射产生装置单元和收集物镜设置于暗盒内,工作电极的发光面正对收集物镜,而收集物镜焦点与CCD光栅光谱仪入射狭缝重合;暗盒直接与入射狭缝的固定板相连,将检测系统光路与外界隔绝;CCD光栅光谱仪和电化学设备单元通过TTL信号触发实现同步运行,并将所采集的电化学信号和ECL光谱信号同步输入数据处理与控制单元。



1. 一种可准确采集ECL光谱信息的检测系统,其特征在于,该检测系统包括电化学设备单元、ECL辐射产生装置单元、光谱检测装置单元和数据处理与控制单元;

所述的ECL辐射产生装置单元包括ECL池,所述的ECL池内设置有工作电极、参比电极和对电极,所述的工作电极、参比电极和对电极分别与电化学设备单元连接;

所述的光谱检测装置单元包括用于收集ECL辐射的收集物镜和CCD光栅光谱仪;所述的CCD光栅光谱仪由CCD探测器和光栅光谱仪组成;所述的工作电极的发光面正对所述收集物镜;

所述的CCD光栅光谱仪和电化学设备单元分别跟数据处理与控制单元连接,所述的CCD光栅光谱仪和电化学设备单元之间通过TTL信号线连接。

2. 根据权利要求1所述的准确采集ECL光谱信息的检测系统,其特征在于,所述的ECL辐射产生装置单元还包括在底部设置有透光孔的可调节ECL池支架,ECL池固定在可调节ECL池支架上。

3. 根据权利要求1所述的准确采集ECL光谱信息的检测系统,其特征在于,所述的ECL池的底部为透明结构,优选的,所述的ECL池为全透明结构;

优选的,所述的ECL池设置有电极固定装置,所述的工作电极、参比电极和对电极固定在电极固定装置上。

4. 根据权利要求1所述的准确采集ECL光谱信息的检测系统,其特征在于,所述的准确采集ECL光谱信息的检测系统还包括暗盒,所述ECL辐射产生装置单元和收集物镜设置于暗盒内;

优选的,所述的暗盒设置有电极导线转接口和导气管转接口。

5. 根据权利要求4所述的准确采集ECL光谱信息的检测系统,其特征在于,所述的ECL池还设置有导气管,导气管联通ECL池内部,导气管通过导气管转接口连接至暗盒外部。

6. 根据权利要求4所述的准确采集ECL光谱信息的检测系统,其特征在于,所述的CCD光栅光谱仪设置有入射狭缝和入射狭缝固定板,所述的暗盒设置有C或F接口,所述的收集物镜通过C或F接口固定在暗盒内,收集物镜的焦点与入射狭缝重合。

7. 根据权利要求2所述的准确采集ECL光谱信息的检测系统,其特征在于,所述的可调节ECL池支架、ECL池表面、电极固定装置和工作电极表面均设置有刻度线和可调节螺纹。

8. 根据权利要求1所述的准确采集ECL光谱信息的检测系统,其特征在于,所述的电化学设备单元为能接受CCD探测器的TTL信号触发而运行,或者,能直接产生TTL信号触发CCD探测器同步运行的电化学分析仪。

9. 根据权利要求4所述的准确采集ECL光谱信息的检测系统,其特征在于,所述的暗盒为不锈钢材质,暗盒外表面包覆绝缘材料,暗盒内表面固定设置耐腐蚀材料。

10. 根据权利要求1所述的准确采集ECL光谱信息的检测系统,其特征在于,所述的数据处理与控制单元为计算机。

一种可准确采集电致化学发光光谱信息的检测系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可准确采集电致化学发光光谱信息的检测系统,属于电致化学检测技术领域。

背景技术

[0002] 电致化学发光(Electrochemiluminescence, ECL)兼有电化学和化学发光的优点,是一种利用电化学方法激发某种物质并使之产生光辐射的分析技术。ECL分析技术无需激发光源,具有信噪比高、检测灵敏和装置简单的特点,已在生化分析、医学诊断等领域获得广泛应用。ECL辐射通常较弱且强度不稳定,导致难以采用常规的荧光光谱采集装置或波长扫描的采集方法获得其光谱信息,因此,ECL检测装置通常以灵敏度高、时间响应快和接受面积大的光电转换元件(如光电倍增管,PMT)作为检测器,采取将ECL反应池直接近距离地组装在PMT前端的方式高效地采集ECL辐射总强度,以减少光损失、提高信噪比和分析灵敏度。目前,无论是商品化的ECL分析仪还是各实验室自行组装的ECL检测设备都是由化学发光分析仪(或PMT及其供电装置模块)和电化学仪器简单组合而成(Chem. Rev. 2008, 108, 2506)。罗氏公司(ROCHE)生产的E1ecsys系列全自动电化学发光免疫分析仪和西安瑞迈分析仪器有限公司生产的MPI系列电化学发光检测仪是ECL分析仪研发现状的典型代表。其中,以检测钌联吡啶体系ECL辐射总强度为基础的E1ecsys1010和E1ecsys2010全自动ECL免疫分析仪已被广泛应用于甲状腺、激素、心肌损伤、肿瘤标志物、传染病、贫血和骨代谢等项目的临床诊断,在国内外大中型医院中获得广泛应用。而西安瑞迈分析仪器有限公司生产的MPI-A型毛细管电泳电化学发光检测仪和MPI-E型微流控芯片电致化学发光检测仪是国内商品化ECL分析仪的典型代表。MPI-A和MPI-E型ECL检测仪系可以同步显示ECL辐射的总强度信号和与之相应的电化学信号,对ECL基础研究很有帮助。

[0003] 常规ECL检测装置均只能采用在ECL反应池和PMT之间加装滤光片、多次平行测定的方式粗略绘制ECL辐射的光谱信息,测定结果重现性较差。这导致常规ECL检测装置只能开展简单的定性分析研究,不能准确和详细研究ECL辐射的光谱性质及变化规律,更无法基于ECL光谱信息开展定量分析研究,从而大大限制了ECL分析在基础研究和诊断领域的应用。事实上,由于无法采用光谱分辨形式准确区分不同信号源的ECL辐射信息,依赖于检测ECL信号总强度的常规ECL仪器装置(包括E1ecsys系列全自动电化学发光免疫分析仪)仅能进行简单的单组分分析。

[0004] 近年来,学术界已经开始尝试采用CCD光栅光谱仪或将电荷耦合元件(Charge-coupled Device, CCD)和单色仪简单耦合的方式采集ECL光谱(J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 1947; J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 11266)。但是,由于ECL辐射产生方式的特殊性导致入射光通量较低、所采用的电化学设备与CCD光栅光谱仪协同运行较差、杂散光干扰及仪器自身噪声信号等原因,上述直接采用CCD光栅光谱仪采集ECL光谱的做法不但信噪比低、灵敏度较差,不能准确采集弱ECL辐射的光谱,而且重现性较差,不能准确比较不同电化学状态或实验条件下ECL辐射的光谱变化。因此,单纯基于CCD光栅光谱仪而开展的光谱型ECL研究也被

局限在简单的定性分析研究范畴内。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明采用搭建封闭光路系统、提高ECL辐射采集效率和采用TTL信号触发电化学设备和CCD光栅光谱仪同步运行的方法,构建了一种可准确采集ECL光谱信息的检测系统,该系统不但背景噪声低,具有较高的分析灵敏度,可以检测超弱ECL辐射的光谱信息,而且能准确比较不同电化学状态或实验条件下ECL辐射的光谱变化,开展光谱型ECL定量分析和多组分分析研究。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种可准确采集ECL光谱信息的检测系统,包括电化学设备单元、ECL辐射产生装置单元、光谱检测装置单元和数据处理与控制单元;

[0008] 所述的ECL辐射产生装置单元包括ECL池,所述的ECL池内设置有工作电极、参比电极和对电极,所述的工作电极、参比电极和对电极分别与电化学设备单元连接;

[0009] 所述的光谱检测装置单元包括用于收集ECL辐射的收集物镜和CCD光栅光谱仪;所述的CCD光栅光谱仪由CCD探测器和光栅光谱仪组成;所述的工作电极的发光面正对所述收集物镜;

[0010] 所述的CCD光栅光谱仪和电化学设备单元分别跟数据处理与控制单元连接,所述的CCD光栅光谱仪和电化学设备单元之间通过TTL信号线连接。CCD光栅光谱仪和电化学设备单元之间通过TTL信号触发实现同步运行,由CCD光栅光谱仪所采集的ECL光谱信息和电化学设备单元所采集的电化学信息被同步输送到数据处理与控制单元,实现不同电化学状态下ECL光谱信息的准确采集。

[0011] 根据本发明,优选的,所述的ECL辐射产生装置单元还包括在底部设置有透光孔的可调节ECL池支架,ECL池固定在可调节ECL池支架上。所述可调节ECL池支架能在三维空间内实现ECL池几何位置的调整,确保工作电极底部产生的ECL辐射经收集物镜最大程度进入CCD光栅光谱仪。

[0012] 根据本发明,优选的,所述的ECL池的底部为透明结构,进一步优选的,所述的ECL池为全透明结构;

[0013] 优选的,所述的ECL池设置有电极固定装置,所述的工作电极、参比电极和对电极固定在电极固定装置上。

[0014] 根据本发明,优选的,所述的可准确采集ECL光谱信息的检测系统还包括暗盒,所述ECL辐射产生装置单元和收集物镜设置于暗盒内;

[0015] 优选的,所述的暗盒设置有电极导线转接口和导气管转接口;在保证光路完全封闭的前提下满足电极与外界接通和实验过程中通气的需要。

[0016] 根据本发明,优选的,所述的ECL池还设置有导气管,导气管联通ECL池内部,所述的导气管通过导气管转接口连接至暗盒外部。ECL光谱信息检测时,向ECL池中装入量子点溶液,导气管一端位于ECL池内液面以下,另一端可经导气管转接口连接暗盒外的供气装置;设置导气管可以方便对ECL池内进行除氧或通氧。优选的,所述导气管表面设置有刻度线,溶液通气结束后可将通气管出气口调整至液面以上,在实验过程中保持液面氮气(或氧气等某种特定气体)氛围。

[0017] 根据本发明,优选的,所述的工作电极、参比电极和对电极通过电极导线转接口分别与电化学设备单元连接。

[0018] 根据本发明,优选的,所述的CCD光栅光谱仪设置有入射狭缝和入射狭缝固定板,所述的暗盒设置有C或F接口,所述的收集物镜通过C或F接口固定在暗盒内,收集物镜的焦点与入射狭缝重合。暗盒可采用螺丝固定方式直接与入射狭缝固定板相连,暗盒箱体与入射狭缝固定板连接部位设置有C或F接口(优选嵌入式C或F接口)用于固定收集物镜,实现ECL辐射产生装置单元和CCD光栅光谱仪之间的光路衔接。工作电极在产生ECL辐射时其发光面正对所述收集物镜,而所述CCD光栅光谱仪的入射狭缝位则于所述收集物镜焦点上,保证ECL辐射以最大入射光通量进入CCD光栅光谱仪。总之,收集物镜和暗盒的配套使用不但可以将整个光路与外界隔绝,有效避免杂散光和尘埃的干扰,而且有助于提高CCD光栅光谱仪的入射光通量,提高信噪比和ECL光谱检测的灵敏度。

[0019] 根据本发明,优选的,所述的可调节ECL池支架、ECL池表面、电极固定装置和工作电极表面均设置有刻度线和可调节螺纹,可精确调控ECL池和工作电极的相对于收集物镜和入射狭缝的几何位置。这一设计不但可以确保通过几何位置的精确调节获得最大入射光通量,提高ECL辐射采集效率,而且有助于保证工作电极相对于收集物镜和入射狭缝几何位置的重现性,进而提高定量分析结果的可靠性和重现性。

[0020] 根据本发明,所述的电化学设备单元为能接受CCD探测器的TTL信号触发而运行,或者,能直接产生TTL信号触发CCD探测器同步运行的电化学分析仪;可以保证采用TTL触发的形式实现电化学设备单元和光谱检测装置单元的协同运行。

[0021] 根据本发明,优选的,所述的ECL池设置有防反射膜,以减少辐射损失。

[0022] 根据本发明,优选的,所述的暗盒为不锈钢材质,暗盒外表面包覆绝缘材料,暗盒内表面固定设置耐腐蚀材料。暗盒不仅可以有效屏蔽外界电磁辐射和杂散光的干扰,还能保证整个系统在无需暗室和防尘的实验条件下正常工作。

[0023] 根据本发明,优选的,所述的CCD探测器为液氮制冷型CCD探测器,可以有效降低CCD探测器的背景噪声信号,提高信噪比和ECL光谱检测灵敏度。

[0024] 根据本发明,优选的,所述的数据处理与控制单元为计算机。数据处理与控制单元用于实现ECL辐射产生装置单元、光谱检测装置单元和电化学设备单元同步运行和光谱信号的准确的采集。

[0025] 本发明的有益效果如下:

[0026] 1、本发明能准确检测ECL辐射的光谱信息,比较不同电化学状态或实验条件下ECL辐射的光谱变化,开展光谱型ECL分析研究。

[0027] 2、本发明中的整个光路系统可与外界隔绝,能在普通实验室和自然光条件下采集ECL光谱,无需专用除尘暗室。

[0028] 3、本发明中的检测系统信噪比高,能准确采集超弱ECL辐射的光谱信息。

[0029] 4、本发明能定量检测不同实验条件下ECL光谱的微弱变化,开展光谱型的ECL定量分析研究。

[0030] 5、本发明能在线识别不同ECL发光体的辐射信号,开展多组分的ECL分析研究。

[0031] 6、本发明能在300-900nm或更宽的光谱范围内,实时、动态检测包括ECL在内的各类超弱辐射的光谱信息,波长精度小于1.0nm,曝光时间为1毫秒至1小时可控,能对ECL信号

强度进行准确测定。

附图说明

[0032] 图1为本发明一种可准确采集ECL光谱信息的检测系统的主体结构示意图。

[0033] 其中:1、电化学分析仪,2、ECL池,3、CCD光栅光谱仪,4、计算机,5、暗盒,6、工作电极,7、参比电极,8、对电极,9、可调节ECL池支架,10、收集物镜,11、CCD探测器,12、光栅光谱仪,13、入射狭缝,14、入射狭缝固定板,15、C或F接口,16、TTL信号线,17、电极导线转接口,18、导气管转接口,19、导气管,20、电极固定装置。

具体实施方式

[0034] 下面通过具体实施例对本发明做进一步说明,但不限于此。

[0035] 实施例中采用闪耀波长分别为500nm和800nm的150线光栅以及Acton标准SP-2150光谱仪和PYLON-400BRX液氮制冷型CCD探测器组成CCD光栅光谱仪。

[0036] 选择150线光栅的原因在于ECL辐射属于分子光谱,谱带很宽,无需过高的光谱分辨精度。闪耀波长在500nm和800nm的两块光栅组合,则可以较好的实现对可见光区和近红外光区ECL的光谱采集。选择Acton标准SP-2150光谱仪的原因在于这一光谱仪的焦距为150毫米,是同类仪器中焦距最短而光通量最大的光谱仪,可以有效减少光损失。选择PYLON-400BRX型液氮制冷型CCD探测器的原因是该型号的探测器可以在超低温条件下实现对波长在300-1000nm范围内超弱信号的灵敏采集。

[0037] 实施例中所用电化学分析仪为VersaSTAT 3型电化学分析仪。

[0038] 实施例1

[0039] 一种可准确采集ECL光谱信息的检测系统,包括电化学设备单元、ECL辐射产生装置单元、光谱检测装置单元和数据处理与控制单元;

[0040] 所述的ECL辐射产生装置单元包括ECL池2,所述的ECL池2内设置有工作电极6、参比电极7和对电极8,所述的工作电极6、参比电极7和对电极8分别与电化学设备单元连接;

[0041] 所述的光谱检测装置单元包括用于收集ECL辐射的收集物镜10和CCD光栅光谱仪3;所述的CCD光栅光谱仪3由CCD探测器11和光栅光谱仪12组成;所述的工作电极6的发光面正对所述收集物镜10;

[0042] 所述的CCD光栅光谱仪3和电化学设备单元分别跟数据处理与控制单元连接,所述的CCD光栅光谱仪3和电化学设备单元之间通过TTL信号线16链接。

[0043] 本实施例中所述的电化学设备单元为能接受CCD探测器11的TTL信号触发而运行的电化学分析仪1;所述的数据处理与控制单元为计算机4。

[0044] 本实施例所述的ECL池2的底部为透明结构。

[0045] 实施例2

[0046] 如实施例1所述,不同的是:

[0047] 所述的可准确采集ECL光谱信息的检测系统还包括暗盒5,所述ECL辐射产生装置单元和收集物镜10设置于暗盒5内;所述的CCD光栅光谱仪3设置有入射狭缝13和入射狭缝固定板14,所述的暗盒5设置有嵌入式C或F接口15,所述的收集物镜10通过C或F接口15固定在暗盒5内,使得收集物镜10的焦点与入射狭缝13重合;

[0048] 所述的暗盒5设置有电极导线转接口17和导气管转接口18;

[0049] 所述的ECL池2还设置有导气管19,导气管19联通ECL池2内部,导气管19通过导气管转接口18连接至暗盒5外部;

[0050] 所述的工作电极6、参比电极7和对电极8通过电极导线转接口17分别与电化学设备单元连接。

[0051] 本实施例中,暗盒5采用螺丝固定方式直接与入射狭缝固定板14相连,暗盒5箱体与入射狭缝固定板14连接部位设置有C或F接口15用于固定收集物镜10,实现ECL辐射产生装置单元和CCD光栅光谱仪3之间的光路衔接。工作电极6在产生ECL辐射时其发光面正对所述收集物镜10,而所述CCD光栅光谱仪3的入射狭缝13位于所述收集物镜10焦点上,保证ECL辐射以最大入射光通量进入CCD光栅光谱仪3。

[0052] 实施例3

[0053] 如实施例2所述,不同的是:

[0054] 所述的ECL辐射产生装置单元还包括在底部设置有透光孔的可调节ECL池支架9,ECL池2固定在可调节ECL池支架9上。

[0055] 所述的ECL池支架9可参考使用中国专利文件CN 204807438U公开的用于光谱采集的电致化学发光反应池空间位置调控装置。

[0056] 实施例4

[0057] 如实施例3所述,不同的是:

[0058] 所述的ECL池2为全透明结构;

[0059] 所述的可调节ECL池支架9、ECL池2表面、电极固定装置20和工作电极6表面均设置有刻度线和可调节螺纹,可精确调控ECL池2和工作电极6的相对于收集物镜10和入射狭缝13的几何位置。

[0060] 实施例5

[0061] 如实施例2所述,不同的是:

[0062] 所述的ECL池2设置有防反射膜,以减少辐射损失;

[0063] 所述的暗盒5为不锈钢材质,暗盒5外表面包覆绝缘材料,暗盒5内表面固定设置耐腐蚀材料。

[0064] 本发明系统的原理:

[0065] 如图1所示,将含有ECL物质及其共反应剂的溶液装入ECL池2中,电化学分析仪1的启动时能在工作电极6表面产生ECL辐射,同时通过TTL信号触发CCD光栅光谱仪3同步启动,ECL辐射经收集物镜10和入射狭缝13被有效收集进入CCD光栅光谱仪3中,由CCD光栅光谱仪3所采集的ECL光谱信息和由电化学分析仪1所采集的电化学信息则被独立且同步输入计算机4中,在计算机4内完成数据处理后,即可得到输出不同电化学状态下的ECL光谱信息,实现ECL光谱的在线检测。

[0066] 转动单色仪内的光栅G可改变中心波长,使得整条光谱带随之移动,以便获得不同波长范围的ECL光谱。

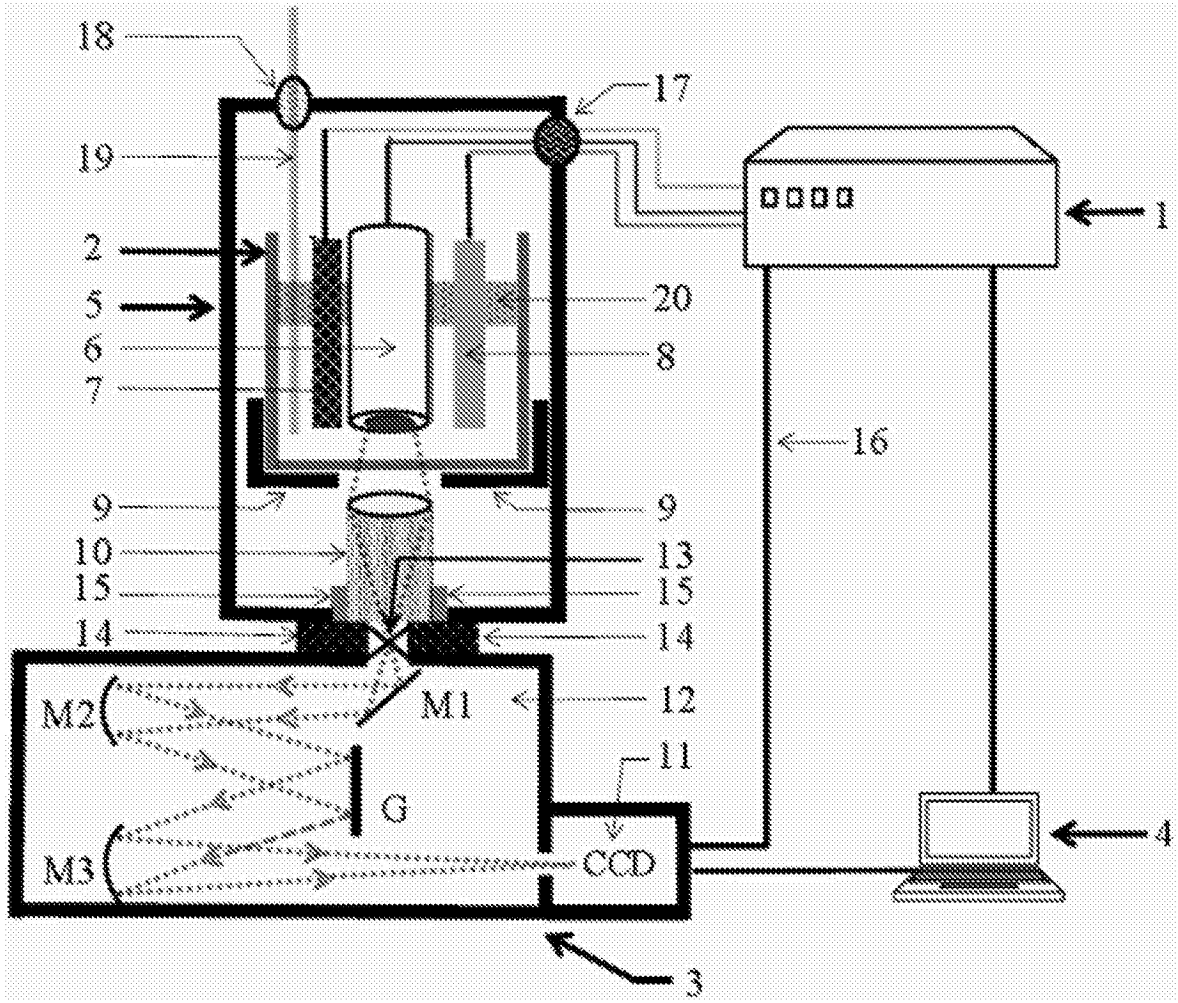


图1