

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680025177.0

[43] 公开日 2008 年 7 月 9 日

[51] Int. Cl.
G01N 30/46 (2006.01)
B01D 15/08 (2006.01)

[11] 公开号 CN 101218505A

[22] 申请日 2006.3.30

[21] 申请号 200680025177.0

[30] 优先权

[32] 2005.5.20 [33] ES [31] P200501284

[86] 国际申请 PCT/ES2006/000154 2006.3.30

[87] 国际公布 WO2006/122993 西 2006.11.23

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.10

[71] 申请人 卡斯蒂利亚 - 拉曼查大学

地址 西班牙阿尔瓦塞特

[72] 发明人 A · M · 巴斯克斯莫利尼

J · 比连阿尔塔米拉诺

R · 桑切斯圣地亚哥

R · 希韦特福图尼

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 蒋旭荣

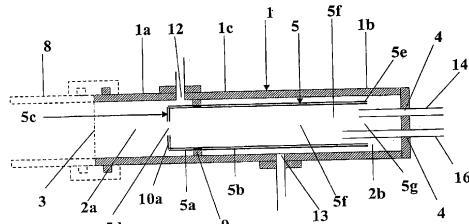
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 4 页

[54] 发明名称

用于液相色谱和气相色谱直接联接的界面进样器装置

[57] 摘要

本发明涉及一种界面进样器装置，用于液相色谱和气相色谱的直接联接。本发明的装置包括：具有内腔的外体(1)，所述内腔具有被分隔元件(9、11a)分隔开的两个内室(2a、2b)；从所述第一室(2a)至废料管(8)的第一通道(3)；内管(5)，所述内管(5)被布置在所述内腔中，并穿过所述分隔元件(9、11a)。所述内管设有：位于所述第一内室(2a)中的第一区段(5a)；位于所述第二内室(2b)中的第二区段(5b)；以及内通道(5f)，所述内通道(5f)可容纳吸附材料(6)和至少一种由保持机构(7)保持在所述内管的所述第一区段(5a)中的无机物毛料(7)；仅通过所述第一内室(2a)与所述废料管(8)相联通的第一开口(10)。



1. 一种界面进样器装置，其用于液相色谱和气相色谱的直接联接，所述装置可在吸附模式和脱附模式下工作，所述装置包括：

外体（1），所述外体（1）具有第一端部（1a）、第二端部（1b）以及介于所述两个端部（1a、1b）之间的中间区段（1c）以及内腔，在所述内腔中有第一内室（2a）和第二内室（2b）；

至少一个从所述第一室（2a）至废料管（8）的第一通道（3），和至少一个从所述第二室（2b）至所述进样器体外部的第二通道（4）；布置在所述内腔中的内管（5）；

分隔元件（9、11a），所述分隔元件（9、11a）围绕着所述内管（5）并将所述第一内室（2a）与所述第二内室（2b）分隔开；

所述内管（5）具有

布置在所述第一内室（2a）中的第一区段（5a）、布置在所述第二内室（2b）中的第二区段（5b），所述第一区段（5a）在第一端（5c）以第一开口（10）结束，所述第二区段（5b）在第二端（5e）以第二开口（5g）结束；

在所述第一与第二开口（5d、5g）之间延伸的内通道（5f），所述通道（5e）能够容纳至少一种吸附材料（6）和至少一种布置在所述内管的所述第一区段（5a）中的无机物毛料（7）；

其特征在于

所述内管（5）的所述第一端（5c）具有保持装置（10a、10b），用于保持所述无机物毛料（7），

所述内管（5）的第一开口（10）仅通过所述第一内室（2a）与通向所述废料管（8）的所述第一通道（3）相联通。

2. 根据权利要求1所述的界面进样器装置，其特征在于所述保持装置为布置有所述第一开口（5d）的遮挡隔板（10），所述第一开口（5d）的直径小于所述内管（5）的内径。

3. 根据权利要求1所述的界面进样器装置，其特征在于所述保持

装置由所述内管（5）的第一端（5c）内容积减小的渐缩管来确定，所述渐缩管在朝向所述第一开口（5d）的方向逐渐变窄，所述第一开口（5d）在所述渐缩管（10b）的端部被限定。

4. 根据权利要求3所述的界面进样器装置，其特征在于所述内管的第一端（5c）具有截头圆锥形内部构造。

5. 根据权利要求1所述的界面进样器装置，其特征在于所述分隔元件（9）和第一内室（2a）由可拆卸元件（11）来确定，所述可拆卸元件（11）被固定在所述进样器体（1）的所述第一端部（1a）中。

6. 根据权利要求1所述的界面进样器装置，其特征在于所述分隔元件由第一可拆卸元件（11a）来限定，所述第一内室（2a）被限定在第二可拆卸元件（11b）中，所述第一和所述第二可拆卸元件（11a、11b）相接触并被固定在所述进样器（1）的第一端部（1a）中。

7. 根据权利要求6所述的界面进样器装置，其特征在于所述第一可拆卸元件（11a）为具有第一斜边（11c）的环形元件，所述第二可拆卸元件（11b）为具有第二斜边（11d）的圆柱形元件，所述斜边（11c、11d）具有互补的构型，使得它们在形状配合上相接触。

8. 根据前述权利要求任意一项所述的界面进样器装置，其特征在于所述内管（5）由玻璃制成。

9. 根据前述权利要求任意一项所述的界面进样器装置，其特征在于它包括通向所述第一内室（2a）的第一气体入口（12）。

10. 根据前述权利要求任意一项所述的界面进样器装置，其特征在于它包括通向所述第二内室（2a）的第二气体入口（13）。

11. 根据前述权利要求任意一项所述的界面进样器装置，其特征在于它包括可被连接到气相色谱装置（15）的第一管道（14），以及可被连接到液相色谱装置（17）的第二管道（16），所述管道（14、16）通过所述内管（5）的第二端（5e）在所述内管（5）的第二区段（5b）中穿入所述内通道（5f）。

12. 根据权利要求11所述的界面进样器装置，其特征在于所述第二管道（16）以比所述第一管道（14）更大的深度穿入所述通道（5f）。

用于液相色谱和气相色谱直接联接的界面进样器装置

技术领域

本发明属于分析化学中仪器分析系统的领域，特别地属于允许液相色谱和气相色谱直接联接的装置的领域。

背景技术

使用高性能液相色谱和气相色谱的直接联接对于分析复杂混合物非常有用。使用这种多维系统的优点基本上集中在能够将液相色谱作为样品制备技术的潜能与气相色谱关于系统性能的潜能相结合(Grob, K On-line Coupled LC-GC. Hüthig, Heidelberg, Germany, 1991; Mondello, L.; Dugo, G.; Bartle, KD. J. Microcol. Sep. 1996, 8, 275-310)。因此有可能利用无需使用传统样品制备工艺的分析方法，该工艺除了费力和不可靠以外，还具有需要使用较高数量污染性有机溶剂的缺点。

关于使用液相色谱分析和气相色谱分析的直接联接，特别成问题的方面涉及到使这种联接成为可能所必需的界面特性。所述方面展示出使两个根本不同的系统彼此相容的困难，其中两者的工作参数根本不同。最初开发的界面装置只允许在由液体实施的预分离中使用正相(normal phase)，这是因为在这种情况下，在传递期间产生的少量蒸发不会导致任何额外的困难。这就是曾经设计并使用不同界面[自动取样器、在柱上(on-column)、环型]的原因，这些界面使正相的液相色谱分析与气相色谱分析之间能够进行直接联接(Grob, K. J. Chromatogr. A 1995, 703, 265-76; Vreuls, J. J.; de Jong, G. J.; Ghijssen, R. T.; Brinkman, U. A. Th. J. AOAC. Int. 1994, 77, 306-27)。

然而，在许多情况下需要在液相色谱阶段中利用反相以实现某种分离，因而，液相色谱和气相色谱直接联接的应用领域的扩充，需要开发出合适的界面装置，用于在反相的液相色谱和气相色谱之间进行

直接联接 (Señorans, F. J.; Villén, J; Tabera, J.; Herraiz, M. J. Agric. Food Chem. 1998, 46, 1028-27. Villén, J; Blanch, G. P.; Ruiz of the Castillo, M. L.; Herraiz, M. J. Agric. Food Chem. 1998, 46, 1027-31)。基于该目标，在最近几年中已提出了几种系统 [保留间隙管、并行溶剂蒸发、开式管状收集器 (open tubular trap) 等] (Grob, K. J. Chromatogr. A 1995, 703, 265-76; Vreuls, J. J.; de Jong, G. J.; Ghijssen, R. T.; Brinkman, U. A. Th. J. AOAC. Int. 1994, 77, 306-27)，尽管在使用极性洗脱液过程中所包含的一些限制 (基本上是在传递期间产生的大量蒸发，以及将色谱带恰当地聚焦的困难) 阻碍了在简易性、可靠性、通用性以及自动化可能性方面能够满足所需条件的界面装置的开发。

专利申请 WO99/061127，对应于美国专利文件 6402947-B1，其全文在这里作为参考被结合，描述了一种用于液相色谱和气相色谱直接联接的界面装置，基于 PTV (程序升温蒸发器) 进样器的基本方案而设计，该进样器被改造，以使其能够用于正相或反相的液相色谱与气相色谱的直接联接，并用于气相色谱中的大量引入。该界面装置包括外体、内腔以及布置在所述内腔中的内管，所述外体具有第一端部、第二端部以及介于所述两个端部之间的中间区段，所述内腔被分隔成第一内室和第二内室。所述内管具有布置在第一内室中的第一区段、布置在第二内室中的第二区段以及用于容纳吸附材料的内通道，所述第一区段在第一端以第一开口结束，且所述第二区段在第二端结束，所述吸附材料被束缚在两个无机物毛料“栓塞”之间，该无机物毛料例如为玻璃棉。所述内管的第一区段与一废料管相联通。所述进样器体还包括一个分隔元件，所述分隔元件围绕着所述内管并将所述内腔分隔成第一内室和第二内室。所述装置还包括用于选择液相色谱份额并利用第一管道和第一阀门将其引导至所述内管的系统，以及一个用于将所述液相色谱份额排出到所述内管中的排放系统，所述第一管道通过其自由端穿入所述管中，且所述阀门被连接到所述第一管道的相对端。

所述排放系统被设计成，当装置在吸附模式下工作时，防止液相色谱份额进入气相色谱柱。为此目的，第一管道的自由端终止在所述内管之内，且与气相色谱分析柱相联通的第二管道穿入所述内管中并超出所述第一管道，以使其终止在比第一管道的自由端更接近所述吸附材料之处。同样地，所述排放系统包括第一气体入口、溶剂排空系统以及用于气体的液压系统，所述第一气体入口用于使被加压的气体进入所述外体的第一内室中，所述溶剂排空系统包括连接到废料管的出口阀，当系统在脱附模式下工作时所述出口阀关闭，而当系统在吸附模式下工作时所述出口阀开启，所述液压系统包括减压装置、开启和关闭装置以及流量控制阀，所述流量控制阀被连接到所述第一气体入口，连接到第二气体入口，及储气罐，所述储气罐容纳有加压气体，用于供应前述加压气流。

已经证实文献 WO99/061127 中所述的界面进样器装置具有一系列缺点，尽管它允许通过液相色谱和气相色谱直接联接来有效地改变，并在吸附模式下和脱附模式下工作。从而，首先，在吸附步骤中，当连接到废料管的出口阀开启时，由于废料管被无机物毛料碎屑逐渐阻塞，在所述第一室中发生超压，该无机物毛料碎屑是被汽化的溶剂流和气流冲走的，这种超压造成分析灵敏度的急剧下降。这些无机物毛料碎屑来自它与管端的摩擦，所述管端被容纳在介于吸附材料与所述内管第一端的第一开口之间的所述材料“栓塞”中。另一方面，这些无机物毛料碎屑的脱离还导致所述出口阀的逐渐阻塞以及相应的故障。

发明内容

本发明的目的是利用一种界面进样器装置来克服前述缺点，该装置用于液相色谱和气相色谱的直接联接，其能够在吸附模式下和脱附模式下工作，该装置包括：

外体，所述外体具有第一端部、第二端部、介于所述两个端部之间的中间区段，和内腔，在所述内腔中有第一内室和第二内室；

至少一个从所述第一室至废料管的第一通道，和至少一个从所述第二室至所述进样器体外部的第二通道；

布置在所述内腔中的内管；

分隔元件，所述分隔元件围绕着所述内管并将所述内腔分隔成所述第一内室和所述第二内室；

所述内管具有布置在所述第一内室中的第一区段、布置在所述第二内室中的第二区段、在所述第一开口与所述第二开口之间延伸的内通道，所述第一区段在第一端以第一开口终止，且所述第二区段在第二端终止，所述通道能够容纳至少一种吸附材料和布置在所述内管的所述第一区段中的至少一种无机物毛料，所述内管的所述第一区段与废物管相联通；

在所述装置中，

所述内管的所述第一端具有保持机构，用于保持所述无机物毛料，

所述内管的所述第一开口仅通过所述第一内室与通向所述废料管的所述第一通道相联通。

这种结构允许保持诸如玻璃棉的无机物毛料“栓塞”，而无需与废料管相接触；从而在所述管与所述材料之间没有摩擦。另一方面，第一内室被布置在废料管入口之间的事实意味着，由于废料管可具有与所述室相同的直径，所述材料碎屑不会阻塞废料管或布置在所述管中的出口阀。

根据本发明，该保持装置可为遮挡隔板，其中布置有所述第一开口，所述第一开口具有小于该内管直径的直径，或者这种装置可形成第一端的内部容积在朝向所述第一开口的方向逐渐变窄的渐缩管，所述第一开口在该渐缩管的端部被确定，例如通过该内管第一端的截头圆锥形内部构造来实现。

在本发明的一个实施例中，分隔元件和第一内室由可拆卸元件来确定，所述可拆卸元件被固定在所述进样器体的第一端部中。根据本发明的另一实施例，分隔元件又可由第一可拆卸元件来确定，且第一内室可在第二可拆卸元件中被确定，所述第一和所述第二可拆卸元件彼此接触并被固定在所述进样器体的第一端部中。该分隔元件可例如为具有第一斜边的环形元件，且第二可拆卸元件可为具有第二斜边的

圆柱形元件，所述斜边具有互补的构型，以致它们在形状配合上彼此接触。

根据本发明，界面进样器装置可包括通向第一内室的第一气体入口以及/或者通向第二内室的第二气体入口。所述装置还可包括可被连接到气相色谱装置的第一管道，以及可被连接到液相色谱装置的第二管道，所述管道通过所述内管的第二端在所述内管的第二区段中穿入所述内通道。所述第二管道优选地以比第一管道更大的深度穿入所述通道。

所述内管优选地由诸如玻璃的惰性物质制成。

可以看到，本发明通过简单和廉价的结构有效地解决了界面进样器装置的缺点，且同时该装置可被结合到专利申请 WO99/061127 所述的系统中，而无需实质性的结构变化。

附图说明

现将根据附图来描述本发明的若干实施例，其中

图 1 示出了本发明第一实施例的侧面剖视图；

图 2 示出了对应于图 1 的侧面剖视图，但其中该内管充满了保持在两个无机物毛料“栓塞”之间的吸附材料；

图 3 示出了本发明第二实施例的侧面剖视图；

图 4 示出了本发明第三实施例的侧面剖视图；

图 5 示出了本发明第四实施例的侧面剖视图；

图 6 示出了被结合到一个系统中的本发明第四实施例的侧面剖视图，该系统用于液相色谱和气相色谱的直接联接；

图 7 示出了图 5 中以点划线标记的区域的视图。

在这些附图中有数字标记，表示以下元件：

1 进样器体

1a 第一端部

1b 第二端部

1c 中间区段

2a 第一内室

2b 第二内室

3 从第一室至外部的第一通道

4 从第二室至外部的第二通道

5 布置在内腔中的内管

5a 第一区段

5b 第二区段

5c 第一端

5d 第一开口

5e 第二端

5f 内通道

5g 第二开口

6 吸附材料

7 无机物毛料

8 废料管

9 分隔元件

10a 遮挡隔板

10b 渐缩管

11 固定在所述进样器体第一端部中的可拆卸元件

11a 第一可拆卸元件

11b 第二可拆卸元件

11c 第一斜边

11d 第二斜边

12 通向第一内室的第一气体入口

12a 外体中的入口

12b 环形室

13 通向第二内室的第二气体入口

14 第一管道

15 气相色谱装置

16 第二管道

17 液相色谱装置

18 第一废料槽

19 第二废料槽

20 气相色谱烘箱

21 多路阀

22 惰性气体箱

23 第一电动阀

24 第二电动阀

25 第三电动阀

26 具有压力调节器和流量调节器的第一控制装置

27 具有压力调节器和流量调节器的第二控制装置

具体实施方式

图 1 示出了本发明装置的第一实施例，其包括外体 1，所述外体 1 具有第一端部 1a、第二端部 1b 以及介于所述两个端部 1a、1b 之间的中间区段 1c。所述外体 1 内部具有腔体，所述腔体被分隔成第一内室 2a 和第二内室 2b。所述第一内室具有通向装置之外并连接到废料管 8 的第一通道 3。所述第二内室又具有两个通向外部的通道 4。在所述内腔中布置有内管 5，所述内管 5 由分隔挡板 9 包围，所述分隔挡板 9 围绕着所述内管并将所述内腔分隔成第一内室 2a 和第二内室 2b。

由惰性玻璃制成的内管 5 本身是常规的，其包括布置在第一内室 2a 中的第一区段 5a、布置在第二内室 2b 中的第二区段 5b。内管的第一区段 5a 在第一端 5c 以开口 5d 结束，而其第二区段 5b 在第二端 5e 以第二开口 5g 结束。内通道 5f 在第一与第二开口 5d、5e 之间延伸，如图 2 所示，该通道能够容纳一种吸附材料 6，该吸附材料 6 本身是常规的（比如为 TENAX TA）且被束缚在两个诸如玻璃纤维的无机物毛料 7 的“栓塞”之间。

内管 5 的第一端 5c 具有呈遮挡隔板 10 形式的保持装置，保持着所述无机物毛料，且其中有第一开口 5d，以使内管 5 的第一开口 5d 仅经由内室 2a 与第一通道 3 相联通。

图 1 和图 2 中所示的界面进样器装置还包括通向第一内室 2a 的第一气体入口 12，以及通向第二内室 2b 的第二气体入口 13。

该装置还具有第一管道 14 和第二管道 16，该第一管道 14 在外体的第二端穿过其中一个通道 4，用于连接到气相色谱装置（在图 1-5 中未示出），该第二通道 16 穿过另一通道 4，用于连接到液相色谱装置（在图 1-5 中未示出）。管道 14、16 经由该管的第二端 5e 穿入内管 5 的内通道 5f 中。第二管道 16 以比第一管道 14 更大的深度穿入所述通道 5f 中。

图 3 中所示本发明的第二实施例与图 1 和图 2 中第一实施例的区别仅在于，所述保持装置可由在沿着朝向内管 5 的第一开口 5d 方向上、所述内管 5 的第一端 5c 的内容积的渐缩管 10b 来形成，以使第一开口 5d 被确定在渐缩管 10b 的端部，该渐缩管 10b 在图 3 所示的实施例中具有一个截头圆锥形内部构造。

在图 4 所示本发明的第三实施例中，分隔元件 9 和第一内室 2a 由圆柱形可拆卸元件 11 来确定，所述可拆卸元件 11 被固定在外体 1 的第一端部 2a 中。在该实施例中，第一气体入口 12 穿过外体 1 和可拆卸元件 11。废料管 8 被直接连接到可拆卸元件 11 的开放端，其限定了从第一内室 2a 至外部的通道 3。

在图 5 和图 7 中所示的第四实施例中，该装置包括两个可拆卸元件 11a、11b。在所示实施例中，第一可拆卸元件 11a 是设置有第一斜边 11c 的环形元件，并形成将第一室 2a 与第二室隔开的所述分隔元件。而第二可拆卸元件 11b 为圆柱体，其外侧确定了第二室，且该圆柱体在其一个端部边缘上具有与第一斜边 11c 互补的第二斜边 11d。第一可拆卸元件 11a 与第二可拆卸元件 11b 相接触，并被固定在外体 1a 的第一端部中。斜边 11c、11d 具有互补的构型，以致它们在形状配合上彼此接触。通向室内部 2a 的气体入口 12 通过环形空间 12b 与进样器体 12a 中的入口相联通。

图 6 示出了被结合到一个系统中的图 5 和图 7 的装置，该系统用于液相色谱和气相色谱的直接联接，其包括第一废料槽 18，通过废料

管 8 连接到来自第一内室 2a 的通道 3。第一电动开启和闭合阀 23 被布置在该废料管 8 中。

惰性气体箱 22 通过入口 12a 和环形空间 12b 连接到第一室 2a 的气体入口 12，该惰性气体比如为氮气。第二电动开启和闭合阀 24 以及具有压力调节器和流量调节器的第一控制装置被布置在介于入口 12a 与气体箱 22 之间的连接管中。同样地，该废料箱还可通过第三电动开启和闭合阀 25 连接到第二入口 13，该阀 25 具有第一控制装置 27，该第一控制装置 27 具有压力调节器和流量调节器，该第二入口 13 与第二内室 2b 相联通。

由第二室 2b 出现的第一管道 14 被连接到包括烘箱 20 的气相色谱装置 15，而第二管道 16 通过多路阀有选择地连接到液相色谱装置 17 和第二废料槽 19。

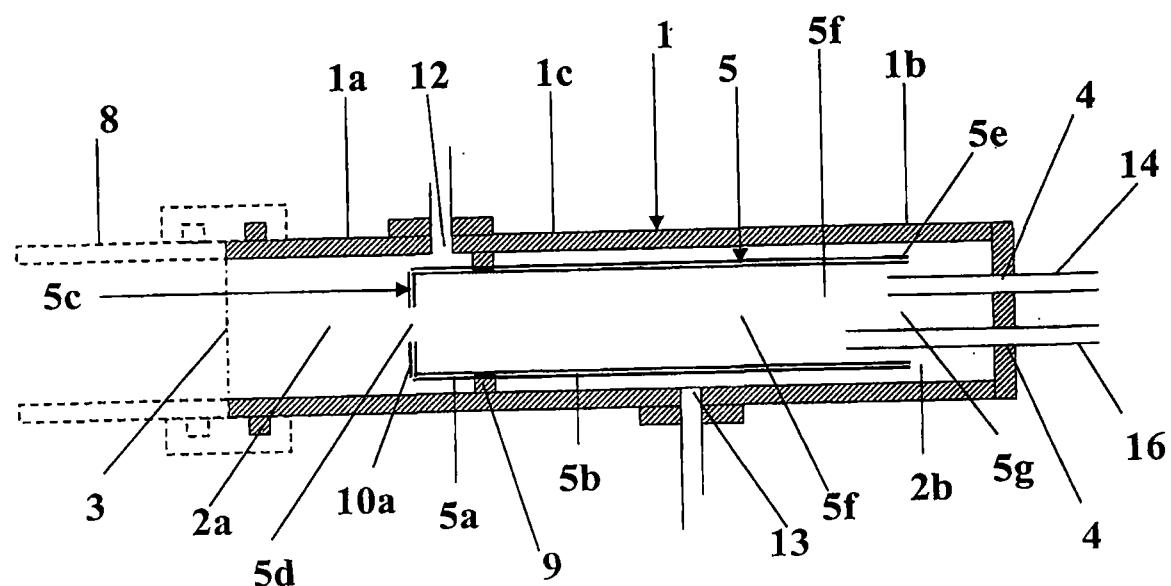


图 1

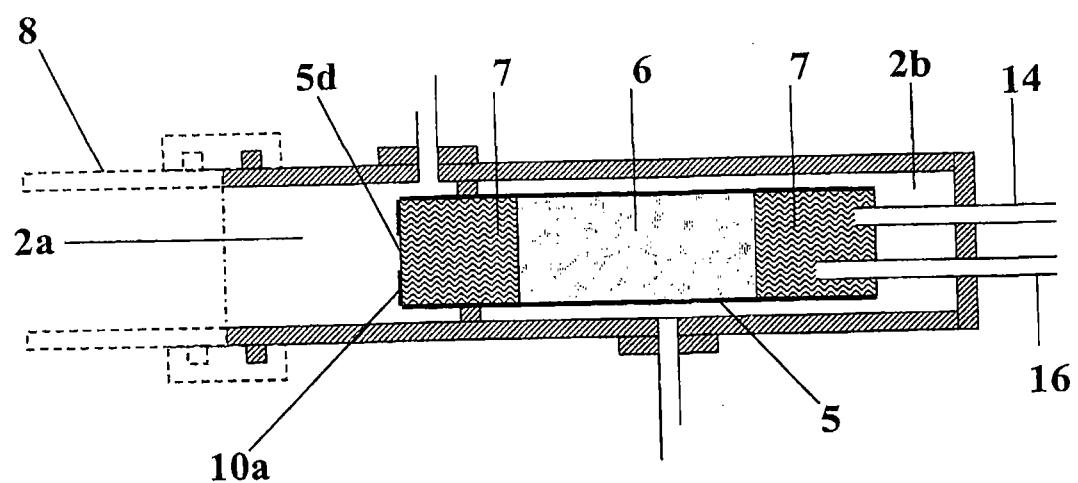


图 2

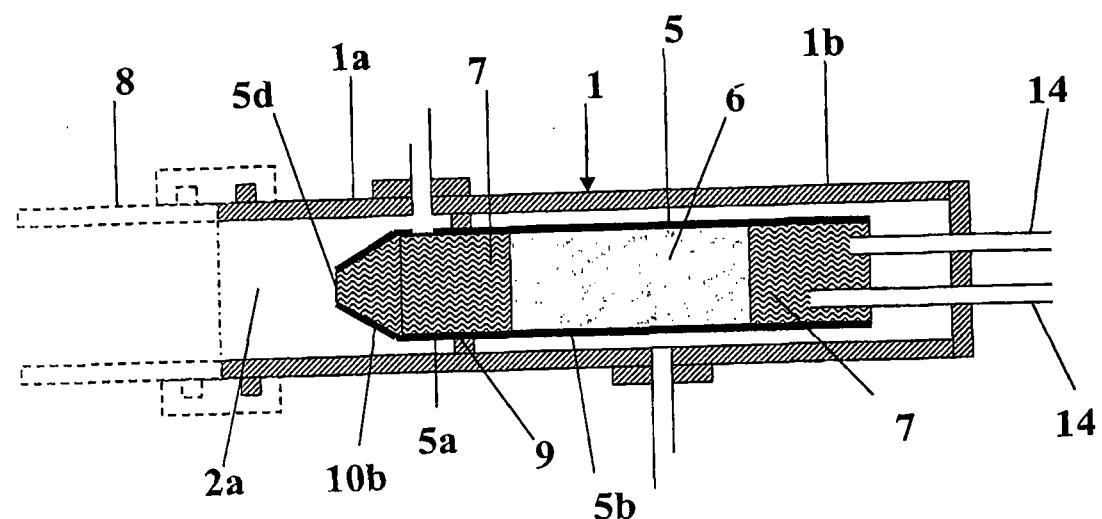


图 3

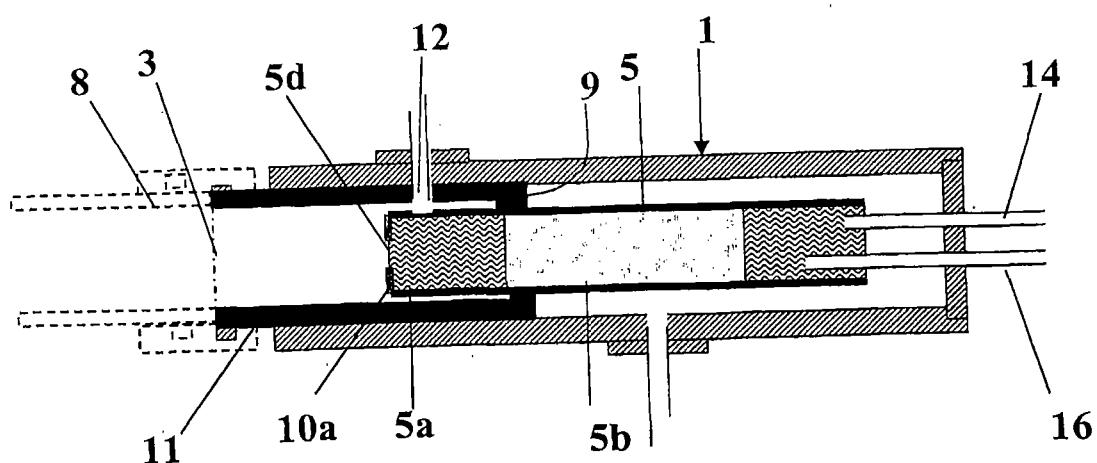


图 4

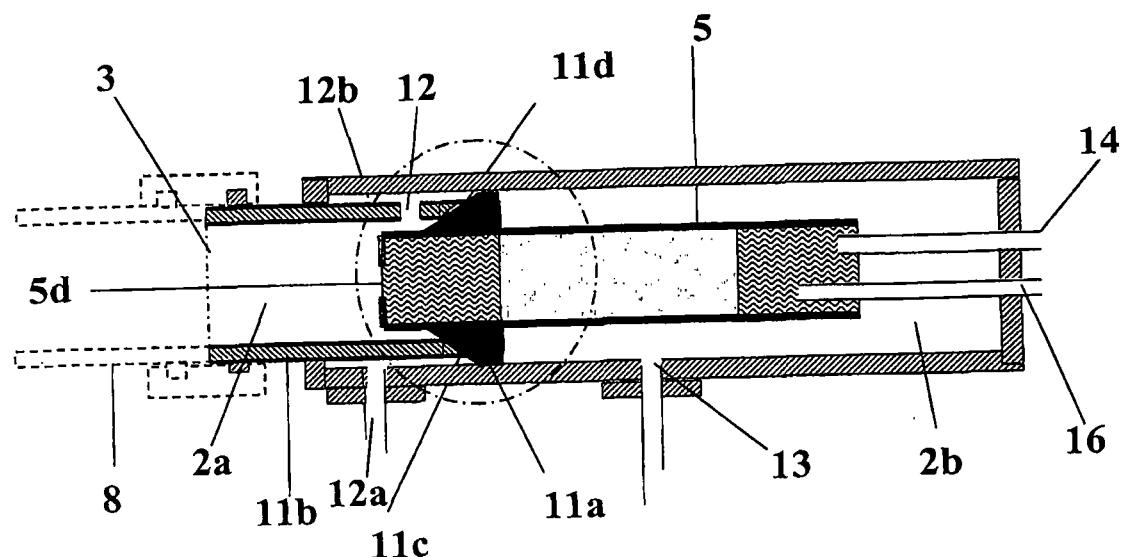


图 5

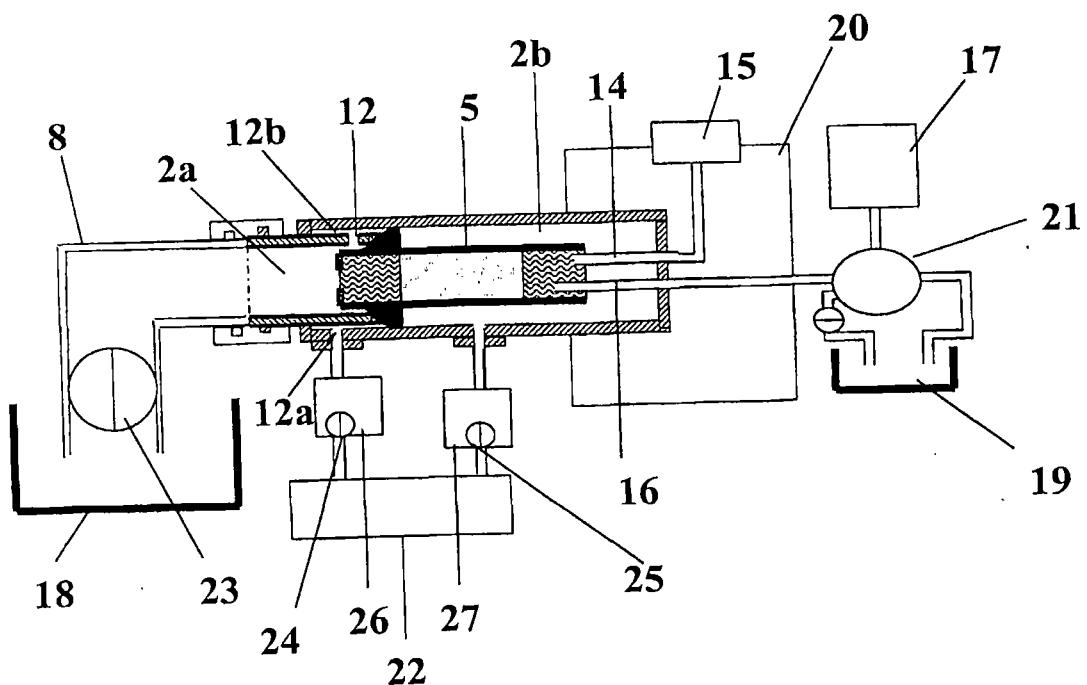


图 6

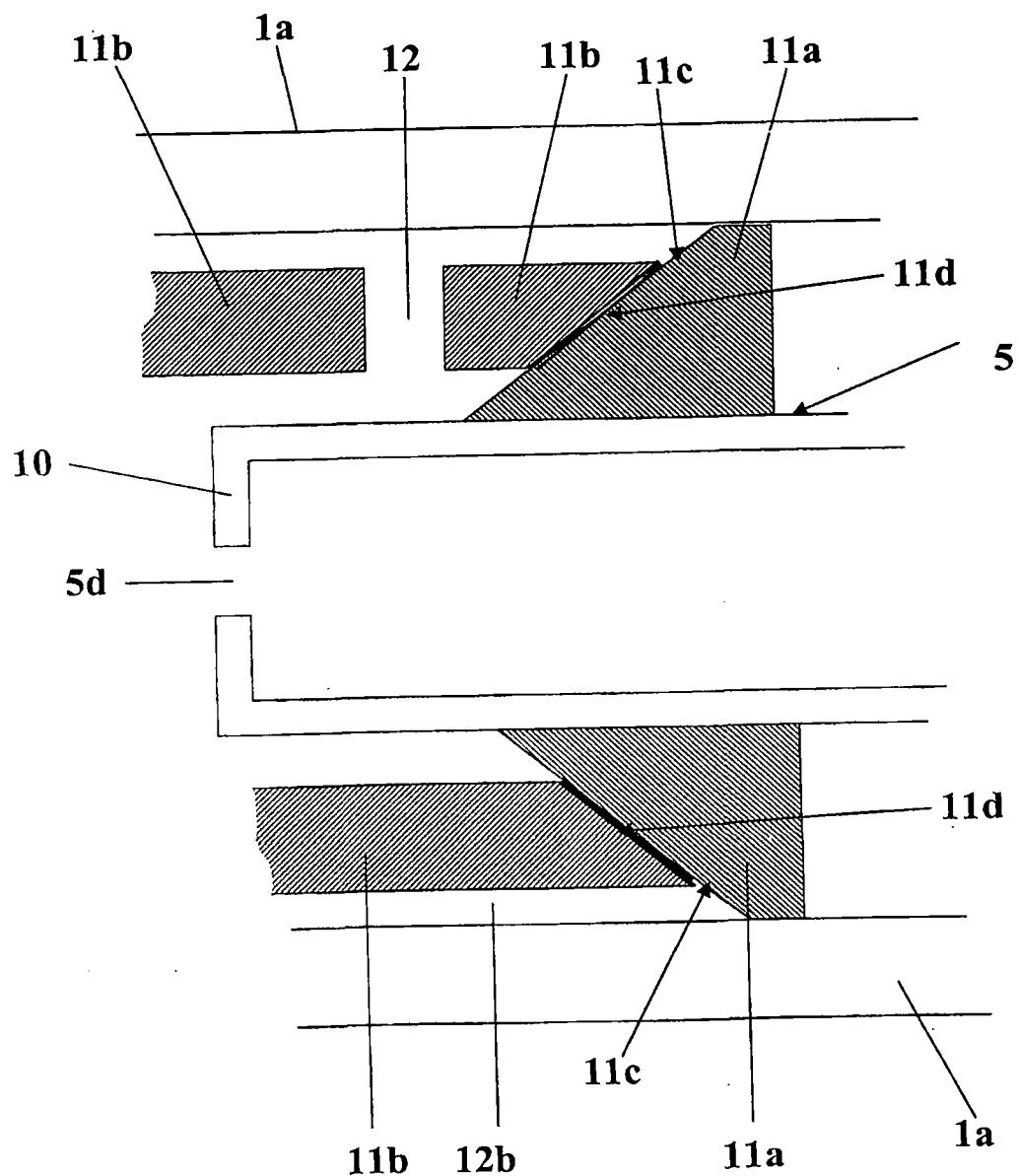


图 7