



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103108682 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 15

(21) 申请号 201180032467. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 04. 26

B01B 1/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G01N 1/28 (2006. 01)

102010018830. 1 2010. 04. 29 DE

H01J 49/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/056593 2011. 04. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02011/134968 DE 2011. 11. 03

(71) 申请人 拜耳知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

申请人 克洛纳测量技术有限公司

(72) 发明人 J. 米勒 W. 凯珀斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 陈浩然 杨国治

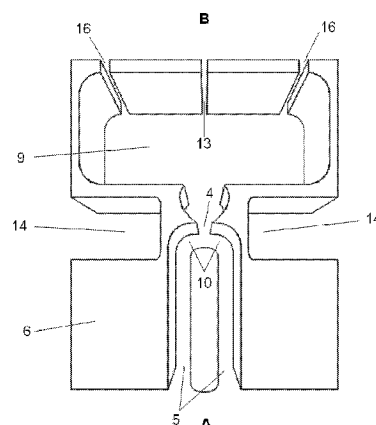
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

液体蒸发器

(57) 摘要

用于蒸发液体 (3) 的至少一部分的方法和装置,其特征在于,液体通过通道 (5) 被引导经过开口 (4),其中,开口 (4) 通向蒸汽室 (9),其被保持到高于液体 (3) 的蒸发温度的温度上,并且液体 (3) 在开口的区域中通过电磁辐射(激光,1)来加热,使得液体的至少一部分蒸发并且蒸汽进入加热的蒸汽室 (9) 中。



1. 一种用于蒸发液体的至少一部分的方法,其特征在于,所述液体通过通道被引导经过开口,其中,所述开口通向蒸汽室,其被保持到高于所述液体的蒸发温度的温度上,并且所述液体在所述开口的区域中通过电磁辐射来加热,使得所述液体的至少一部分蒸发并且蒸汽进入加热的所述蒸汽室中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述加热借助于聚焦的和脉冲的激光束实现。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其特征在于,所述液体是混合物。

4. 一种液体蒸发器,其至少包括:

- 主体,其中引入有通道和室,它们通过开口相互连接,其中,所述通道设计成使得液体能够被引导经过所述开口并且能够利用电磁辐射来辐射邻接所述开口的、可选地一起包括所述开口的蒸发区域,

- 用于加热所述室的器件。

5. 根据权利要求4的液体蒸发器,其特征在于,所述蒸发区域具有盖子,其对于所使用的电磁辐射至少部分地透明。

6. 根据权利要求4至5中任一项所述的液体蒸发器,其特征在于,通道、开口和室设计成使得流过所述通道的液体由于毛细力和/或界面能保留在所述通道中而不是无阻碍地流动到所述室中。

7. 根据权利要求4至6中任一项所述的液体蒸发器,其特征在于,所述通道在所述开口的区域中具有弯曲部,其在流动的液体中产生Dean漩涡。

8. 根据权利要求4至7中任一项所述的液体蒸发器,其此外包括在所述室中的气体出口、在所述室中用于所述蒸汽室的抽气和/或冲刷的接口以及在所述室中的层状结构,其导热地与用于加热所述室的所述器件相连接且优选地布置成使得其相对于所述开口遮蔽所述气体出口。

9. 根据权利要求4至8中任一项所述的液体蒸发器,其特征在于,其作为微型系统以硅-玻璃技术来制造,其中,硅被用于所述主体而玻璃被用于透明的所述盖子。

10. 根据权利要求4至9中任一项所述的液体蒸发器在微型系统中、尤其在微质谱仪或者微气相色谱仪中的一种应用。

液体蒸发器

技术领域

[0001] 本发明的对象是一种液体蒸发器以及一种用于蒸发液体的方法。

背景技术

[0002] 液体蒸发器用于将液体转化成气相并且被用于不同的应用中。

[0003] 文件 US7618027B2 例如公开了一种用于以低的蒸汽压力产生高纯气体的液体蒸发器,其中,该气体被应用于微电子学的领域中。

[0004] 文件 W005/016512A1 例如公开了一种液体蒸发器,其可被应用在一种用于从混合物中移除挥发性的化合物的方法中。

[0005] 液体蒸发器也广泛地应用在分析学中,其中,一定样品量的待分析的液体首先被转化成气体,以便使其对于分析方法可用。文件 US7309859B2 例如公开了一种液体蒸发器,其可被应用在用于质谱仪的离子源中。

[0006] 尤其在分析学的领域中,对液体蒸发器提出特别要求。由此例如对于混合物的定量的、可靠的分析重要的是,在气相中的混合物的所有成分的浓度与在液体中的浓度相同。对此需要完全执行样品体积的蒸发。为了避免再冷凝(Rueckkondensation),气态的样品那么应在所参与的成分的最高蒸发温度之上例如输送给分析系统。

[0007] 至今,液体蒸发器优选地被实施为固定加热的系统,其液体样品以较小的量连续地来输送。为了确保带有不同蒸发温度的成分的所需的完全的且尽可能同时的蒸发,通常需要蒸发器的高的热容量,与高的热质量相联系。由此导致高的能量需求和相应高的功率需求(由于蒸发器的通常在空间上延展的结构)以及还可能伴随于此在取样与蒸发之间的长的死时间(Totzeit)。

[0008] 由于现代的分析系统的提升的能力,对于分析所需的样品量随着时间的推移越来越减小。例如已知微质谱仪(例如参见文件 W008/101669A1),其以最小的样品量运行。

[0009] 减少所需的样品量在一方面是有利的。更少的样品量例如意味着用于蒸发的更少的时间和因此更高的时间分辨率(Auflösung),可利用其来检测样品成分的变化。

[0010] 在另一方面,液体蒸发器必须与较少的样品量相匹配,以能够完全利用更少的样品量的优点。

发明内容

[0011] 由此从已知的现有技术出发提出该任务,提供一种用于液体蒸发的液体蒸发器和一种方法,利用其能够可靠地蒸发小体积的液体。待蒸发的样品体积在此优选地小于 100 μ l、特别优选地小于 10 μ l、相当特别优选地小于 1 μ l。

[0012] 所蒸发的样品量应该代表被提取的液体。液体蒸发器应在制造中和在运行中是成本有利的、对于蒸发具有较低的能量需求并且确保快速蒸发。液体蒸发器应具有自我净化能力,由此还可蒸发带有溶解的物质的液体(其可能会留下沉淀物),或者实施为一次性用品。

[0013] 根据本发明,该任务通过根据权利要求 1 的用于蒸发液体的至少部分的方法和通过根据权利要求 7 的液体蒸发器(其构造用于执行该方法)来解决。优选的实施形式在从属权利要求中。

[0014] 本发明的第一对象因此是一种用于蒸发液体的至少一部分的方法,其特征在于,液体通过通道被引导经过开口,其中,开口通向蒸汽室,其被保持在高于液体的蒸发温度的温度上,并且液体在开口的区域中通过电磁辐射来加热,使得液体的至少一部分蒸发并且蒸汽进入加热的蒸汽室中。

[0015] 本发明的第二对象是液体蒸发器,其至少包括:

- 主体,其中引入有通道和室,它们通过开口相互连接,其中,通道设计成使得液体可被引导经过开口并且可利用电磁辐射来辐射邻接所述开口的、可选地一起包括开口的蒸发区域,

- 用于加热该室的器件。

[0016] 根据本发明的方法和根据本发明的蒸发器利用电磁辐射的能量,以通过局部加热来蒸发一定样品量的液体。对此,液体通过通道来导引,该通道引导经过开口至蒸汽室。开口的区域对于电磁辐射是可接近的,也就是说其可利用电磁辐射来辐射。在该区域中(以下也称蒸发区域)借助于电磁辐射来如此强烈地加热液体,使得样品量蒸发。蒸发的样品量通过开口到达室(以下也称蒸汽室)中,其可被加热到高于液体的蒸发温度的温度上,由此蒸汽在该室中不冷凝。

[0017] 电磁辐射优选地被从液体蒸发器之外供给给蒸发部位。因此,蒸发部位优选地设有对于所应用的电磁辐射至少部分地透明的盖子(Abdeckung)。至少部分透明的盖子可理解为这样的盖子,其优选地允许电磁辐射的大部分穿过而仅吸收和/或反射小部分,使得入射的能量的大部分到达蒸发部位且在这里供加热样品量使用。盖子的高的透明度和由此低的吸收还引起盖子自身不加热。

[0018] 蒸发区域优选地设计成使得它吸收电磁辐射的大部分且转化成热量。通道内壁例如可由吸收入射的能量的大部分且转化成热量的材料构成。同样可考虑在蒸发区域中以具有对所使用的辐射来说高吸收系数的材料涂覆通道内壁。在所提到的两个情况中也可能借助于蒸发装置来蒸发本身对所使用的辐射仅具有低吸收系数的液体;加热间接实现。准备用于液体的间接加热的蒸发区域以下也被称为吸收器。

[0019] 然而有利地,所使用的辐射源与待蒸发的液体相协调以使能够直接加热液体。直接加热具有该优点,即液体的周围仅仅被略微加热且由此使加热的环境对分析的负面影响(更小的时间分辨率、污染、损害等等)最小化。

[0020] 优选地将激光束用于辐射。特别优选地使用脉冲的、聚焦的激光束。激光-脉冲长度优选地如此来选择,使得吸收器和/或待蒸发的液体的热时间常数相对于该脉冲长度较大。这意味着,单个脉冲已足以蒸发一样品量。

[0021] 蒸发的液体量可通过改变激光脉冲的长度以及其功率来改变。对于更大量的蒸发还可使用脉冲序列(Pulsfolge)。因为可非常精确地确定蒸发的时刻,所以蒸汽产生和样品提取在分析仪中的同步和由此带有提高的测量敏感度的关联测量(Korrelationsmessung)是可能的。此外,该方法允许从样品流中蒸发和分析的针对性的部段,以便限定地或选择性地检测尤其还在时间上强烈波动的样品成分、但是还有例如由液体携带的未混合的或不溶

解的成分（乳剂、晶胞）。

[0022] 激光束优选地通过对激光束至少部分透明的盖子经由自由光束镜 (Freistrahloptik) 或者纤维光学系统 (Faseroptik) 被输送给蒸发区域。

[0023] 通道至蒸汽室的过渡设计成使得液体由于在开口中存在的毛细力不能无阻碍地流到蒸汽室中。液体流出的抑制优选地通过在开口的部位和至通道的联接部位 (Schnittstelle) 的长度处室尺寸的横截面与通道的横截面之间的足够大的差来确保。备选地或者附加地,通道和室的内壁至少在开口区域中设有不同表面能的层。如果待蒸发的液体例如是水溶液,通道的开口区域可亲水地而室的可疏水地来涂覆。

[0024] 为了使尤其对于小的横截面和那么无涡流的层流能够从通道的中间提取样品,通道在蒸发的区域中优选地具有弯曲部。该弯曲部在内弯和外弯的区域中引起不同的流速。产生 Dean 漩涡,其导致垂直于流向的流动且将液体元素 (Fluessigkeitselement) 从通道中间至通道边缘引导到开口区域中。

[0025] 因为短暂加热的部位持续被随后的液体冲刷,也可实现在蒸发时沉淀的固体可能又被溶解或者机械地被液体流移除和运走。在通道的弯曲区域中出现的 Dean 漩涡支持该自我净化的过程。

[0026] 因为蒸汽室具有气体出口,蒸汽通过其可离开根据本发明的液体蒸发器。除了气体出口之外,室可被设有另外的接口,其尤其允许在取样间隔之间抽气且必要时还冲刷该室,以便避免样品从蒸发过程至下一个的拖延 (Verschleppen)。

[0027] 备选地,这也可相应针对性地在多个蒸发之后发生,以便增大可使用的气体量和/或其用于喷射的压力或者使能够直接在分析之前对多个样品体积取平均。

[0028] 蒸汽室可经由加热元件来加热,加热元件优选地电气地来运行。

[0029] 为了将蒸汽稳定地保持在高的温度上,优选地通过平的接触加热部 (Kontaktheizung) 来局部加热的蒸汽室附加地可被由导热材料构成的优选地层状的结构穿过,其经由热传导同样通过加热装置来加热。

[0030] 这些结构也使液滴 (其通过蒸汽从通道被一起带到室中) 的蒸发容易。

[0031] 该结构优选地装设成使得其防止微粒穿过气体出口 (参见图 2),也就是说其优选地使开口与气体出口彼此相遮蔽。

[0032] 因为用于蒸发的能量输入优选地光学地、即无接触地实现并且室的加热也不必直接集成到其中,蒸发系统可简单地制造且原则上在污染的时还可简单地来替换。在一优选的实施形式中,根据本发明的液体蒸发器实施为一次性用品。

[0033] 根据本发明的液体蒸发器的主体 (通道和室引入其中) 可一件式地或者多件式地来实施。优选地,其实施成一件式。

[0034] 优选地,液体蒸发器是微型系统,其结构借助于微型制造技术来实现。

[0035] 微型系统中的结构的制造对于微型系统技术的专业人员已知。例如在 Marc Madou, CRC Press Boca Raton FLA 1997 的书“Fundamentals of Microfabrication”中或在 W. Menz, J. Mohr 和 O. Paul, Wiley-VCH, Weinheim 2005 的书“Mikrosystemtechnik fuer Ingenieure”中说明和阐释了微型制造技术。例如在 Q.-Y. Tong, U. Goesele: Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology; The Electrochemical Society Series, Wiley-Verlag, New York (1999) 中发现对于硅-硅-技术的更详

细的说明。关于玻璃-玻璃-技术例如参考以下出版物:J. Wie 等, Low Temperature Glass-to-Glass Wafer Bonding, IEEE Transactions on advanced packaging, Vol. 26, No. 3, 2003, 289-294 页; Duck-Jung Lee 等, Glass-to-Glass Anodic Bonding for High Vacuum Packaging of Microelectronics and its Stability, MEMS 2000, The Thirteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 2000 年一月 23-27 号, 253-258 页。

[0036] 微型系统技术的工艺决定性地基于带有高的纵横比 (Aspektverhaeltnis) (例如带有较大深度 ($\sim 100\ \mu\text{m}$) 的窄沟 ($\sim \mu\text{m}$)) 的带有在微米范围中的结构精度的利用湿化学的、优选地等离子体蚀刻工艺 (Plasmaaetzprozess) 与在热膨胀系数中相匹配的含钠的玻璃基质 (例如 Pyrex®) 相结合的硅和 / 或玻璃基质的结构, 其被设有简单的蚀刻的结构且优选地被直接与所谓的阳极的键合 (Bonden)、备选地与作为焊接合金 (AuSi) 起作用的 Au 薄层气密地相互连接。

[0037] 带有高的纵横比的金属结构可通过在厚的光阻剂 (Photolack) ($>100\ \mu\text{m}$) 中的电镀生长以可比的精度实现 (UV-LIGA)。在使用薄层技术 (如高真空蒸发和阴极溅射 (Sputtern)、PVD 工艺或者化学气相沉积 (CVD 工艺)) 的情况下, 优选地以等离子体结合光刻术和蚀刻技术, 功能层 (如金属化部、亲水或者疏水的表面) 和功能元件 (如阀密封部和薄膜、加热元件、温度传感器、压力传感器和流量传感器) 以完全工艺兼容的技术可集成到这些基质上。

[0038] 根据本发明的液体蒸发器的结构优选地以硅-玻璃-技术来制造, 其中, 硅被用于基体而玻璃被用于透明的盖子。该组合 (优选地通过阳极的键合气密地连接) 使尤其以硅的系统的不同构件的高精度的结构化 (光蚀刻技术、DRIE、涂覆) 成为可能。硅如玻璃那样在化学和热上是稳定的并且与玻璃相比是带有低热容量的良好的热导体 (以统一的温度加热的室) 且是用于常用的激光波长的良好的光学吸收器。通过经由玻璃基质导出的热损失较低。

[0039] 通过硅和玻璃的组合可实现光能局部输入通道边缘中以及通道与蒸汽室的热隔离。为了热隔离, 蒸汽室和液态样品通道优选地通过在良好导热的主体中的水平的和竖直的切口 (Einschnitt) 来分离。在热传输较少的情况下的机械稳定性通过例如由玻璃或者聚合物构成的透明的盖子来确保。

[0040] 也可考虑由聚合物材料例如借助于注塑技术来实现根据本发明的液体蒸发器。对于主体优选地使用复合材料, 例如聚合物, 在其中分散有碳 (炭黑、碳纳米管), 以提高电磁辐射的吸收和导热性。

[0041] 由于在几十至 $100\ \mu\text{m}$ 的范围中的在微型系统技术中常用的尺寸, 如此实现的系统还特别适合于小样品体积 (液体 nL, 在气相中 μL) 的分析或产生。

[0042] 为了这样小的样品量的蒸发, 即使对于带有高的蒸发焓的液体 (例如水), 也仅需在 mWs 范围中的较少的激光能, 其还在所要求的短的脉冲持续时间 (例如 1W 对于 1ms, 100mW 对于 10ms) 的情况下在例如 400nm 至 980nm 的波长范围中优选地提供标准-半导体激光 (经由纤维或透镜联结)。

[0043] 待蒸发的样品体积优选地少于 100 μL 、特别优选地少于 10 μL 、相当特别优选地少于 1 μL 。

[0044] 根据本发明的液体蒸发器优选地适合作为微分析系统中的样品蒸发器。本发明的对象相应还是根据本发明的液体蒸发器在微分析系统中（例如在微气相色谱仪或者微质谱仪中）的应用，如其例如在发表在 Sensors and Actuators A: Physical, 138 (1) (2007), 22-27 页中的文章“Complex MEMS: A fully integrated TOF micro mass spectrometer”所说明的那样。

[0045] 根据本发明的液体蒸发器和根据本发明的方法确保以下点：

- 同时蒸发液体和液体混合物
- 可靠地蒸发小体积（优选地还 <1μL）
- 在两个样品的蒸发之间的较小的死时间
- 快速蒸发，使得在分析中可达到高的时间分辨率
- 蒸发代表性的样品
- 对于蒸发较低的能量需求
- 较少的仪器花费
- 还适合于带有高的蒸发焓的介质
- 还适合于带有溶解的固体（沉积物）的介质
- 成本有利的运行（制造和更换）
- 对周围较低的耗费
- 可与样品的分析同步的取样（锁定原理）
- 气体体积的定量性
- 喷射 - 气体压力的可调节性
- 经由同步和多重脉冲求平均
- 待平均的样品的统计性的选取（时窗）
- 气体室中的平均值形成
- 自我净化。

附图说明

[0046] 下面根据附图来详细阐述本发明，然而其不限于此。

[0047] 在所有的附图中使用以下附图标记。

[0048] 附图标记清单

- 1 电磁辐射
- 2 透明的盖子
- 3 液体
- 4 开口
- 5 通道
- 6 主体
- 7 蒸汽束
- 8 加热元件
- 9 蒸汽室
- 10 弯曲部

- 11 横流
- 12 层状结构
- 13 气体出口
- 14 切口
- 16 接口。

具体实施方式

[0049] 图 1 显示了根据本发明的液体蒸发器从上面的透视图。液体蒸发器包括主体 6, 通道 5 和室 9 引入其中。通道 5 和室 9 经由开口 4 相互连接。通道 5 在开口 4 的区域中具有弯曲部 10。液体通过通道 5 被引导经过开口 4。

[0050] 从开口 4 至室 9 的过渡实施成使得液体由于在开口处存在的毛细力而不能流到直接邻接的区域 9 中。

[0051] 在开口的区域中, 液体借助于电磁辐射被辐射且由此被加热。辐射在当前的情况中从观察者的方向(从上面)实现。

[0052] 通过辐射来加热液体并且蒸发一部分, 其作为蒸汽束通过开口 4 到达室 9 中。在室 9 下方存在加热元件, 通过其可加热该室(在图 1 中未示出; 参见图 3)。

[0053] 蒸汽室 9 和液态样品通道 5 通过在良好导热的主体 6 中的水平切口 14 被热分离。

[0054] 图 2 显示了图 1 中的液体蒸发器, 在其室 9 中引入有层状的结构 12。层状的结构优选地经由热传导通过在室 9 下方的加热元件(在图 2 中未示出; 参见图 3)来加热。

[0055] 图 3 在沿着从 A 至 B 的直线的横截面中显示了图 1 中的根据本发明的液体蒸发器。除了上面已经对于图 1 所说明的构件, 在图 3 中可识别出透明的盖子 2, 其在整个主体 6 上延伸。此外, 在蒸汽室下方引入加热元件 8。液体的辐射优选地借助于聚焦的激光束 1 通过透明的盖子实现。

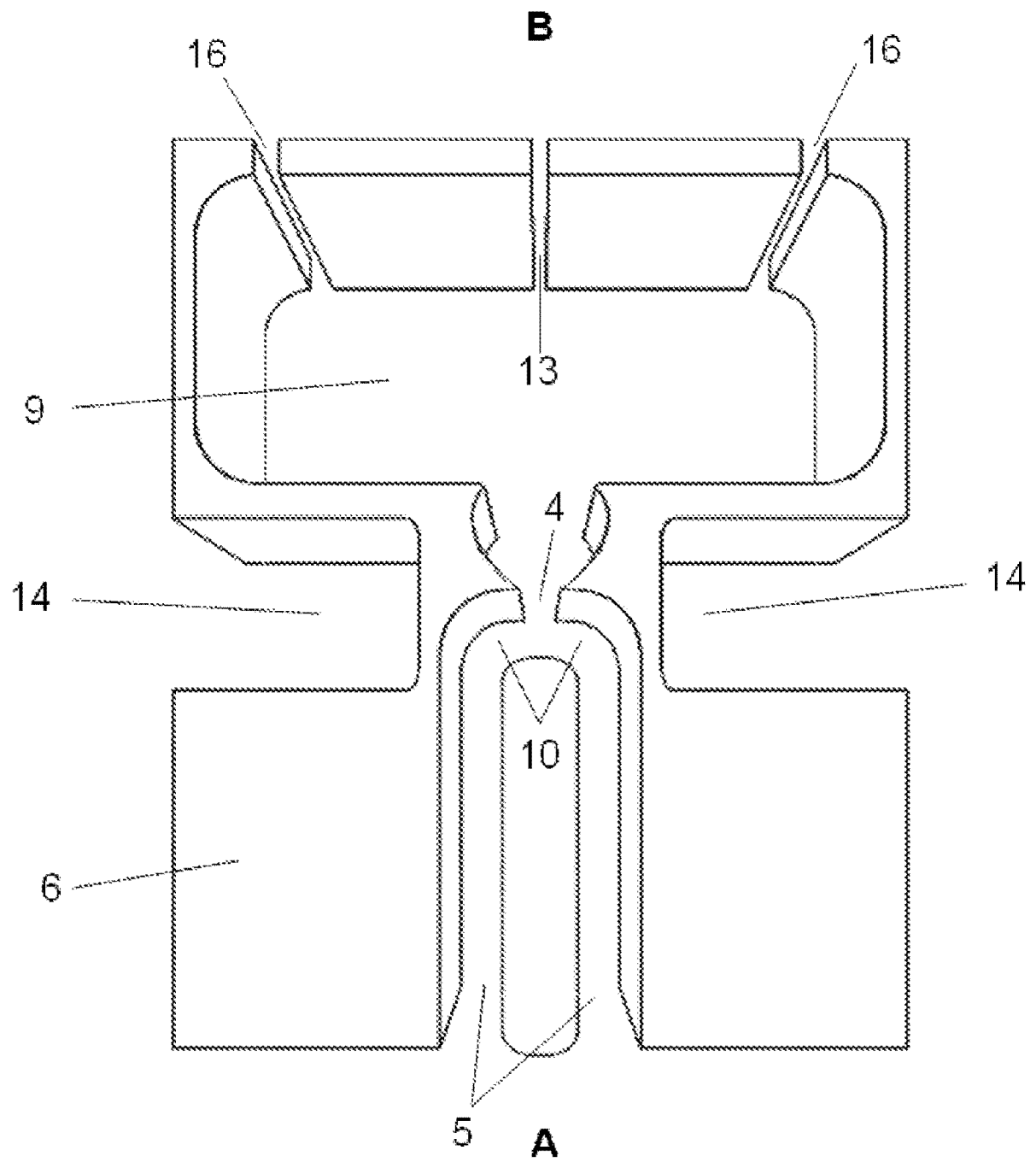


图 1

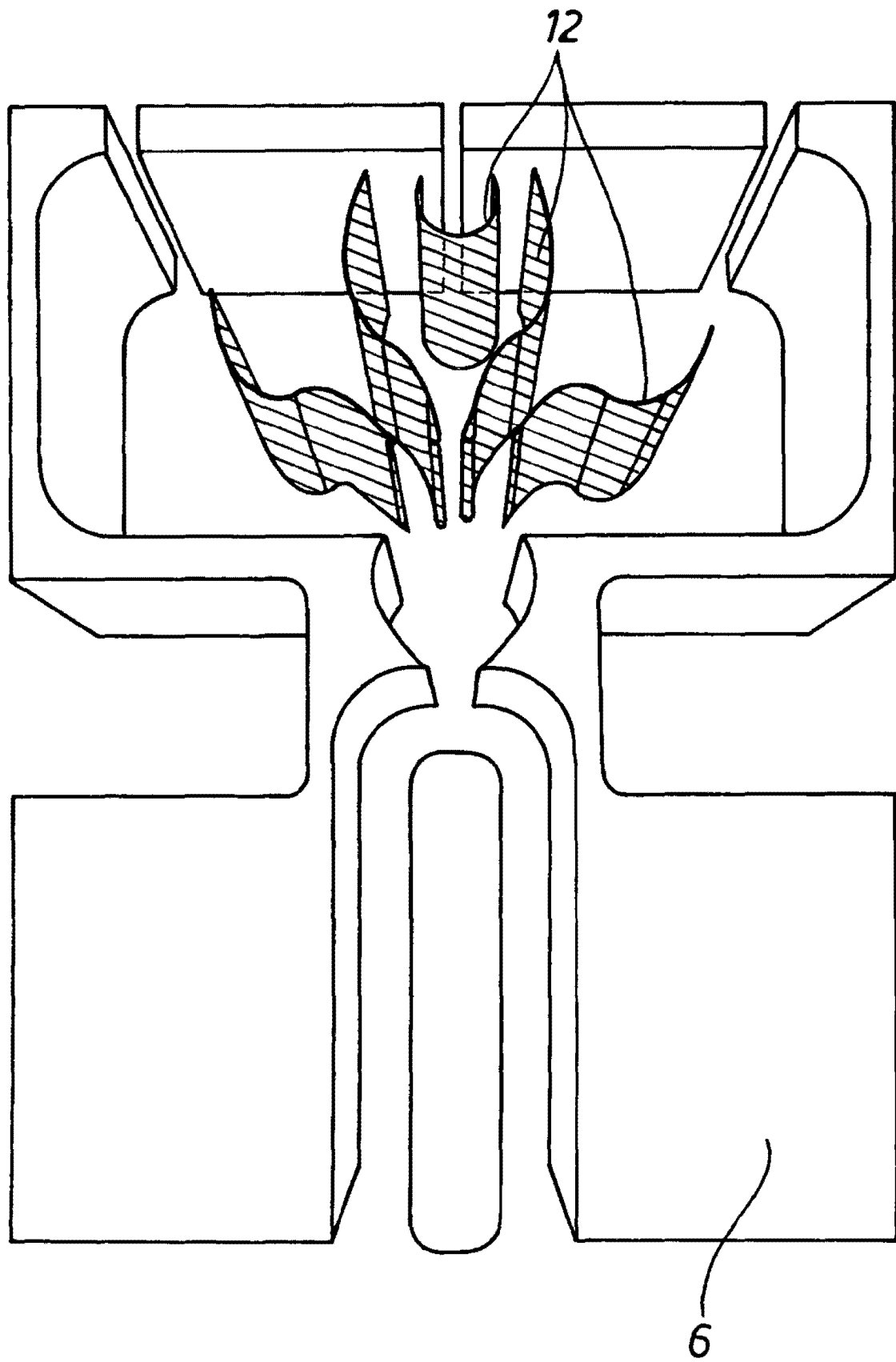


图 2

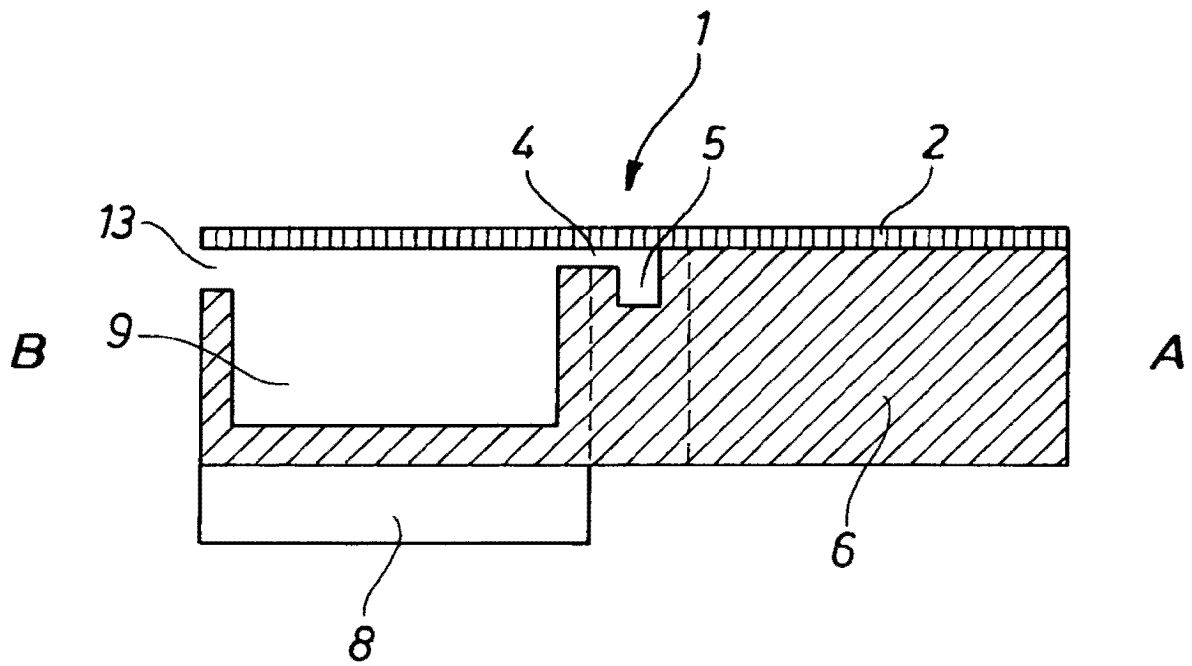


图 3