NORGE

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningsskrift nr. 120604

Int. Cl. G 01 n 31/08 Kl. 42 l-4/16

Patentsøknad nr. 549/68 Inngitt 14.II 1968
Løpedag –
Søknaden alment tilgjengelig fra 15.VIII 1969
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 9.XI 1970
Prioritet begjært fra: –

Bryggeriindustriens forskningslaboratorium,
Forskningsveien 1, Oslo 3 og

Sentralinstitutt for industriell forskning,
Forskningsveien 1, Oslo 3.

Oppfinner: Jørgen Johan Gether,
Øvre Skjoldveien 11, Oslo 8.

Fullmektig: Bryn & Aarflot A/S.

Fremgangsmåte for innføring av analysesubstans i en gasskromatografs kolonne, og forkolonnesystem for utførelse av fremgangsmåten.

Oppfinnelsen vedrører injeksjon til en gasskromatografs kolonne av analysesubstans fra prøver som forefinnes i fast eller flytende tilstand eller i gassform.

De hittil kjente metoder for gasskromatografiske analyser omfatter i korthet anbringelse av analysesubstansen i en forkolonne innbefattende f.eks. oppsamlingsinnretning eller injektor, fordampning av substansen i forkolonnen og innføring i gasskromatografens kolonne ved hjelp av en inert gass. Disse metoder kan ikke sies å utnytte gasskromatografens muligheter fullt ut. Begrepet forkolonne er ment å innbefatte også injektoren i kommersielle gasskromatografer. Når det gjelder analyse av prøver i væskeform ved hjelp av injektor, kan analyseteknikken imidlertid

sies å føre til relativt tilfredsstillende resultater, men selve teknikken er begrenset til direkte injeksjon av prøver som allerede foreligger i form av væske.

En hensikt med oppfinnelsen er å tilveiebringe en fremgangsmåte som bedre muliggjør full utnyttelse av gasskromatografens muligheter, samt å realisere et forkolonnesystem for analyse av substanser ved hjelp av denne fremgangsmåte.

Særlig utilfredsstillende resultater oppnås ved metoder som anvendes for analyse av luftforurensninger og av aroma over næringsstoffer, såkalt headspace-analyse, men på den annen side er disse metoder forholdsvis raske og enkle i bruk. I den senere tid er det tilveiebragt forbedrede metoder for dette formål. Således beskriver f.eks. E. R. Colson i Analytical Chemistry, Vol. 35, Nr. 8, 1963, p. 1111-1112 en fremgangsmåte for anrikning ved absorbsjon av analysesubstans i en forkolonne som deretter forsegles og bringes til gasskromatografen hvor den oppvarmes i løpet av ca. 5 sekunder ved elektrisk motstandsoppvarming for fordampning av den anrikede substans. Deretter koples forkolonnen til inert gass for innføring av den fordampede substans i gasskromatografens kolonne. Videre beskriver J. Novak, V. Vasak og J. Janak i Analytical Chemistry, Vol. 37, Nr. 6, 1965, en ekvilibreringsteknikk som går ut på å trekke en så stor gassmengde gjennom en forkolonne med adsorbsjonsmateriale at damptrykket av en gitt komponent av analysesubstansen over væskefasen i forkolonnen er i likevekt med damptrykket av komponenten i den gass som analyseres. Forkolonnen festes deretter til en oppvarmingsenhet montert til gasskromatografen. Etter oppvarming for desorbsjon føres analysesubstansen inn i gasskromatografen ved hjelp av inert gass. Dessuten har blant andre M. Feldstein et al. i Journal of the Air Pollution Control Association, Vol. 15, Nr. 4, 1965, p. 177-178, beskrevet anrikning av analysesubstans ved utfrysing i kjølefelle med etterfølgende oppvarming og innføring i gasskromatografens kolonne ved hjelp av inert gass. Det kan dessuten vises til en artikkel av I. Hornstein et al. i Analytical Chemistry, Vol. 34, Nr. 10, 1962, p. 1354-1356, der det er beskrevet bruk av en forkolonne som etter anrikningen koples til gasskromatografens kolonne og oppvarmes.

Våre sanseorganer registrerer enkelte aromakomponenter nesten 100 ganger mer følsomt enn en gasskromatograf som arbeider etter vanlig headspace-teknikk, og det er ikke oppnådd kromatogrammer som kan korreleres med lukt og smak. Men selv om de gasskromato-

grafiske metoder i enkelte tilfelle er mindre følsomme enn smaksprøver, er disse på den annen side de eneste metoder som kan gi et analytisk uttrykk for det som kan luktes.

En annen hensikt med oppfinnelsen er derfor å tilveiebringe en analyseteknikk som er særlig egnet for headspace-analyse og som muliggjør tilfredsstillende kromatogrammer for korrelasjon til menneskelige lukt- og smaksinntrykk.

I korthet er det følgende fire faktorer som i praksis avgjør gasskromatografens følsomhet og evne til å påvise aromakomponenter i analysesubstanser:

1. Mengde stoff
2. Toppenes form
3. Toppenes avstand fra hverandre
4. Detektorens følsomhet

Når det gjelder detektorens følsomhet, vil en flammeionisasjonsdetektor maksimalt kunne påvise fra 10^{-13} til 10^{-14} mol pr. sekund, og det er de andre faktorene som egentlig begrenser gasskromatografens følsomhet. Med utgangspunkt i dette, som synes å ha vært headspace-metodenes svake punkt, tar oppfinnelsen sikte på å forbedre selve injeksjonsteknikken.

Det er en kjent sak at hurtig og fullstendig innføring av analysesubstans inn i gasskromatografens kolonne er nødvendig for god utnyttelse av gasskromatografens muligheter. Ikke desto mindre er det såvidt vites ennå ikke publisert noe arbeid som tilfredsstiller dette krav, da unntatt ved injeksjon av substans i væskeform som sprøytes ved hjelp av en injeksjonssprøyte inn i en på forhånd oppvarmet forkolonne, injektor, men denne teknikk lar seg ikke uten videre benytte i praksis ved analyse av komponenter i gassform. En metode er å anrike gassformig analysesubstans i en kjølefelle og samle opp kondensatet i et løsningsmiddel. Blandingen av løsningsmiddel og komponenter injiseres deretter i gasskromatografen som væske. Ulempene med denne metode er imidlertid at meget store volum, inneholdende de komponenter som skal analyseres, må ledes gjennom kjølefellen. Selve innføringen i gasskromatografen er også komplisert, og metoden er ikke egnet til raske analyser som er et krav ved f.eks. driftskontroll. Enda en annen metode omfatter direkte ekstraksjon av flyktige komponenter med et egnet løsningsmiddel, men også i dette tilfelle er det vanskelig å få prøven inn i kromatografen. Analysen kan dessuten ta svært lang tid og er meget arbeidskrevende. På den annen side gir analysene etter disse

metoder gode resultater, men mye av den kvantitative sammenheng mistes.

Det er videre en hensikt med oppfinnelsen å muliggjøre injeksjon av gassformig analysesubstans like effektivt som den vel etablerte direkte injeksjonsteknikk i forbindelse med analyse av substans i væskeform. I tillegg er hensikten å muliggjøre en enkel og hurtig analyse egnet til driftskontroll, og som er like følsom som de ovennevnte ekstraksjonsmetoder samtidig som den skal gi mer kvantitative resultater.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte for innføring av analysesubstans i en gasskromatografs kolonne fra en forkolonne i hvilken substansen anbringes for eksempel ved anrikning eller injeksjon og underkastes fordampning for innføring ved hjelp av inert gass under forhindring av tilbakeslag av inert gass og fordampet substans, hvoretter kromatografering foretas. Fremgangsmåten karakteriseres ved at forkolonnen etter anbringelsen av analysesubstansen oppvarmes så hurtig at substans injiseres i gasskromatografens kolonne ved hjelp av det ved oppvarmingen etablerte damptrykk og tilbakeslag forhindres ved umiddelbart foran forkolonnen å forårsake et tilstrekkelig stort trykkfall i en strøm av inert gass som anvendes til innføring av eventuelle rester av analysesubstans etter hvert som det ved oppvarmingen etablerte damptrykk synker.

Med betegnelsen termoinjeksjon som er anvendt i det følgende, skal forstås en så hurtig oppvarming av et stoff i en beholder at stoffet kan overføres fra denne beholder til en annen i dampform på grunn av det ved oppvarmingen etablerte damptrykk. Mer spesielt menes med termoinjeksjon en så hurtig oppvarming at fordampningen av stoffet kan sammenlignes med flashfordampning. Derved oppnås injeksjon som skyldes en temperaturforandring, her kalt termoinjeksjon. Langsommere oppvarming av en på forhånd nedkjølt forkolonne, må antas å virke som en selektiv ventil for kondenserbare stoffer.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan anvendes ved hjelp av en modifisert utgave av den forkolonne som følger med en gasskromatograf fra leverandøren, eller injektoren som den vanligvis kalles, men er primært tenkt anvendt ved hjelp av en forkolonne av den art som brukes for oppsamling av analysesubstans.

Tiden for oppvarmingen kan variere noe, innenfor et tidsområde på 0 til 5 sekunder, avhengig av hvor flyktige analyse-

komponentene er, men det er funnet at en oppvarmingstid på 0,5 til 1 sekund er å foretrekke i de fleste aktuelle tilfelle når det gjelder aromakomponenter. Hovedsaken er imidlertid at det oppnås flashfordampning.

Om ønskes kan inert gass ledes gjennom kolonnene etter hvert som det ved oppvarmingen etablerte gasstrykk synker, for å føre eventuelle rester av spesielt høytkokende komponenter av substansen fra forkolonnen inn i gasskromatografens kolonne.

Med inert gass menes her en edelgass eller ethvert stoff som ikke innvirker på analysesubstansen og som forefinnes i gassform under de forhold som rår i kolonnene under termoinjeksjonen.

En strøm av inert gass kan sendes gjennom forkolonnen etter at oppvarmingen har funnet sted, som i og for seg kjent. Imidlertid er det funnet å være fordelaktig å føre den inerte gass kontinuerlig gjennom kolonnene både før, under og etter oppvarmingen og derved også benytte denne gass som bæregass for gasskromatografens kolonne etter oppvarmingen. Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan derfor overflødiggjøre den tilledning for inert gass som er tilsluttet injektoren i en gasskromatograf.

Med bæregass menes her den gass som til enhver tid ledes gjennom en gasskromatografs kolonne.

I det tilfelle inert gass ledes gjennom forkolonnen, kan det være nødvendig å hindre tilbakeslag i tilledningen for inert gass på grunn av den store trykkstigning som den hurtige fordampningen forårsaker. I den tilledning for inert gass som vanligvis er forbundet med injektoren i en kommersiell gasskromatograf, er det ferdig innebygget en tilbakeslagsventil. For å hindre forurensninger i å nå selve tilbakeslagsventilen, er det dessuten i noen tilfelle anbragt et ca. 50 cm langt, oppvarmet rør mellom injektoren og tilbakeslagsventilen. Prinsipielt kan slike hjelpemidler også anvendes ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen. Kravene til forhindring av tilbakeslag er imidlertid langt strengere ved termoinjeksjon, og disse tilbakeslagsinnretninger har vist seg å være utilstrekkelige. I henhold til et annet trekk ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, unngås bruk av mekaniske tilbakeslagsventiler ved å lede den inerte gass gjennom et så stort trykkfall at dette tjener som en hurtigvirkende tilbakeslagsventil for den fordampede analysesubstans og strømmen av inert gass. Den mengde av inert gass som tillates å gå gjennom trykkfallet, kan reguleres i henhold til den ønskede gasshastighet gjennom

gasskromatografens kolonne.

Såkalte kapillarkolonner, Open Tubular columns, som har en indre diameter på 0,2-0,3 mm og krever en bæregasshastighet på 1-2 ml/min, har en langt bedre separasjonsevne enn vanlige kolonner. Det er derfor av stor betydning at kapillarkolonner kan brukes til headspace-analyser. Ved tidligere kjent teknikk har dette ikke vært mulig fordi det tar altfor lang tid å innføre en tilstrekkelig mengde analysesubstans. Dette er nå likevel blitt mulig ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen på grunn av den omtalte termoinjeksjon. Det skal bemerkes at fremgangsmåten i dette tilfelle er betinget av at inert gass ledes gjennom et trykkfall av ovennevnte art.

Ifølge oppfinnelsen kan fremgangsmåten for innføring av analysesubstans i en gasskromatografs kolonne gå kontinuerlig, foruten at den kan automatiseres. Ved en foretrukket fremgangsmåte for dette formål ledes en første strøm av inert gass kontinuerlig gjennom et trykkfall og forkolonnen til friluft, mens en annen strøm av inert gass ledes gjennom forkolonnen til friluft samtidig som analysesubstans føres inn i denne annen strøm for oppsamling i forkolonnen. Deretter stenges den annen strøm foran forkolonnen, mens kommunikasjon til friluft også stenges, og forkolonnen settes i kommunikasjon med gasskromatografens kolonne. Til slutt oppvarmes forkolonnen i løpet av kortere tid enn ett sekund for termoinjeksjon av oppsamlet analysesubstans. Den første gasstrøm som går kontinuerlig gjennom forkolonnen og nå også gjennom gasskromatografens kolonne fordi adgangen til friluft er stengt, fører med seg rester av spesielt høytkokende komponenter og tjener samtidig som bæregass for gasskromatografens kolonne.

Den annen strøm av inert gass kan med fordel ledes gjennom en velgerenhet, anordnet foran forkolonnen, som etter valg settes i forbindelse med ett av flere forskjellige prøvetakingsutstyr, f.eks. for direkte injeksjon, for ekstraksjon eller utstyr for å utføre den nevnte ekvilibreringsteknikk av Janak et al., som derved koples til forkolonnen. Sådant prøvetakingsutstyr kan eksempelvis også være innbefattet i det apparat som er beskrevet i norsk patentnr. 115.503. En kombinasjon av ekstraksjon og termoinjeksjon er også mulig, og medfører bl.a. utelukkelse av feil p.g.a. kondensasjon av aromastoffer i sprøyter og annet utstyr som benyttes ved konvensjonell teknikk. Ved å sette velgerenheten i forbindelse med en kilde for inert gass, kan velger-

enheten og prøvetakingsutstyret frem til forkolonnen dessuten gjennomspyles av inert gass under kromatograferingen for rensing av systemet før neste analyse.

Et videre trekk ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen går ut på å lede inert gass gjennom kolonnene ved hjelp av selve oppvarmingen. Dette kan gjøres ved å kondensere inert gass foran det sted i forkolonnen hvor analysekomponentene kondenseres, sett i gass-strømmens retning.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen har gjort det mulig å føre den nødvendig prøvemengde mer konsentrert inn i gass-kromatografen og på vesentlig kortere tid enn det som er mulig ved vanlig teknikk. Dette har ført til at:

1. Hver komponent opptar mindre plass i kromatografens separasjonskolonne.
2. Det er mulig å benytte spesielle kolonner med større evne til å skille de forskjellige komponenter fra hverandre, slik som kapillarkolonner og SCOT-kolonner, Support Coated Open Tubular columns.
3. Hver komponent gir en smalere, høyere topp som er lettere å registrere.

Ved hjelp av forkolonnesystemet til utførelse av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen oppnås:

1. Injeksjon av større prøvemengder.
2. Rask og nøyaktig headspace-analyse fra alle pulver- og kornformige prøver, såvel som av gass- og væskeformige.
3. Så stor nøyaktighet og så reproduserbar injeksjon at såkalt intern standard kan utelates.
4. At Janaks ekvilibreringsteknikk kan benyttes med optimale kromatograferingsbetingelser.

Det forkolonnesystem som har gjort dette mulig, særlig for analyse av små mengder flyktige stoffer i inert gass, luftforurensninger og aroma over næringsstoffer, omfatter en forkolonne i form av et oppvarmbart oppsamlingsrør for analysesubstans, tilledninger inneholdende tilbakeslagsforhindrende innretning og ventiler for styring av gass-strømmer. Forkolonnesystemet karakteriseres ved at oppsamlingsrøret ved sine ender er forbundet med ventilene og tilledningene over anordninger som både tjener til å avgrense oppvarmingen og redusere termiske dimensjonsforandringer ved forbindelsesstedene, av hvilke en tilledning kan føre inert gass gjennom en restriktoranordning plasert så nær oppsamlingsrøret at

volumet mellom dette rør og trykkfallet er vesentlig mindre enn volumet av oppsamlingsrøret, og videre gjennom forkolonnen og mot gasskromatografens kolonne, og en annen tilledning kan føre inert gass og analysesubstans som ved hjelp av en av ventilene kan føres gjennom forkolonnen og ved hjelp av en annen av ventilene kan føres utenom gasskromatografens kolonne.

Termoinjektorrøret, dvs. oppsamlingsrøret som er egnet for utførelse av termoinjeksjon, som eventuelt kan erstatte en gasskromatografs injektor, oppvarmes i prinsippet på samme måte som enkelte tidligere kjente oppsamlingsrør når den anrikede substans i disse skal desorberes, nemlig ved elektrisk motstandsoppvarming, og temperaturstigningen i termoinjektorrøret kontrolleres som i og for seg kjent med et termoelement i et identisk rør som oppvarmes på samme måte. Imidlertid har det vist seg at den elektriske motstandsoppvarmingen var forbundet med praktiske vanskeligheter på grunn av termisk ekspansjon av de oppvarmede deler. Disse vanskeligheter er løst i henhold til oppfinnelsen ved at begge ender av termoinjektorrøret er utstyrt med en i forhold til termoinjektorrørveggen tykk hylse av elektrisk ledende materiale som er mekanisk og elektrisk forbundet med ventilene i hver ende. Termoinjektorrøret kan holdes nedkjølt på i og for seg kjent måte i en beholder med karbondioksydis eller flytende nitrogen, og kjølemidlet behøver ikke å fjernes under termoinjeksjonen. For å oppnå kvantitativ oppsamling av analysesubstansen, er termoinjektorrøret fylt med en vanlig brukt fylling for gasskromatografiske kolonner.

Ifølge oppfinnelsen kan tilledningen for analysesubstans og inert gass omfatte en velgerenhet for valgbar prøvetaking. Velgerenheten innbefatter en fastmontert plate med gjennomgående kanaler tilsluttet til- og bortførselsrør for gass og en motliggende, dreibar plate med gjennomgående kanaler. Et likeantall av kanalene i den dreibare plate er parvis koplet for ved dreining av platen til bestemte posisjoner å forbinde tilførselsrør med bortførselsrør og derved sette termoinjektorrørets tilledning i forbindelse med inert gass eller med inert gass og forskjellig prøvetakingsutstyr. Det kan bemerkes at denne velgerenhet også synes å kunne erstatte et antall av de ventiler som hittil er brukt i forkolonnesystemet i henhold til oppfinnelsen.

Som erstatning for tilgjengelige mekaniske tilbakeslagsventiler, som reagerer altfor langsomt til å være tjenlige ved termoinjeksjon, er det i henhold til oppfinnelsen anordnet en eller

flere restriktorer i tilledningen for inert gass foran gass-kromatografens kolonne. Denne restriktor utgjør en fast eller regulerbar motstand mot et strømmende medium. Restriktoren kan med fordel erstatte den mekaniske tilbakeslagsventil som benyttes i gasskromatografers injektorer, eller andre steder der det er av betydning å hindre tilbakeslag av et strømmende medium på en hurtig måte, men primært er den tenkt anvendt umiddelbart foran termo-injektorrøret, sett i gass-strømmens retning.

At restriktoren er anordnet umiddelbart foran termoinjektor-røret, innebærer at volumet i tilledningen mellom restriktoren og termoinjektorrøret er minst mulig. Det samme gjelder volumet i den mellomliggende ventil. Det har vist seg mulig å få summen av disse volum mindre enn 1% av termoinjektorrørets volum, noe som er av vesentlig betydning for resultatet. I denne forbindelse kan nevnes at ett av termoinjektorrørene er laget med et volum på o,7 ml, som også har vist seg tilstrekkelig for kapillarkolonner. Forøvrig er volumet avhengig av hvilken gasskromatografkolonne som benyttes.

I henhold til oppfinnelsen omfatter restriktoren en stiv tråd anbragt i tilledningen for inert gass, idet tilledningen er avkappet og enden omsluttet av en hylse med større indre diameter enn tilledningens ytre diameter. Hylsen kommuniserer med den kilde for inert gass som den avkappede tilledning normalt ville gått til.

Restriktoren er fortrinnsvis regulerbar. Reguleringen kan foregå automatisk f.eks. ved hjelp av en pneumatisk styreanordning eller ved å forandre temperaturen ved hjelp av en elektrisk motstand viklet om restriktoren. I foreliggende tilfelle er det imidlertid funnet at reguleringen mest hensiktsmessig kan foregå manuelt ved at tråden med en forlengelse rager utenfor tilledningens og hylsens ende gjennom en tetning.

Hele systemet må av hensyn til faren for kondensasjon av analysesubstansen holdes oppvarmet. Dette stiller store krav til ventilenes funksjon og tetninger ved de varierende og tildels høye temperaturene som vil herske i systemet. Ventilene er derfor fortrinnsvis spesialkonstruerte membranventiler for funksjon ved temperaturer på opptil +250°C.

I henhold til oppfinnelsen omfatter hver ventil et ventil-hus med en eller flere tilførselskanaler for gass og en utgangs-kanal som kan kommunisere med et antall av tilførselskanalene over

et ventilsete i ventilhuset. Videre omfatter den et første membran anbragt mot ventilsetet, et mellomstykke med aksial boring mot dette membran, et stempel som på sin ene side er utstyrt med en stempelstang innrettet til å gli i mellomstykkets boring og som er i anlegg mot det første membran. Videre er et annet membran anbragt mot stemplets annen side. I tillegg omfatter ventilen et toppstykke med aksial boring for å sette det annet membran i forbindelse med en kilde for inert gass under trykk. Trykket fra denne kilde brukes til styring av ventilen.

Hver ventils mellomstykke kan med fordel være utstyrt med en radial boring for detektering av eventuell gasslekkasje, og volumet av utgangskanalen kan hensiktsmessig være mindre enn 1 mikroliter.

Det beskrevne forkolonnesystem er bygget i relativt små, kompakte prototyper. Hver enhet festes til selve gasskromatografen slik at den utgjør en integrert del av kromatografen. Betjeningen er meget enkel.

Det kan nevnes at kromatografering etter foreliggende fremgangsmåte og ved hjelp av forkolonnesystemet i henhold til oppfinnelsen har ført til resultater som er kjente metoder overlegne. Som eksempel kan nevnes at en aromaanalyse av kaffe med konvensjonell teknikk i ett tilfelle ga 27 topper på kromatogrammet, mens den her beskrevne teknikk ga 97 topper.

Ved analyser med den følsomhet det her er tale om, er forurensninger et alvorlig problem. Ved foreliggende fremgangsmåte og apparatur kan problemet langt på vei unngås eller løses, enten ved termoinjeksjon alene eller ved hjelp av termoinjektorrøret i tilknytning til den spesielle restriktoren, ventilene og velgerenheten eller, i tilknytning til dette utstyr, ved hjelp av prøvetakingsutstyr av forskjellig art. Dersom systemet ved uhell skulle bli forurenset med ikke flyktige stoffer som brytes ned over et lengre tidsrom, kan systemet lett åpnes og gjennomspyles, mens selve termoinjektorrøret kan demonteres, renses og fylles på nytt med kolonnemateriale. I alle tilfelle er det lett å kontrollere om forkolonnesystemet er fritt for forurensninger ved å utføre blindprøver med ren gass.

Fremgangsmåten og forkolonnesystemet i henhold til oppfinnelsen er anvendelig bl.a. ved:

a) Headspace-analyser av nærings- og nytelsesmiddelaroma, også med sikte på korrelasjon til organoleptiske

analyser.

b) Injeksjon til koplet gasskromatograf - massespektrometer.

c) Kontroll av mikroorganismer og råstoffer eller produkter i teknisk, mikrobiologisk industri.

d) Aromagjennomgang og aromaforurensning i forbindelse med emballasje.

e) Luft- og vannforurensning.

f) Driftskontroll.

g) Spesielle kliniske analyser.

Forkolonnesystemet i henhold til oppfinnelsen og de deri innbefattede nye enheter skal nå beskrives med henvisninger til tegningene som angir utførelseseksempler av systemet og enhetene, og hvor:

figur 1 viser prinsippet for en utførelse av forkolonnesystemet,

figur 2 viser et termoinjektorrør med tilkoplingsinnretninger,

figur 3 viser en ventil som kan brukes i forkolonnesystemet,

figur 4 er et snitt gjennom en foretrukket velgerenhet,

figur 5 viser en restriktor som er anvendelig i forkolonnesystemet,

figur 6 anskueliggjør virkemåten av velgerenheten på figur 4 i en annen utførelse av forkolonnesystemet,

figur 7 viser i prinsipp nok en utførelse av forkolonnesystemet,

figur 8 viser et frontpanel på et sammenbygget forkolonnesystem, og hvor

figur 9 viser to kromatogrammer av hvilke det øverste representerer analyseteknikken i henhold til oppfinnelsen og det nederste kjent headspace-teknikk.

På figur 1 er 11 et termoinjektorrør som definert tidligere. Dette rør 11 vil bli beskrevet med henvisninger til figur 2. Termoinjektorrøret 11 er plasert i en beholder 12 som eventuelt er fylt med karbondioksydis eller flytende nitrogen, og står med sin ene ende i forbindelse med en gasskromatografkolonne 13 for termoinjeksjon av oppsamlet analysesubstans inn i gasskromatografen 14. Denne ende av termoinjektorrøret er også forbundet med en membranventil 15 som er innrettet til å kunne sette termoinjektorrøret 11 i forbindelse med friluft ved styring av membranventilen 15 ved hjelp av inert gass fra en gasskilde 16. På figuren går rør-

ledningen til gasskromatografen 14 gjennom membranventilen 15, men utenom dennes lukkefunksjon. Gasskromatografkolonnen 13 og membranventilen 15 kan like gjerne være forbundet med injektorrøret 11 ved hjelp av hver sin rørledning som det vil forstås ut fra beskrivelsen av systemets virkemåte.

Den annen ende av termoinjektorrøret 11 er forbundet med en annen kilde 17 for inert gass gjennom en restriktor 18 som er beskrevet med henvisning til figur 5. Dessuten er denne ende av termoinjektorrøret 11 forbundet med en annen membranventil 19 som styres ved hjelp av gass fra en gasskilde 20. Det vil forstås at kildene 16 og 20 kan være en og samme gasskilde, og at termoinjektorrøret 11 kan være forbundet med en separat rørledning til kilden 17. Membranventilen 19 er innrettet slik at den ved styring kan sette termoinjektorrøret 11 i forbindelse med en tilledning for inert gass og analysesubstans. Tilledningen kan også etter valg bare føre inert gass. Dette kan oppnås ved hjelp av en velgerenhet 110 som kan være av kjent type eller av den art som er beskrevet med henvisninger til figurene 4 og 6. Membranventilene er beskrevet med henvisninger til figur 3. I tilslutning til gasskromatografen 14 er antydet et kromatogram 111. Som vist stiplet, kan gasskilden 17 også stå i direkte forbindelse med gasskromatografens injektor 112 gjennom en restriktor 113 og erstatte den mekaniske tilbakeslagsventil som vanligvis anvendes i tilledningen for bæregass ved direkte injeksjon.

Under bruk av dette forkolonnesystemet ledes en første strøm av inert gass fra gasskilden 17, gjennom restriktoren 18 og termoinjektorrøret 11 til friluft, mens en annen strøm av inert gass ledes ved hjelp av velgerenheten 110 gjennom ikke vist prøvetakingsutstyr for medrivning av analysesubstans som så føres gjennom membranventilen 19 og injektorrøret 11 til friluft for oppsamling av analysesubstans i injektorrøret 11. Deretter stenges den annen strøm av inert gass ved hjelp av membranventilen 19 og gasskilden 20, mens kommunikasjonen til friluft gjennom membranventilen 15 også stenges ved hjelp av denne ventil 15 og gasskilden 16. Derved settes termoinjektorrøret 11 bare i kommunikasjon med gasskromatografkolonnen 13, og gass fra kilden 17 vil ledes gjennom termoinjektorrøret 11 og kolonnen 13. Deretter oppvarmes termoinjektorrøret 11 i løpet av mindre enn ett sekund til fordampningstemperatur for analysesubstansen, det vil i de fleste tilfelle si 150-200°C, hvorved termoinjeksjon oppnås.

På figur 2 er injektorrøret vist i forstørret målestokk med henvisningstall 21. Av plasshensyn er den midtre del av røret 21 borttatt. Røret 21 kan være fylt med kolonnemateriale, som i og for seg kjent. I begge ender av røret 21 er vist koplingsutstyr til ventilene 15 og 19 på figur 1, her benevnt 24 og 26. For å unngå lekkasjonsproblemer i forbindelse med termoekspansjon under oppvarmingen av røret 21, er det i hver ende av dette anbragt en forholdsmessig tykk hylse 22 av et godt elektrisk ledende materiale, slik at den elektriske motstand i endene, og dermed oppvarmingen på disse steder, blir liten. Hylsen 22 er sølvloddet eller sveiset til røret 21 og 23. Videre er det i hver ende på kjent vis anordnet en tetningsring 24 mellom hylsen 22 og stussen på ventilen 26, mens en tetningsmutter 25 forbinder hver rørende med sin ventilstuss. Rørkoplingene gir også den nødvendige elektriske kontakt. Injektorrøret 21 oppvarmes ved elektrisk motstandsoppvarming gjennom tilkoplinger 27. I hver ende av røret 21 er det lagt en propp med hull eller klaring mot rørets 21 innervegg for gasspassasje i den hensikt å fylle opp dødvolum. Proppen er ikke vist på figuren.

På figur 3 er vist en membranventil av en type som kan brukes i forkolonnesystemet vist i figur 1 og som der er betegnet 15 og 19. Membranventilen, som er vist demontert, omfatter et ventilhus 31 med gjennomgående, aksial boring 32 og en radial boring 33 som kommuniserer med boringen 32. Boringen 33 kan eventuelt utelates eller stenges i visse anvendelser. Dessuten er det en dels radial, dels aksial boring 34 som munner ut ved et ventilsete 35 der også boringen 32 munner ut. Over ventilsetet 35 ligger et første membran 36 an mot ventilsetet 35 ved hjelp av en første klemring 37. Et mellomstykke 38 er utstyrt med en boring 39 og et stempelrom 310 hvori det sitter et stempel 311 med stempelstang 312 anordnet på stemplets 311 ene side og innrettet til å kunne gli i boringen 39. Mot stemplets 311 annen side er anbragt et annet membran 313 ved hjelp av en annen klemring 314. Et toppstykke 315 med aksial boring 316 er holdt på plass ved hjelp av en O-ring 317. Ventilen er koplet til rørledninger 318, 319, 320 og 321. Som sikkerhetsforanstaltning er det anordnet en boring 322 for detektering av eventuell gasslekkasje.

Membranventilene er laget for å tåle en temperatur på ca. 250°C og har et indre volum på ca. 1 mikroliter i boringene 32 og 33.

Slik ventilen 19 er koplet på figur 1 står rørledningen 321 i forbindelse med styregass, ledningen 320 med velgerenheten 110 og ledningen 318 med inert gass gjennom restriktoren 18, mens ledningen 319 er forbundet med den ene ende av termoinjektorrøret 11. Slik ventilen 15 er koplet på figur 1 står rørledningen 321 i forbindelse med styregass, ledningen 320 med friluft og ledningen 318 med gasskromatografen 14, mens ledningen 319 er forbundet med den annen ende av injektorrøret 11. Styregassen vil påvirke stemplet 311 som med sin stempelstang 312 vil påvirke membranet 36 og derved stenge forbindelsen mellom boringene 32 og 34. Uten påvirkning av styregass, vil forbindelsen åpnes.

På figur 4 er vist en velgerenhet som kan benyttes i forkolonnesystemet i henhold til oppfinnelsen og som på figur 1 er betegnet med 110. Det skal dog presiseres at velgerenheten 110 på figur 1 kan bestå av en hvilken som helst hensiktsmessig innretning, eller også omfatte enkle rørledninger som manuelt tilkoples forskjellige prøvetakingssteder. Velgerenheten i henhold til oppfinnelsen synes imidlertid å kunne foretrekkes, og vil av den grunn detaljbeskrives med henvisning til figurene 4 og 6.

På figur 4 er vist en fastmontert skive eller plate 41 med et antall, her i dette snitt 11, gjennomføringer for tilførselsrør 42 som med sine ene ender går til forskjellige kilder og med sine andre ender er omringet av tetningsringer 43, f.eks. av teflon. Mot disse ender ligger en plan flate av en annen skive 44 som er dreibart festet i forhold til skiven 41 ved hjelp av en skrue 45. En skruefjær 46 tjener som stramningsanordning og skiven 44 dreies ved hjelp av et ratt 47. Den dreibare skiven 44 er utstyrt med et antall, her i dette snitt 6, gjennomføringer for koplingsrør 48 som forbinder to og to av gjennomføringene i skiven 44. Dessuten er det anordnet en enkel gjennomføring 49 i skiven 44, samt en lagerforing 410 mellom platene 41 og 44. Den innbyrdes avstand og det innbyrdes antall, samt geometrisk plasering av gjennomføringene i begge platene 41 og 44, er slik at et antall av tilførselsrørene 42 kan settes i kommunikasjon med hverandre ved dreining av skiven 44. Dette vil bli forklart nedenfor med henvisninger til figur 6.

På figur 5 er vist restriktoren som på figur 1 er betegnet med 18 og 113. Restriktoren omfatter et reguleringsrør eller en hylse 51 med tilkoplingsinnretning 52, swagelok fitting, i sin ene ende. Radialt gjennom reguleringsrøret 51 er det boret en passasje 53 som er forbundet med bæregasskilden ved hjelp av en annen til-

koplingsinnretning 54 av samme type som 52. På reguleringsrørets 51 annen ende er skrudd et styrestykke 55 med mutterhode 57 innbefattende en gummipakning 56. I reguleringsrøret 51 er det plasert et kanylerør 58 som med sin ene ende er tilsluttet den rørledning som er forbundet med gasskromatografen, mens det gjennom den annen ende er ført en innslipt metalltråd 59. Metalltråden 59 strekker seg med sin ene ende inn i kanylerøret 58 og med sin annen ende gjennom gummipakningen 56 og styrestykket 55 hvor den i en fortykkelse 510 er ført gjennom en endetetning i mutterhodet 57 og ender i en forlengelse eller manøvreringstråd 511. I prinsipp representerer kanylerøret 58 selve gasstilledningen.

Bæregass kommer inn gjennom boringen 53 og går forbi tråden 59 i kanylerøret 58 og ut gjennom tilkoplingsinnretningen 52. Passasjen mellom kanylerøret 58 og den innslipte tråd 59 er så trang at et overtrykk på f.eks. 4 kg/cm^2 presser gjennom en passende mengde bæregass for den kolonne som benyttes i gasskromatografen. Med dette oppnås nettopp det trykkfall som trenges for å forhindre tilbakeslag. Gasshastigheten gjennom restriktoren kan varieres ved å skyve den innslipte tråd 59 ut eller inn i kanylerøret 58. En passende lengde på restriktoren er 200-250 mm.

På figur 6 er velgerenheten i henhold til figur 4 vist i overdreven målestokk i forhold til det øvrige av et forkolonnesystem for oversiktens skyld, og betegnet med 61. De tidligere omtalte gjennomføringer med tilledningsrør 42 på figur 4 er her betegnet 1-27. Den dreibare skiven er utelatt for illustrasjonens skyld, men dens koplingsrør 48 på figur 4 er antydet som doble bøyler og betegnet med A, B og C. I tillegg har den dreibare skive et koplingsrør D, et enkelt koplingsrør E som tilsvarer 49 på figur 4 og et annet enkelt koplingsrør F. Som det forstås er snittet på figur 4 tatt i retningen 1 til 27 på figur 6.

Forkolonnesystemet forøvrig omfatter en kilde 62 for inert gass, to restriktorer 63 og 64, to membranventiler 65 og 66, et termoinjektorrør 67, en gasskromatografs injektor og kolonne 68 og tre prøvetakingssteder i form av utstyr for direkte injeksjon 69, for ekstraksjon 610 og for Janaks ekvilibreringsteknikk 611. Den del av forkolonnesystemet som ligger under velgerenheten 61 er vist stiplet. Det skal bemerkes at rørledningen fra restriktoren 64 og den til kolonnen 68 i stedet for å være direkte tilkoplet termoinjektorrøret 67, like gjerne kan gå via ventilene 65 og 66 slik som på figur 1.

Ved hjelp av velgerenheten 61 koples de forskjellige innretninger for prøvetaking til termoinjektorrøret som her er betegnet med 67, sekundært kopler den også inn de forskjellige elektriske funksjoner for utførelse av termoinjeksjon idet velgerenheten er utstyrt med nødvendige elektriske kontakter. Det elektriske utstyr er av kjent art og vil derfor ikke bli beskrevet i denne forbindelse. Tallene I-VI viser aktuelle posisjoner som rekken med koplingsrør kan stilles i ved dreining av den dreibare skiven.

Alle de tilledninger i den fastmonterte skiven som ikke tilsluttes koplingsrør i den dreibare skiven ved dreining av denne, vil være stengt av den dreibare skiven. Virkemåten til velgerenheten 61 kan best forklares ved å beskrive systemets funksjon i de forskjellige stillinger I-VI som den dreibare skiven kan settes i.

STILLING I. TERMOINJEKTORRØR KOPLET TIL DIREKTE INJEKTOR.

Ren gass går fra kilden 62 gjennom restriktoren 64 til termoinjektorrøret 67 og dessuten gjennom restriktoren 63 til tilledningen 12 og derfra til 11 og 13, dessuten også til 18, 17 og 19, men kommer ikke videre herfra. Avhengig av om velgerenheten 61 står i venstre eller høyre stilling I, går så gassen gjennom koplingen C fra 11 til 8, henholdsvis fra 13 til 10. I begge stillinger går den via 9 videre til direkte injektor 69. Her tar den med seg eventuell injisert prøve og fører denne gjennom ventilen 65 til termoinjektorrøret 67. Styregass for membranventilene 65 og 66 går via tilledning 1 til friluft og er stengt i tilledningen 6, 5 og 7. Begge membranventilene er derfor åpne.

STILLING II. TERMOINJEKTORRØR KOPLET TIL EKSTRAKSJONSENHET.

Gass fra kilden 62 går gjennom restriktoren 64 til termoinjektorrøret 67 og dessuten gjennom restriktoren 63 til tilledningene 18, 17 og 19, dessuten også til 12, 11 og 13, men kommer ikke videre herfra. Fra 17 går gassen via koplingen C til 16 og derfra til ekstraksjonsenheten 610 hvor den tar med seg analysesubstans og fortsetter til 15. Herfra går den via koplingen B til 14 og videre til ventilen 65 og til termoinjektorrøret 67. Tilledningene 22, 23 og 26 er stengt.
Styregass for membranventilene 65 og 66 går via tilledning 1 til friluft og er stengt i 5, 6 og 7. Begge membranventilene er derfor åpne.

STILLING III. ANRIKNING I JANAK-RØR.

Gass fra kilden 62 går via restriktoren 64 til termo-injektorrøret 67 og dessuten gjennom restriktoren 63 til tilledningene 18, 17 og 19, dessuten også til 12, 11 og 13, men kommer ikke videre derfra. Fra 18 går gassen via koplingen C til 23 mens 17 og 19 er stengte. Fra 23 går gassen gjennom ekstraksjonsenheten 610 hvor den tar med seg analysesubstans til 26. Derfra går den via kopling A til 27 og videre til et innkoplet Janak-rør 611. Fra røret 611 går gassen til 24 og via kopling B til 25 og friluft. Janak-kolonne og ekstraksjonsenhet er koplet til systemet med hurtigkoplingen 612.
Styregass går slik som i stillingene I og II. Membranventilene er derfor begge åpne.

STILLING IV. TERMOINJEKTORRØR KOPLET TIL JANAK-RØR.

Gass fra kilden 62 går via restriktoren 64 til termo-injektorrøret 67 og dessuten gjennom restriktoren 63 til tilledningene 18, 17 og 19, dessuten også til 12, 11 og 13, men kommer ikke videre derfra. Fra 19 går gassen via kopling C til 20 og videre til Janak-røret 611. Samtidig med at velgerenheten settes i denne stilling IV settes også ikke viste elektriske kontakter i kopling med hverandre slik at røret 611 oppvarmes til en på forhånd innstilt temperatur. Fra Janak-røret 611 går gassen og analysesubstansen til 21 og derfra via kopling B til 22 og til ventilen 65. Videre går den gjennom termoinjektorrøret 67 og til friluft gjennom ventilen 66 slik som i stillingene I-III idet styregassen går på samme måte og begge ventilene 65, 66 er åpne.

STILLINGENE V. STENGNING AV MEMBRANVENTILENE.

Gass fra kilden 62 går via restriktoren 64 til termo-injektorrøret 67 og dessuten gjennom restriktoren 63 til tilledningene 12, 11 og 13, samt 18, 17 og 19, men kommer ikke videre fra disse seks tilledninger. Derimot kommer gassen til 6, 5 og 7, og videre til 2, henholdsvis 4, ved hjelp av koplingen A avhengig av om velgerenheten 61 står i venstre eller høyre stilling V. Fra 2 eller 4 går gassen til 3 videre til membranventilene 65 og 66. Derved stenges ventilene 65 og 66. Tilledning 1 er lukket.

STILLING VI. TERMOINJEKSJON.

Velgerenheten 61 er klar for termoinjeksjon i stilling I, II eller IV.

Hvis velgerenheten på forhånd står i en av stillingene I og direkte injisert analysesubstans er blitt oppsamlet i termoinjektorrøret 67, vris velgerenheten i en av retningene mot VI. Ved passering av stilling V, stenges som tidligere beskrevet membranventilene 65 og 66. I denne stilling bør velgerenheten 61 stå i 2-3 min. for at gasslikevekt skal innstilles i termoinjektorrøret 67 og den første del av gasskromatografkolonnen 68. Deretter vris til stilling VI, og ikke viste elektriske brytere slutter termoinjektorrøret 67 til spenning slik at dette varmes opp til en forhåndsbestemt temperatur i løpet av ca. o,5 sekund hvorved termoinjeksjon foretas.

Styregass fra kilden 62 vil i stilling VI være koplet til ventilene 65 og 66 gjennom tilledningene 6 og 3 over kopling A. For i denne stilling å fjerne forurensninger fra systemet, åpnes samtidig for gass via restriktoren 63 til tilledning 12 og videre til 9 via kopling C. Fra 9 går gassen til den direkte injektor 69 og derfra til ventilen 65. Siden ventilen 65 er stengt, passerer gassen på baksiden av membranet og går ut gjennom den andre tilførselsledningen til tilledningen 22 hvorfra koplingen D fører gassen til 21. Hvis Janak-røret 611 er innsatt, går gassen gjennom dette i motsatt retning av hva den gjør i stillingene III og IV. Videre går gassen til tilledning 27 og gjennom E til friluft. Hvis røret 611 ikke er innsatt, går gassen til friluft umiddelbart etter å ha passert kopling D. Ekstraksjonskolben 610 koples til friluft gjennom tilledning 15 og kopling F for utligning av eventuelt overtrykk. Således fjernes forurensninger i de kanaler som gjennomspyles med ren gass mens kromatografering pågår.

Hvis velgerenheten 61 på forhånd står i stilling III, settes den deretter i stilling IV.

Hvis velgerenheten 61 på forhånd står i stillingene II eller IV, det vil si hvis ekstraksjon skal foregå før termoinjeksjon, henholdsvis hvis Janaks ekvilibreringsteknikk skal benyttes, vris velgerenheten 61 mot stilling VI i en av retningene fra II eller IV. Den direkte injektor 69 er da ikke blitt tilført analysesubstans. Ved passering av en av stillingene I, vil noe ren gass føres inn i ventil 65 og termoinjektorrøret 67 via den direkte injektor 69. Videre vris til stillingene V og VI slik som beskrevet ovenfor angående stilling VI.

På figur 7 er 71 et nedkjølt termoinjektorrør i henhold til oppfinnelsen, mens 72 betegner en annen del av forkolonnen beregnet

på å kondensere bæregass fra en kilde 73 gjennom en restriktor 74. En velgerenhet 75 er anordnet foran termoinjektorrøret 71 over en membranventil 76 som blir forsynt med styregass fra en kilde 77. Termoinjektorrøret 71 er koplet til en gasskromatografkolonne 78 over en membranventil 79 som forsynes med styregass fra en kilde 710.

Etter anrikning av analysesubstans i det nedkjølte termoinjektorrør 71 og utfrysing av bæregass i forkolonnedelen 72, sluttes bryteren 711 og 71 og 72 koples til spenningskilden 712 for oppvarming. Termoinjeksjon foregår som tidligere beskrevet, men eventuelle analyserester i termoinjektorrøret 71 føres i dette systemet inn i kolonnen 78 ved hjelp av den bråoppvarmede gassen i forkolonnedelen 72.

På figur 8 er vist frontpanelet av et forkolonnesystem i henhold til oppfinnelsen, som er bygget og kjørt uten den halvautomatiske velgerenheten vist i figurene 4 og 6. I stedet for en slik velgerenhet er det brukt to såkalte mecmanventiler for styring av membranventilene og valg av analysesubstans fra en direkte injektor eller en ekstraksjonskolbe. De ytre mål på denne enhet er 400 mm lengde og 100 mm bredde og dybde.

Pilene 81 angir tilkoplinger for gass. 82 er hull for direkte injektor, 83 er reguleringsknott for en mecmanventil brukt til styring av gass-strømmer til membranventilene. 84 er en annen reguleringsknott for en mecmanventil brukt som velgerventil. 85 er bryter for strøm til termoinjektorrør. Den venstre del av frontpanelet står foran bl.a. en ekstraksjonsenhet og holdes varm ved hjelp av en oppvarmingsanordning angitt ved 86. En varsellampe 87 er anordnet for overvåking av oppvarmingsanordningen 86, mens en bryter 88 er koplet inn i en elektrisk krets for oppvarmingsanordningen 86. En annen varsellampe 89 er anordnet for overvåking av termoinjektorrørets oppvarming. De fem rutene angir temperaturavlesningsskalaer for ekstraksjonsenheten, for hver av membranventilene, for den direkte injektor og for termoinjektorrøret.

Enheten bør fortrinnsvis monteres i nær tilknytning til en gasskromatograf slik at den utgjør en integrert del av gasskromatografen.

Figur 9 viser to kromatogrammer som er laget for å vise forskjellen i analysefølsomhet når fremgangsmåten og forkolonnesystemet i henhold til oppfinnelsen benyttes, kromatogram A, og når

vanlig headspace-analyseteknikk brukes, kromatogram B. Kromatogrammene er tatt med samme gasskromatograf og ved samme forsterkning i denne fra en headspace over en prøveblanding inneholdende 10 ppm av hver av stoffene aceton, etanol, metylisobutylketon, n-propanol, t-butanol, isobutanol, n-butanol, sekundær butanol, n-pentanol, isopentanol og t-pentanol i destillert vann. Kromatograferingsbetingelsene var:

Kolonne: 7 m 1/8" kopperrør med indre diameter 1,5 mm og fylt med 3% Carbowax 1540 på syrevasket, silanert Chromosorb W.

Bæregass: 11,8 ml N_2/min.

Temperatur: Programmert 70-130°C, 2°C/min. fra injeksjon, deretter konstant ved 130°C.

Forsterkning: I øvre del av kromatografens arbeidsområde. Forsterkningen kan maksimalt økes 10 ganger.

Toppene 1-11 på kromatogrammene viser den langt større analyseføIsomhet som oppnås ved oppfinnelsen. Videre viser den at det oppnås bedre separasjon med teknikken i henhold til oppfinnelsen, se toppene 5 og 6 som er separert i A men ikke i P, på tross av de langt større mengder som er injisert. Videre sees i det øverste kromatogram en rekke mindre topper a, b, c, d, e, f, g, h og i som stammer fra forurensninger i de benyttede kjemikalier og, for topp d's vedkommende, fra det destillerte vann som kjemikaliene er fortynnet med.

Toppene i kromatogram A er avkappet. Ved vanlige headspace-analyser brukes høyere forsterkning, men ved denne forsterkning ville toppene i kromatogram A ha kommet enda lengre utenfor papiret. Det ville derved også blitt vanskelig å se at kromatogrammene er tatt opp fra samme prøve.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for innføring av analysesubstans i en gasskromatografs kolonne fra en forkolonne i hvilken substansen anbringes for eksempel ved anrikning eller injeksjon og underkastes fordampning for innføring ved hjelp av inert gass under forhindring av tilbakeslag av inert gass og fordampet substans, hvoretter kromatografering foretas, k a r a k t e r i s e r t v e d at forkolonnen etter anbringelsen av analysesubstansen oppvarmes så hurtig at substans injiseres i gasskromatografens

kolonne ved hjelp av det ved oppvarmingen etablerte damptrykk og tilbakeslag forhindres ved umiddelbart foran forkolonnen å forårsake et tilstrekkelig stort trykkfall i en strøm av inert gass som anvendes til innføring av eventuelle rester av analysesubstans etter hvert som det ved oppvarmingen etablerte damptrykk synker.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at strømmen av inert gass er en første strøm som ledes gjennom forkolonnen før, under og etter oppvarmingen, mens en annen strøm som fører analysesubstans under anrikningen, ledes inn i den første strøm foran forkolonnen og begge strømmer under anrikningen gis adgang til friluft etter forkolonnen, hvoretter den annen strøm stoppes, adgangen til friluft stenges, og den første strøm anvendes som bæregass for gasskromatografens kolonne.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den annen strøm ledes fra en velgerenhet som er innrettet til etter valg å sette forkolonnen i forbindelse med ett av flere forskjellige prøvetakingsutstyr og/eller en kilde for inert gass.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at strømmen av inert gass består av damp fra et inert materiale som på forhånd er kondensert foran forkolonnen og som bringes til fordamping under oppvarmingen av forkolonnen.

5. Forkolonnesystem for utførelse av fremgangsmåten i henhold til ett eller flere av kravene 1 til 4, særlig til analyse av små mengder flyktige stoffer i inert gass, luftforurensninger og aroma over næringsstoffer, innbefattende en forkolonne i form av et oppvarmbart oppsamlingsrør for analysesubstans, tilledninger innbefattende tilbakeslagsforhindrende innretning og ventiler for styring av gass-strømmer, k a r a k t e r i s e r t v e d at oppsamlingsrøret (11) ved sine ender er forbundet med ventilene (15 og 19) og tilledningene over anordninger som både tjener til å avgrense oppvarmingen og redusere termiske dimensjonsforandringer ved forbindelsesstedene, av hvilke en tilledning kan føre inert gass gjennom en restriktoranordning (18, 113) plasert så nær oppsamlingsrøret (11) at volumet mellom dette rør (11) og trykkfallet er vesentlig mindre enn volumet av oppsamlingsrøret (11), og videre gjennom forkolonnen og mot gasskromatografens kolonne (13), og en annen tilledning kan føre

inert gass og analysesubstans som ved hjelp av en av ventilene (19) kan føres gjennom forkolonnen og ved hjelp av en annen av ventilene (15) kan føres utenom gasskromatografens kolonne (13).

6. Forkolonnesystem som angitt i krav 5, omfattende elektrisk utstyr for motstandsoppvarming av oppsamlingsrøret, k a r a k t e r i s e r t v e d at oppsamlingsrørets (21) ender er utstyrt med en i forhold til oppsamlingsrørveggen tykk hylse (22) av elektrisk ledende materiale som innbefatter elektriske tilkoblinger til oppsamlingsrøret.

7. Forkolonnesystem som angitt i krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at restriktoren omfatter en stiv tråd (59) som er anbragt i tilledningen (58) for inert gass, hvilken tilledning (58) er avkappet og dens ende omsluttet av en hylse (51) med større indre diameter enn tilledningens (58) ytre diameter, og at hylsen (51) kommuniserer med tilledningen (58) for inert gass, idet restriktoren er innrettet eller plasert slik at den kan holdes oppvarmet.

8. Forkolonnesystem som angitt i krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at tråden (59) rager utenfor tilledningens (58) og hylsens (51) ende gjennom en tetning (56), for regulering av gasshastigheten gjennom restriktoren.

9. Forkolonnesystem som angitt i krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d én eller flere ventiler omfattende et ventilhus (31) med en utgangskanal (33, 32) som har et volum mindre enn 1 mikroliter og som kan kommunisere med et antall tilførselskanaler (320) over et ventilsete (35) i ventilhuset (31), et elastisk, varmebestandig membran (36) anbragt mot ventilsetet (35) og et stempel (311) for påvirkning av membranet (36), og derved styring av den omfattende ventil.

10. Forkolonnesystem som angitt i krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at ventilen omfatter et mellomstykke (38) som er utstyrt med en føring (39) for stemplet (311) og eventuelt en radial boring (322) for detektering av gasslekkasje gjennom membranet (36).

11. Forkolonnesystem som angitt i krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at den annen tilledning omfatter en velgerenhet (110) innbefattende en fastmontert plate (41) med gjennomgående kanaler tilsluttet til- og bortførselsrør (42) for gass, og en motliggende, dreibar plate (44) med gjennomgående kanaler hvorav et like antall er parvis koplet (48) for ved dreining

til bestemte posisjoner å forbinde tilførselsrør med bortførselsrør, og derved sette oppsamlingsrørets annen tilledning i forbindelse med inert gass eller med inert gass og forskjellig prøvetakingsutstyr.

12. Forkolonnesystem som angitt i krav 6, 7 og 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at volumet i tilledningen mellom oppsamlingsrøret (11) og restriktoren (18), inklusive volumet i den mellomliggende ventil (19), er mindre enn 1% av oppsamlingsrørets (11) volum.

Anførte publikasjoner: -

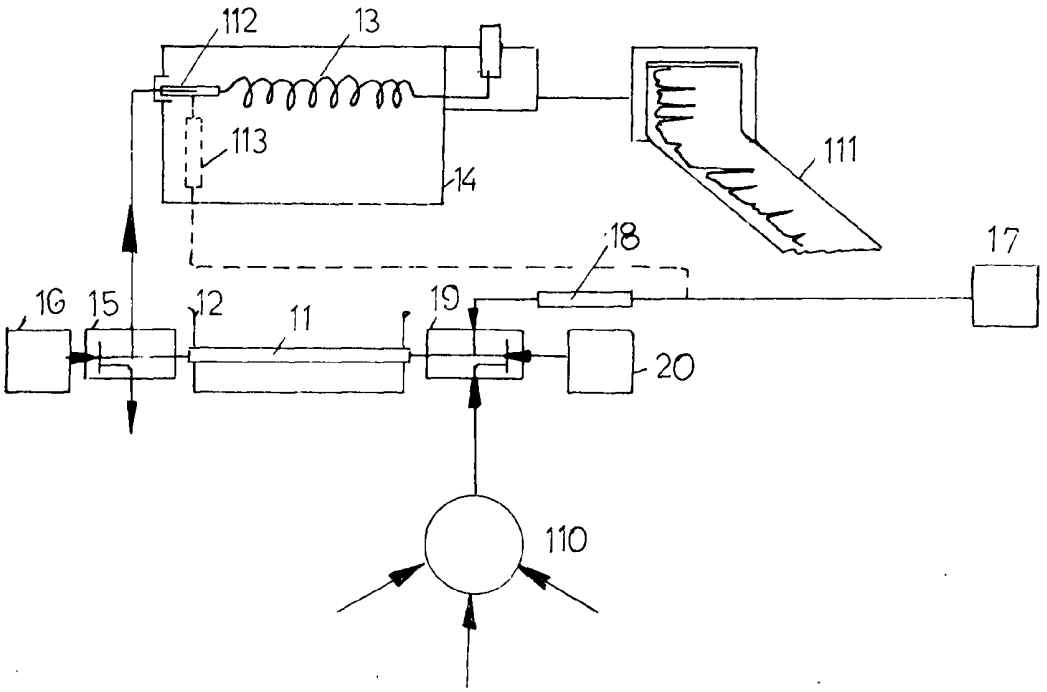

112
13
113
14
111
18
17
16
15
12
11
19
20
110

FIG. 1

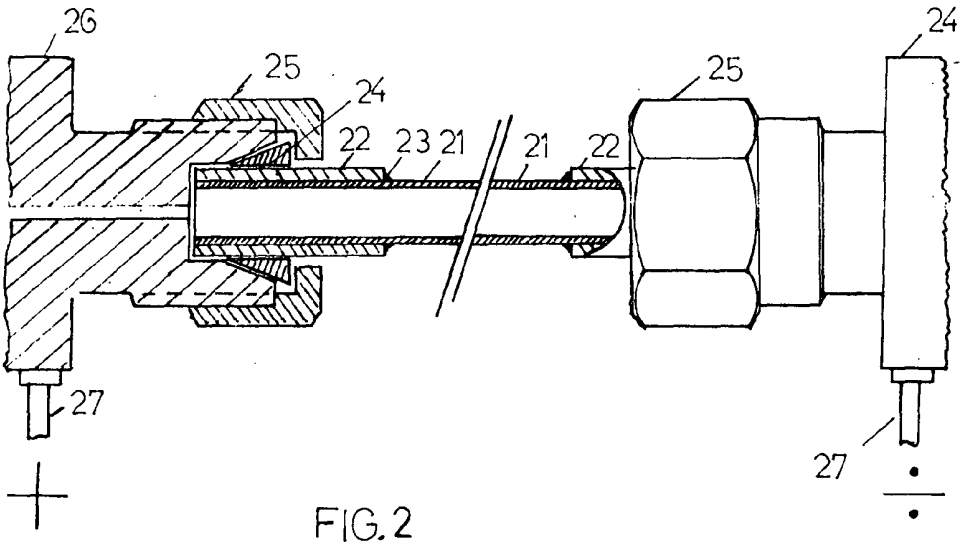

26
25
24
22
23
21
21
22
25
24
27
27

FIG. 2

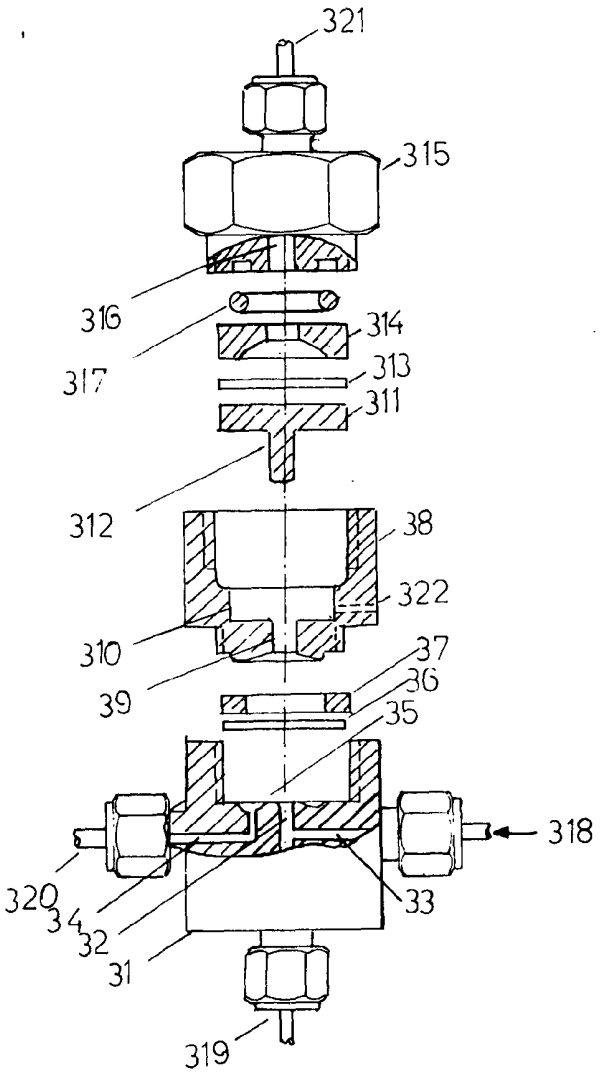

321
315
316
317
314
313
311
312
38
322
310
39
37
36
35
318
320
34
32
31
33
319

FIG. 3

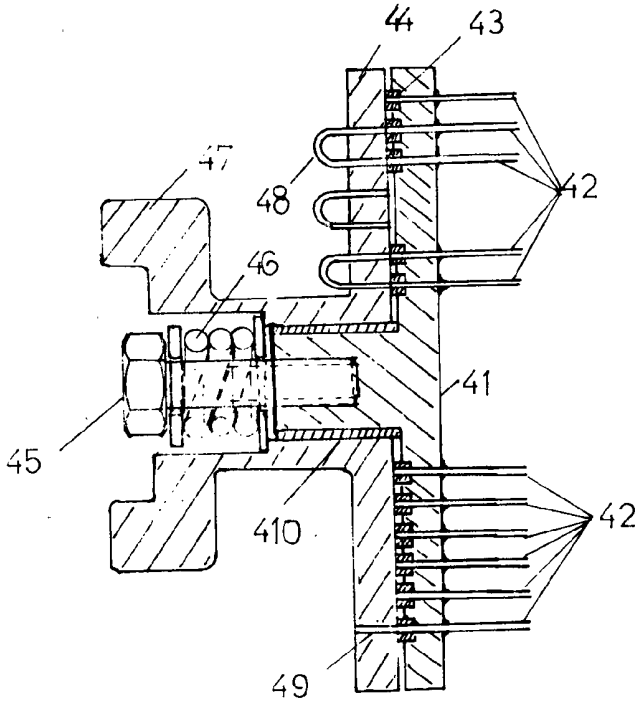


FIG. 4

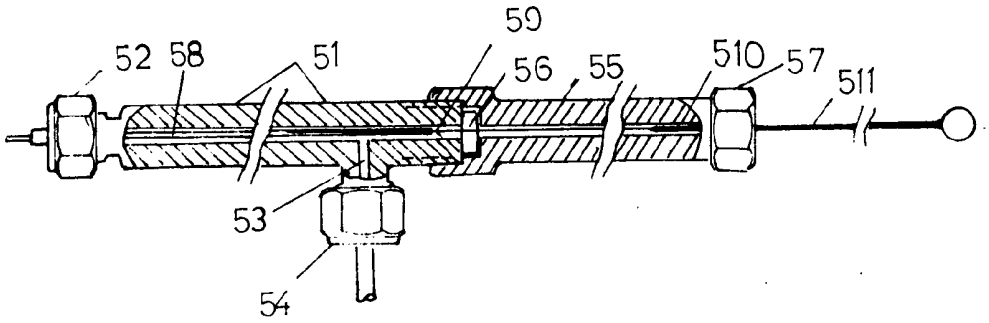
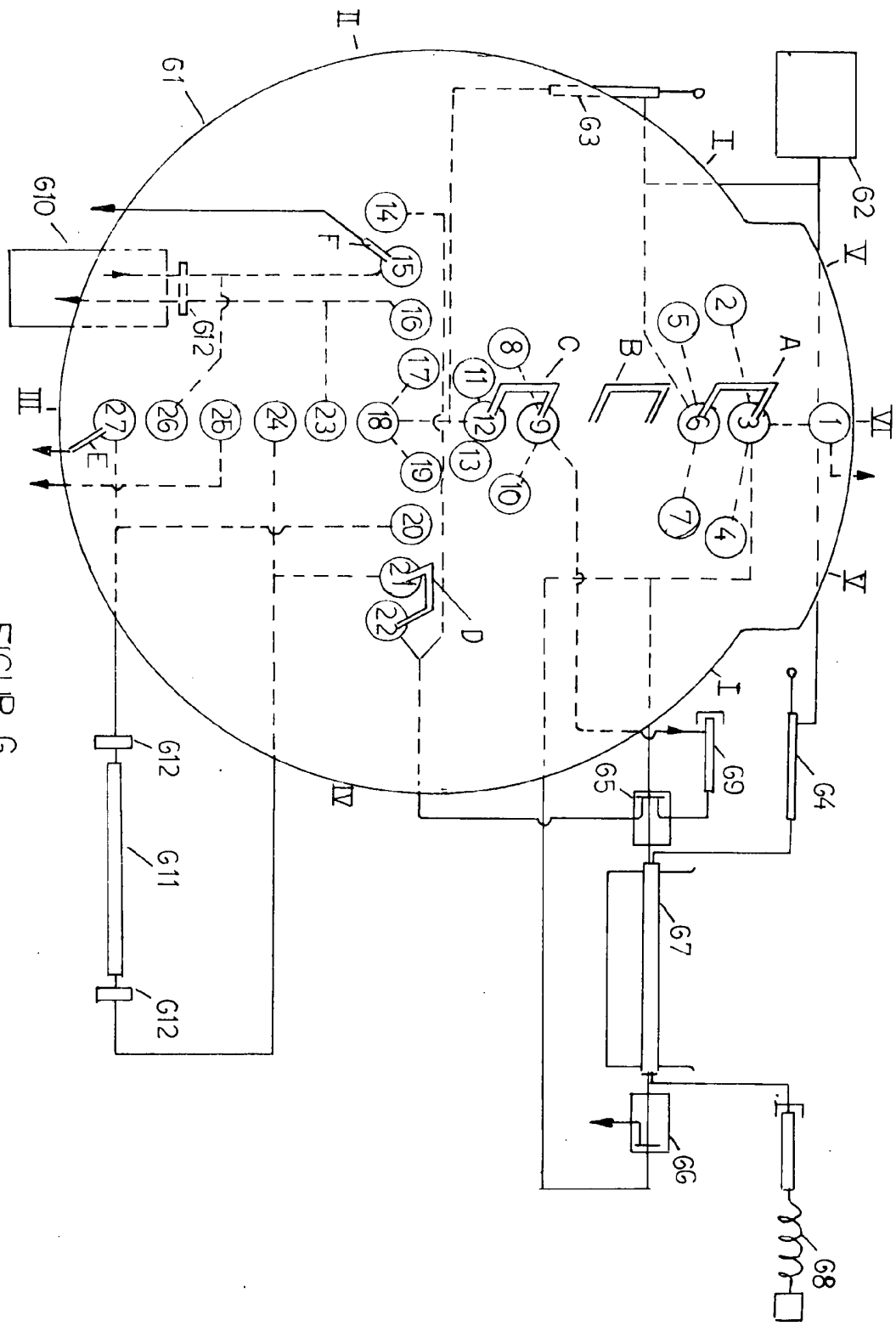


FIG. 5



FIGUR 6

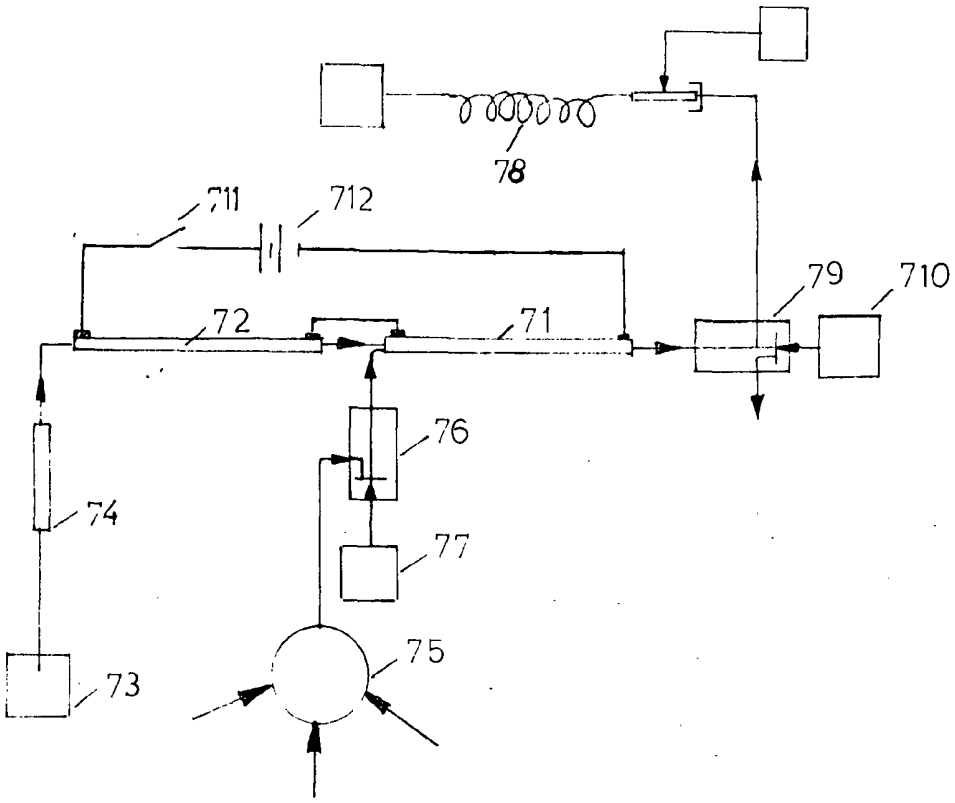


FIG. 7

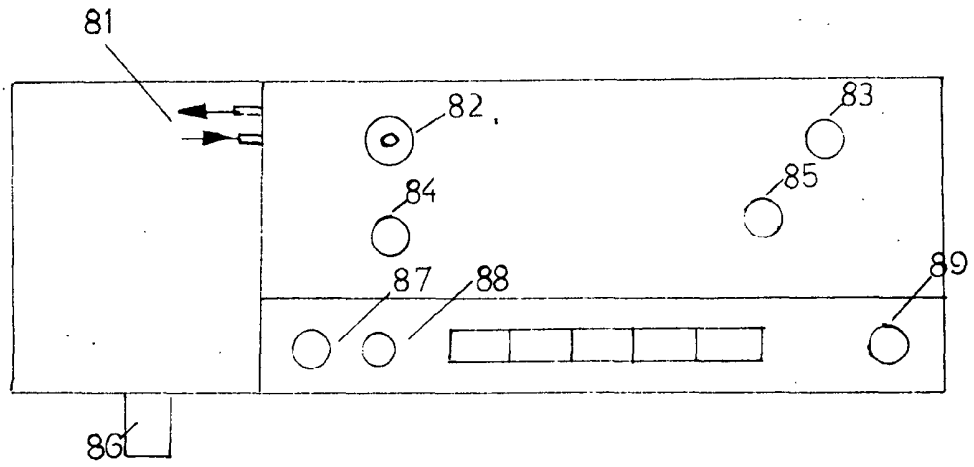


FIG.8

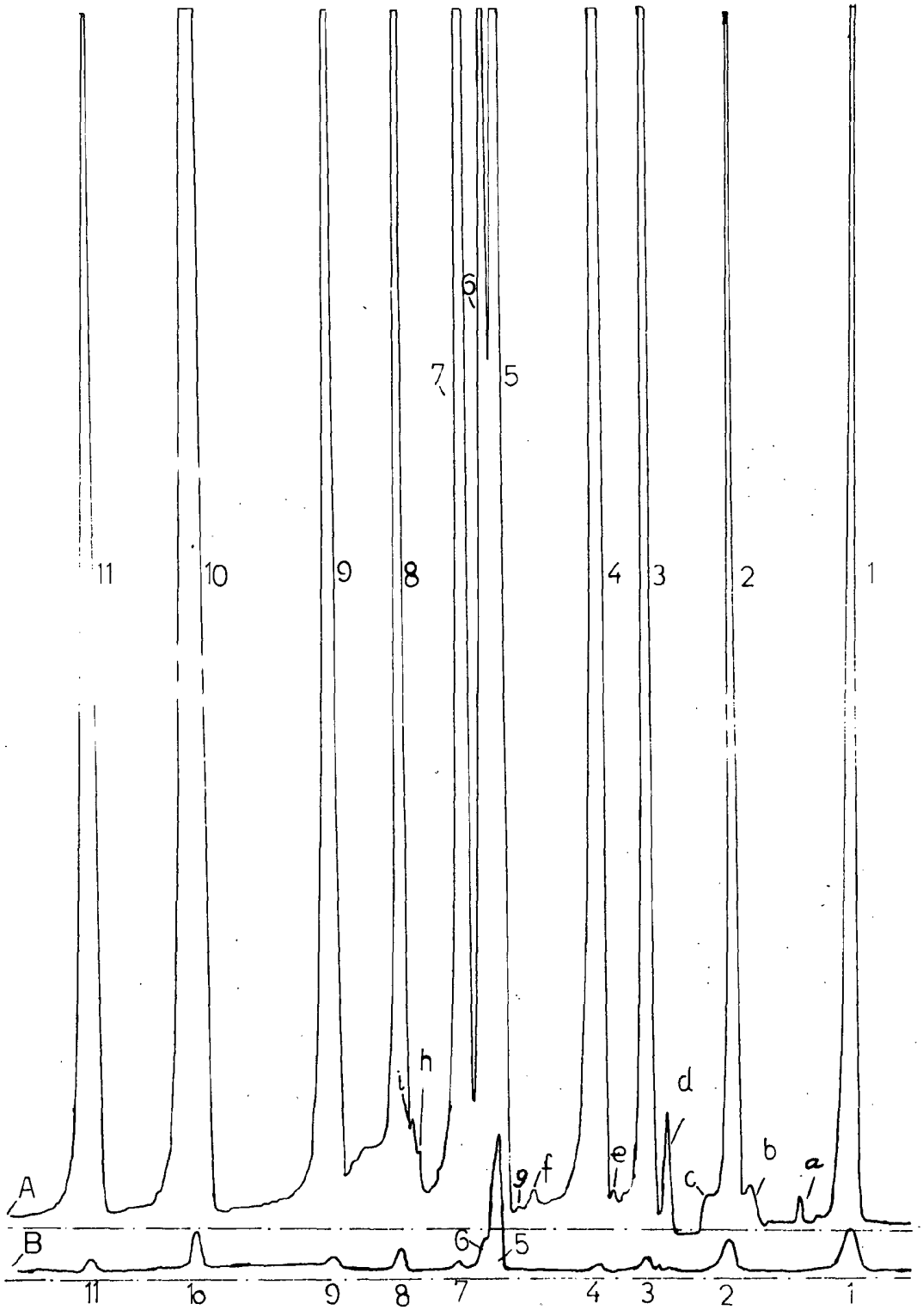


FIG 9