

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 30/06 (2006.01)

B01D 15/08 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510047011.6

[43] 公开日 2007年2月7日

[11] 公开号 CN 1908655A

[22] 申请日 2005.8.5

[21] 申请号 200510047011.6

[71] 申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

[72] 发明人 关亚风 赵景红 周延生 刘文民

徐 媛

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

代理人 许宗富 周秀梅

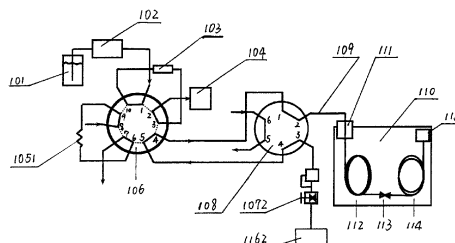
权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 5 页

## [54] 发明名称

一种与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置及方法

## [57] 摘要

本发明涉及一种用于分析样品预处理中的萃取装置，具体的说是一种与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置及方法，由小体积萃取池、加热单元、十通阀、六通阀、定量管、辅助载气、稳流阀、压力传感器、溶剂输送高压泵、毛细传输管等组成。通过将萃取溶液定量、在线、恒速传输到气相色谱仪，实现了加速溶剂萃取与气相色谱在线联用。该装置样品利用率比现有方法提高 50 ~ 100 倍，溶剂用量少，测量重复精度高，可广泛用于大气细粒子(气溶液)、土壤、环境、食品、刑事侦察和法医检验等样品中微量固体、胶体样品中痕量有机物的快速萃取和分析检测。



1. 一种与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置, 其特征在于: 包括溶剂输送高压泵(102)、萃取单元(103)、压力传感器(104)、第一定量管(1051)、十通阀(106)、第二稳流阀(1072)、六通阀(108)、毛细传输管(109)及第二辅助载气(1162); 其中十通阀(106)与六通阀(108)相连, 十通阀(106)上连接有溶剂输送高压泵(102)、萃取单元(103)、压力传感器(104)及第一定量管(1051), 六通阀(108)上连接有毛细传输管(109), 第二辅助载气(1162)通过第二稳流阀(1072)连接在六通阀(108)上。

2. 按权利要求1所述的与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置, 其特征在于: 第一辅助载气(1161)通过第一稳流阀(1071)连接在十通阀(106)上; 在六通阀(108)上加设有第二定量管(1052)。

3. 按权利要求1或2所述的与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置, 其特征在于: 所述萃取单元(103)包括萃取池(2)及加热单元(3), 加热单元(3)上开有通孔(305), 萃取池(2)放置在通孔(305)内, 与加热单元(3)组成萃取单元(103)。

4. 按权利要求3所述的与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置, 其特征在于: 所述萃取池(2)包括进口管(201)、第一螺帽(202)、萃取池体(204)、过滤片(205)、内衬(206)、第二螺帽(209)、螺栓(210)及出口管(211); 进口管(201)的一端固接有第一卡套(203), 另一端插入第一螺帽(202), 第一螺帽(202)的下方与萃取池体(204)的上端螺纹连接, 放置于第一螺帽(202)内的第一卡套(203)卡在萃取池体(204)上, 萃取池体(204)的底端与第二螺帽(209)的一端螺纹连接; 萃取池体(204)的底端设有过滤片(205), 过滤片(205)下方置有与其相抵接的内衬(206), 第二螺帽(209)的另一端螺纹连接有螺栓(210), 出口管(211)穿过螺栓(210)抵接在内衬(206)上; 在萃取池体(204)与第二螺帽(209)间及内衬(206)与螺栓(210)间分别加设有第二卡套(207)及第三卡套(208)。

5. 按权利要求4所述的与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置, 其特征在于: 所述萃取池体(204)内壁抛光, 采用惰性好的不锈钢材料制成, 耐温 $0\sim 300^{\circ}\text{C}$ , 耐压 $0\sim 30\text{MPa}$ 。

6. 按权利要求3所述的与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置, 其特征在于: 所述加热单元(3)包括加热均温块(301)、加热棒(302)、热电偶(303)及温度控制器(304), 加热棒(302)及热

电偶(303)的一端插在加热均温块(301)内,另一端通过导线与温度控制器(304)相连,由温度控制器(304)调控加热均温块(301)的温度。

7. 按权利要求1所述的与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置,其特征在于:溶剂输送高压泵(102)连接到十通阀(106)的1号位,萃取池(2)的进口管(201)与出口管(211)分别连接在十通阀(106)的10号位及3号位,压力传感器(104)连接到十通阀(106)的2号位,第一定量管(1051)的两端分别连接在十通阀(106)的9号位及6号位,十通阀(106)的8号位及7号位分别为给第一定量管(1051)注入溶液的入口及出口,十通阀(106)的4号位及5号位分别与六通阀(108)的1号位及4号位连接;六通阀(108)的2号位连接毛细传输管(109),第二辅助载气(1162)通过第二稳流阀(1072)连接在六通阀(108)的3号位,六通阀(108)的6号位及5号位分别为冲洗溶剂的入口及出口。

8. 按权利要求2所述的与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置,其特征在于:溶剂输送高压泵(102)连接到十通阀(106)的1号位,萃取池(2)的进口管(201)与出口管(211)分别连接在十通阀(106)的10号位及3号位,压力传感器(104)连接到十通阀(106)的2号位,第一定量管(1051)的两端分别连接在十通阀(106)的9号位及6号位,十通阀(106)的8号位及7号位分别为给第一定量管(1051)注入溶液的入口及出口,第一辅助载气(1161)通过第一稳流阀(1071)连接在十通阀(106)的5号位,十通阀(106)的4号位与六通阀(108)的6号位连接,六通阀(108)的2号位连接毛细传输管(109),第二辅助载气(1162)通过第二稳流阀(1072)连接在六通阀(108)的3号位,六通阀(108)的1号位与4号位间连接第二定量管(1052),六通阀(108)的5号位为萃取液的出口。

9. 一种按权利要求1所述的与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置的方法,其特征在于:加速溶剂萃取装置与气相色谱联用,对样品进行预处理后在线与气相色谱分析的方法,将从加速溶剂萃取装置中流出的萃取液全部或部分转移到气相色谱中进行分析,操作步骤为:将样品装入萃取池(2)内的萃取池体(204)中,密封,十通阀(106)置于溶剂萃取位置;用溶剂输送高压泵(102)将溶剂引入萃取池(2)内的萃取池体(204)中并加压5~20MPa,同时加热到80~200℃,加热2分钟~2小时,进行加速溶剂萃取;萃取完成后,将萃取液全部或部分转移到气相色谱中进行分析。

10. 按权利要求9所述的与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装

置的方法，其特征在于：对于萃取液全部进样方式，当萃取完成后，将十通阀(106)及六通阀(108)切换至进样位置，第二辅助载气(1162)推动萃取液与标样进入气相色谱进行分析；对于萃取液部分进样的方式，当萃取完成后，首先将六通阀(108)切换到采样位置，第一辅助载气(1161)将萃取液推入第二定量管(1052)中完成采样过程，而后将六通阀(108)置于进样位置，第二辅助载气(1162)推动萃取液进入气相色谱进行分析。

一种与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置及方法

### 技术领域

本发明涉及一种用于分析样品预处理中的萃取装置，具体的说是一种与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置。

本发明还涉及一种实现加速溶剂萃取和气相色谱在线联用的方法。

### 背景技术

在分析化学中，对固体和胶体样品进行萃取的方法有索氏提取法、超声萃取法、微波萃取法以及加速溶剂萃取法。最简单的液—固萃取就是将欲萃取的固体放入萃取溶剂中，加以震荡，必要时可以加热，然后利用离心或过滤的方法使液、固分离，欲萃取组分进入溶剂。

最常用的液—固萃取是索氏提取，其萃取装置包括自上而下顺序连接的冷凝回流管、虹管、烧瓶及电炉。将欲萃取的固体放在虹管中，溶剂放入烧瓶中，点燃电炉，对烧瓶中的溶剂加热，烧瓶中的溶剂进行循环回流萃取。同时，打开冷凝回流管以控制装置的温度。索氏提取有商品化产品，但其溶剂用量大，所用时间长，通常要十几个小时，需要对萃取液进行浓缩后才能分析。

其他如超声萃取法、微波萃取法以及加速溶剂萃取等方法，基本原理都是液—固萃取原理，只是采用不同的方法缩短样品处理时间，减少溶剂用量和提高萃取效率。

超声萃取法是将欲萃取的固体及溶剂共同放入超声波震荡仪中，超声震荡给定时间后离心分离。微波萃取法是在密闭样品罐中利用微波能量来提高萃取效率和缩短萃取时间的一种萃取方法。

加速溶剂萃取的概念于1995年提出，也称为加压溶剂萃取，加压流体萃取或增强的溶剂萃取。加速溶剂萃取是利用在一定温度和压强下，溶剂所具有的特殊物理化学性质来对固体和胶体物质进行萃取。该方法具有速度快，溶剂使用量少，重复性好等特点。戴安公司（Dionex）对其进行开发并把这项技术商品化，其产品的注册商标即为ASE。戴安公司对自己仪器中所使用的萃取池申请了美国专利（U.S.Pat.No.5647976）。但戴安公司的加速溶剂萃取装置只是一种样品前处理技术，样品利用率仍然很低，大约在0.1%~2%，所用溶剂量仍较大，不能应用在气相色谱在线分析上。

### 发明内容

本发明的目的在于提供一种与气相色谱在线联用的加速溶剂萃取装置及方法。该装置将加速溶剂萃取的样品前处理方法与气相色谱大体积进样技术相结合,实现了气相色谱对固体和胶体样品中痕量有机物在线萃取直接进样分析,可以广泛应用于大气细粒子(气溶胶)、土壤、环境、食品、刑事侦察和法医检验中微量固体和胶体样品的气相色谱在线分析。

本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:

本发明的萃取装置包括溶剂输送高压泵、萃取单元、压力传感器、第一定量管、十通阀、第二稳流阀、六通阀、毛细传输管及第二辅助载气;其中十通阀与六通阀相连,十通阀上连接有溶剂输送高压泵、萃取单元、压力传感器及第一定量管,六通阀上连接有毛细传输管,第二辅助载气通过第二稳流阀连接在六通阀上。

其中:第一辅助载气通过第一稳流阀连接在十通阀上;在六通阀上加设有第二定量管;所述萃取单元包括萃取池及加热单元,加热单元上开有通孔,萃取池放置在通孔内,与加热单元组成萃取单元;所述萃取池包括进口管、第一螺帽、萃取池体、过滤片、内衬、第二螺帽、螺栓及出口管;进口管的一端固接有第一卡套,另一端插入第一螺帽,第一螺帽的下方与萃取池体的上端螺纹连接,放置于第一螺帽内的第一卡套卡在萃取池体上,萃取池体的底端与第二螺帽的一端螺纹连接;萃取池体的底端设有过滤片,过滤片下方置有与其相抵接的内衬,第二螺帽的另一端螺纹连接有螺栓,出口管穿过螺栓抵接在内衬上;在萃取池体与第二螺帽间及内衬与螺栓间分别加设有第二卡套及第三卡套;萃取池体内壁抛光,采用惰性好、耐腐蚀的不锈钢材料制成,耐温 $0\sim 300^{\circ}\text{C}$ ,耐压 $0\sim 30\text{MPa}$ ;所述加热单元包括加热均温块、加热棒、热电偶及温度控制器,加热棒及热电偶的一端插在加热均温块内,另一端通过导线与温度控制器相连,由温度控制器调控加热均温块的温度;溶剂输送高压泵连接到十通阀的1号位,萃取池的进口管与出口管分别连接在十通阀的10号位及3号位,压力传感器连接到十通阀的2号位,第一定量管的两端分别连接在十通阀的9号位及6号位,十通阀的8号位及7号位分别为给第一定量管注入溶液的入口及出口,十通阀的4号位及5号位分别与六通阀的1号位及4号位连接;六通阀的2号位连接毛细传输管,第二辅助载气通过第二稳流阀连接在六通阀的3号位,六通阀的6号位及5号位分别为冲洗溶剂的入口及出口;溶剂输送高压泵连接到十通阀的1号位,萃取池的进口管与出口管分别连接在十通阀的10号位及3号位,压力传感器连接到十通阀的2号位,第一定量管的两端分别连接在十通阀的9号位及6号

位,十通阀的8号位及7号位分别为给第一定量管注入溶液的入口及出口,第一辅助载气通过第一稳流阀连接在十通阀的5号位,十通阀的4号位与六通阀的6号位连接,六通阀的2号位连接毛细传输管,第二辅助载气通过第二稳流阀连接在六通阀的3号位,六通阀的1号位与4号位间连接第二定量管,六通阀的5号位为萃取液的出口。

本发明加速溶剂萃取装置与气相色谱联用,对样品进行预处理后在线与气相色谱分析的方法,将从加速溶剂萃取装置中流出的萃取液全部或部分转移到气相色谱中进行分析,操作步骤为:将样品装入萃取池内的萃取池体中,密封,十通阀置于溶剂萃取位置;用溶剂输送高压泵将溶剂引入萃取池内的萃取池体中并加压5~20MPa,同时加热到80~200℃,加热2分钟~2小时,进行加速溶剂萃取;萃取完成后,将萃取液全部或部分转移到气相色谱中进行分析。

其中:对于萃取液全部进样方式,当萃取完成后,将十通阀及六通阀切换至进样位置,第二辅助载气推动萃取液与标样进入气相色谱进行分析;对于萃取液部分进样的方式,当萃取完成后,首先将六通阀切换到采样位置,第一辅助载气将萃取液推入第二定量管中完成采样过程,而后将六通阀置于进样位置,第二辅助载气推动萃取液进入气相色谱进行分析。

本发明的优点与积极效果为:

1. 提高检测的灵敏度。本发明的装置使用大体积进样,可使样品量由传统的气相色谱进样量1~5μL提高至50~100μL或更多,因此可以提高检测灵敏度,简化样品的预处理。

2. 降低了萃取溶剂的用量。本发明在实现加速溶剂萃取(ASE)装置微型化的基础上,结合气相色谱大体积进样技术,发明了加速溶剂萃取与气相色谱在线联用的样品预处理装置和方法,使萃取溶剂的用量降低,为50~500μL。

3. 应用广泛。本发明可将所有萃取液全部或部分转移到气相色谱分析,方法简单可靠,灵敏度高,可以广泛应用于大气细粒子(气溶胶)、土壤、环境、食品、刑事侦察和法医检验中微量固体、胶体样品的气相色谱在线分析。

#### 附图说明

图1A为本发明装置在加速溶剂萃取过程中全部进样的结构示意图;

图1B为本发明装置在气相色谱分析过程中全部进样的结构示意图;

图1C为本发明装置在系统清洗过程中全部进样的结构示意图;

图 2A 为本发明装置在加速溶剂萃取过程中部分进样的结构示意图；

图 2B 为本发明装置在采样过程中部分进样的结构示意图；

图 2C 为本发明装置在气相色谱分析过程中部分进样的结构示意图；

图 3 为本发明萃取池的结构示意图；

图 4 为本发明萃取池中萃取池体的结构示意图；

图 5 为本发明萃取池中内衬的结构示意图；

图 6 为本发明加热单元的结构示意图；

图 7 为大气颗粒物样品中十六种多环芳烃的色谱图；

图 8 为十六种多环芳烃的色谱图。

### 具体实施方式

下面结合附图对本发明作进一步详述。

本发明的装置包括溶剂输送高压泵 102、萃取单元 103、压力传感器 104、第一定量管 1051、十通阀 106、第二稳流阀 1072、六通阀 108、毛细传输管 109 及第二辅助载气 1162；其中十通阀 106 与六通阀 108 相连，十通阀 106 上连接有溶剂输送高压泵 102、萃取单元 103、压力传感器 104 及第一定量管 1051，六通阀 108 上连接有毛细传输管 109，第二辅助载气 1162 通过第二稳流阀 1072 连接在六通阀 108 上。第一辅助载气 1161 通过第一稳流阀 1071 连接在十通阀 106 上；在六通阀 108 上加设有第二定量管 1052。

萃取单元 103 包括萃取池 2 及加热单元 3，加热单元 3 上开有通孔 305，萃取池 2 放置在通孔 305 内，与加热单元 3 组成萃取单元 103。萃取池 2 包括进口管 201、第一螺帽 202、萃取池体 204、过滤片 205、内衬 206、第二螺帽 209、螺栓 210 及出口管 211；进口管 201 的一端焊接有第一卡套 203，另一端插入第一螺帽 202，第一螺帽 202 的下方与萃取池体 204 的上端螺纹连接，放置于第一螺帽 202 内的第一卡套 203，通过第一螺帽 202 的挤压作用卡在萃取池体 204 上，从而达到密封的目的。萃取池体 204 的底端与第二螺帽 209 的一端螺纹连接；萃取池体 204 的底端设有过滤片 205，过滤片 205 下方置有与其相抵接的内衬 206，第二螺帽 209 的另一端螺纹连接有螺栓 210，出口管 211 穿过螺栓 210 抵接在内衬 206 上。由于萃取池体 204 底端放置过滤片 205 的内径要比上端放置萃取样品的内径大，因而，过滤片 205 不会沿着萃取池体 204 的内壁向上滑动。为了减少死体积，出口管 211 和内衬 206 接触的地方，应切割平整，以便和内衬 206 紧密接触。在萃取池体 204 与第二螺帽 209 间及内衬 206 与螺栓 210 间分别

加设有第二卡套 207 及第三卡套 208。萃取池 2 的目的是提供加速溶剂萃取所需要的空间和条件,并能够对萃取液进行过滤,同时尽量减少死体积以适合随后的萃取液转移和气相色谱在线分析。过滤片 205 选用一定厚度和孔径的不锈钢筛网,用于过滤萃取池 2 中的固体物质,避免固体颗粒物堵塞管路,损害后面的阀门部件,并影响以后的色谱分析。内衬 206 的设计一方面为了对过滤片 205 进行固定,另一方面又对萃取池 2 进行良好的密封。同时为了方便液体的流出,并减少连接的死体积,将内衬的一端加工成  $45\sim 120^\circ$  锥角。萃取池 2 是使萃取剂在密封的状态下和被萃取物进行接触,由于萃取大多是在高温和高压的状态下进行的,因此,要求萃取池能够耐温  $0\sim 300^\circ\text{C}$ ,耐压  $0\sim 30\text{MPa}$ 。萃取池的容积为  $50\sim 900\mu\text{L}$ 。为了减少器壁可能对被萃取物质的吸附,萃取池内壁抛光,由惰性好的不锈钢材料制成。

加热单元 3 包括加热均温块 301、加热棒 302、热电偶 303 及温度控制器 304,加热棒 302 及热电偶 303 的一端插在加热均温块 301 内,另一端通过导线与温度控制器 304 相连,由温度控制器 304 调控加热均温块 301 的温度。所用萃取池 2 由加热单元 3 间接加热,用温度控制器 304 调控加热均温块 301 的温度。

#### 实施例 1

如图 1A~图 1C 所示,为加速溶剂萃取与气相色谱联用全部进样装置示意图。溶剂输送高压泵 102 连接到十通阀 106 的 1 号位,萃取池 2 的进口管 201 与出口管 211 采用细内径的不锈钢管分别连接在十通阀 106 的 10 号位及 3 号位,压力传感器 104 连接到十通阀 106 的 2 号位,第一定量管 1051 的两端分别连接在十通阀 106 的 9 号位及 6 号位,十通阀 106 的 8 号位及 7 号位分别为给第一定量管 1051 注入溶液的入口及出口,十通阀 106 的 4 号位及 5 号位分别与六通阀 108 的 1 号位及 4 号位连接;六通阀 108 的 2 号位连接毛细传输管 109 的一端,毛细传输管 109 的另一端与气相色谱 110 相连。第二辅助载气 1162 通过第二稳流阀 1072 连接在六通阀 108 的 3 号位,六通阀 108 的 6 号位及 5 号位分别为冲洗溶剂的入口及出口。

首先为加速溶剂萃取过程:

如图 1A 所示,过程中,十通阀 106 的 1 号位与 10 号位相通、2 号位与 3 号位相通、4 号位与 5 号位相通、6 号位与 7 号位相通、8 号位与 9 号位相通。六通阀 108 的 1 号位与 2 号位相通、3 号位与 4 号位相通、5 号位与 6 号位相通。萃取池 2 安装好以后,将样品从萃取池 2 上部装入萃取池体 204 中,上好第一螺帽 202。再将萃取池 2 的进口管 201 与出口管 211 分别连接在十通阀 106 的 10 号位及 3 号

位。打开溶液输送高压泵 102 将溶剂瓶 101 中的溶剂由十通阀 106 的 1 号位经 10 号位打入萃取池 2 中并由压力传感器 104 经十通阀 106 的 2 号位对萃取池 2 加压到实验要求压力,同时由加热单元 3 加热萃取池 2,实现在线加速溶剂萃取。在萃取的同时,如有需要,可由十通阀 106 的 8 号位加入溶剂,使第一定量管 1051 中充满溶剂,盈余的溶剂由十通阀 106 的 7 号位放空。

其次为气相色谱分析过程:

萃取完毕后,切换十通阀 106 及六通阀 108 至图 1B 所示位置,十通阀 106 的 1 号位与 2 号位相通、3 号位与 4 号位相通、5 号位与 6 号位相通、7 号位与 8 号位相通、9 号位与 10 号位相通。六通阀 108 的 1 号位与 2 号位相通、3 号位与 4 号位相通、5 号位与 6 号位相通。第二辅助载气 1162 经第二稳流阀 1072 顺序通过六通阀 108 的 3 号位、4 号位、十通阀 106 的 5 号位、6 号位、第一定量管 1051、十通阀 106 的 9 号位、10 号位、萃取单元 103、十通阀 106 的 3 号位、4 号位、六通阀 108 的 1 号位、2 号位,推动第一定量管 1051 内的溶剂及萃取池 2 中的萃取液经毛细传输管 109 直接引入气相色谱 110 内的预柱 112 中,进行色谱分析。气相色谱 110 用于物质的分离检测,它带有一个柱上进样器 111 和一氢火焰离子化检测器 115;预柱 112 的作用是溶剂聚焦,它通过一个石英压接头 113 与分析柱 114 相连。

最后为系统清洗过程:

进样完毕后,切换十通阀 106 及六通阀 108 至图 1C 所示位置,十通阀 106 的 1 号位与 2 号位相通、3 号位与 4 号位相通、5 号位与 6 号位相通、7 号位与 8 号位相通、9 号位与 10 号位相通。六通阀 108 的 1 号位与 6 号位相通、2 号位与 3 号位相通、4 号位与 5 号位相通。用纯溶剂清洗液由六通阀 108 的 6 号位进入系统,顺序通过六通阀 108 的 1 号位、十通阀 106 的 4 号位、3 号位、萃取单元 103、十通阀 106 的 10 号位、9 号位、第一定量管 1051、十通阀 106 的 6 号位、5 号位、六通阀 108 的 4 号位,由六通阀 108 的 5 号位放空,对系统管路及萃取池清洗,准备下次分析使用。

六通阀 108 的作用是:

1. 在每次萃取液转移到预柱以后,直接切换载气进入预柱中;
2. 在每次萃取完成以后,对阀和管道进行冲洗。

萃取池内的萃取压强由溶剂输送高压泵来控制,并可以通过改变萃取池的加热温度微调。萃取池所使用的温度范围可在 0~300℃之内;压力范围可在 0~30MPa 之内;溶液输送高压泵的最高工作压力为 42MPa。

装置中采用国产液相色谱泵,用于对萃取池2进行加压。不锈钢萃取池2体积为180 $\mu$ L,萃取池2的底部装有一1 $\mu$ m孔径的过滤片205,过滤片205的尺寸为4mm(直径) $\times$ 1.5mm(厚)。进口管201及出口管211采用一0.25mm内径的不锈钢管用于连接萃取池2和十通阀106。萃取池2的加热速度为100 $^{\circ}$ C/min。数字显示的压力传感器104,其压力单位为Kgf/cm<sup>2</sup>。气相色谱110配有一个柱上进样器111和一氢火焰离子化检测器115。分析柱114是一根30m $\times$ 0.53 mm I.D. $\times$ 0.6 $\mu$ m石英毛细管柱。预柱112为10m $\times$ 0.53 mm I.D去活石英毛细管,它作为保留间隙柱,以利用保留间隔技术实现溶质的聚焦。预柱112和分析柱114是用石英压接头113连接。采用该装置对大气中的可吸入固体颗粒物进行加压萃取,并通过毛细管气相色谱进行在线检测,对其中的16种多环芳烃进行检测,萃取溶剂采用9:1的正己烷:二氯甲烷,萃取压力为10MPa,萃取温度为140 $^{\circ}$ C,萃取时间为10分钟,气相色谱进样速度为300L/min,色谱分析谱图如图7所示。图中,气相色谱的进样量为130 $\mu$ L;进样速度为300 $\mu$ L/min;初始炉温为70 $^{\circ}$ C,并保持10min,然后以6 $^{\circ}$ C/min的速度程升到290 $^{\circ}$ C,并保持30分钟。图中的各组分分别为:1、萘(2 mg/L);2、蒽(4 mg/L);3、二氢蒽(2 mg/L);4、芴(0.4 mg/L);5、菲(0.2 mg/L);6、葱(0.2 mg/L);7、荧葱(0.4 mg/L);8、芘(0.2 mg/L);9、1,2-苯并葱(0.2 mg/L);10、屈(0.2 mg/L);11、苯并(b)荧葱(0.4 mg/L);12、苯并(k)荧葱(0.2 mg/L);13、苯并(a)芘(0.2 mg/L);14、茚并(1,2,3-cd)芘(0.2 mg/L);15、二苯并(a,h)葱(0.4 mg/L);16、苯并(g,h,i)北(0.4 mg/L);IS1、1-氯萘(内标);IS2、2,4-二硝基甲苯(内标)。

#### 实施例2

如图2A~图2C所示,为加速溶剂萃取与气相色谱联用部分进样装置示意图。溶剂输送高压泵102连接到十通阀106的1号位,萃取池2的进口管201与出口管211分别连接在十通阀106的10号位及3号位,压力传感器104连接到十通阀106的2号位,第一定量管1051的两端分别连接在十通阀106的9号位及6号位,十通阀106的8号位及7号位分别为给第一定量管1051注入溶液的入口及出口,第一辅助载气1161通过第一稳流阀1071连接在十通阀106的5号位,十通阀106的4号位与六通阀108的6号位连接,六通阀108的2号位连接毛细传输管109,第二辅助载气1162通过第二稳流阀1072连接在六通阀108的3号位,六通阀108的1号位与4号位间连接第二定量管1052,六通阀108的5号位为萃取液的出口。

首先为加速溶剂萃取过程:

如图 2A 所示, 过程中, 十通阀 106 的 1 号位与 10 号位相通、2 号位与 3 号位相通、4 号位与 5 号位相通、6 号位与 7 号位相通、8 号位与 9 号位相通。六通阀 108 的 1 号位与 6 号位相通、2 号位与 3 号位相通、4 号位与 5 号位相通。萃取池 2 安装好以后, 将样品从萃取池 2 上部装入萃取池体 204 中, 上好第一螺帽 202。再将萃取池 2 的进口管 201 与出口管 211 分别连接在十通阀 106 的 10 号位及 3 号位。打开溶液输送高压泵 102 将溶剂瓶 101 中的溶剂由十通阀 106 的 1 号位经 10 号位打入萃取池 2 中并由压力传感器 104 经十通阀 106 的 2 号位对萃取池 2 加压到实验要求压力, 同时由加热单元 3 加热萃取池 2, 实现在线加速溶剂萃取。在萃取的同时, 如有需要, 可由十通阀 106 的 8 号位加入溶剂, 使第一定量管 1051 中充满溶剂, 盈余的溶剂由十通阀 106 的 7 号位放空。

其次为采样过程:

萃取完毕后, 切换十通阀 106 及六通阀 108 至图 2B 所示位置, 十通阀 106 的 1 号位与 2 号位相通、3 号位与 4 号位相通、5 号位与 6 号位相通、7 号位与 8 号位相通、9 号位与 10 号位相通。六通阀 108 的 1 号位与 6 号位相通、2 号位与 3 号位相通、4 号位与 5 号位相通。第一辅助载气 1161 经第一稳流阀 1071 以恒定的流量顺序通过十通阀 106 的 5 号位、6 号位、第一定量管 1051、十通阀的 9 号位、10 号位、萃取单元 103、十通阀的 3 号位、4 号位、六通阀 108 的 6 号位、1 号位, 推动第一定量管 1051 中的萃取液及萃取池 2 中的溶剂进入六通阀 108 的第二定量管 1052 中, 完成萃取液的定量采集。

最后为气相色谱分析过程:

采样完毕后, 切换十通阀 106 及六通阀 108 至图 2C 所示位置, 十通阀 106 的 1 号位与 2 号位相通、3 号位与 4 号位相通、5 号位与 6 号位相通、7 号位与 8 号位相通、9 号位与 10 号位相通。六通阀 108 的 1 号位与 2 号位相通、3 号位与 4 号位相通、5 号位与 6 号位相通。第二辅助载气 1162 经第二稳流阀 1072 顺序通过六通阀 108 的 3 号位、4 号位、第二定量管 1052、六通阀 108 的 1 号位、2 号位, 推动第二定量管 1052 中萃取液经毛细传输管 109 进入气相色谱 110 内的预柱 112 中。

六通阀 108 的作用是:

1. 在萃取完成后, 定量采集萃取液;
2. 将定量管中的样品送入气相色谱中进行分析。

进样完毕后, 重复操作步骤图 2A 和图 2B, 用纯溶剂清洗系统中管路和萃取池准备下次分析使用。

装置中采用国产液相色谱泵,用于对萃取池2进行加压。不锈钢萃取池2体积为180 $\mu$ L,萃取池2的底部装有一1 $\mu$ m孔径的过滤片205,过滤片205的尺寸为4mm(直径) $\times$ 1.5mm(厚)。进口管201及出口管211采用一0.25mm内径的不锈钢管用于连接萃取池2和十通阀106。萃取池2的加热速度为100 $^{\circ}$ C/min。数字显示的压力传感器104,其压力单位为Kgf/cm<sup>2</sup>。气相色谱110配有一个柱上进样器111和一氢火焰离子化检测器115。分析柱114是一根30m $\times$ 0.53mm I.D. $\times$ 0.6 $\mu$ m石英毛细管柱。预柱112为10m $\times$ 0.53mm I.D.去活石英毛细管,它作为保留间隙柱,以利用保留间隔技术实现溶质的聚焦。预柱112和分析柱114是用石英压接头113连接。采用该装置对16种多环芳烃标准样品进行加压萃取,并通过毛细管气相色谱进行在线检测,萃取溶剂采用9:1的正己烷:二氯甲烷,萃取压力为10MPa,萃取温度为140 $^{\circ}$ C,萃取时间为10分钟,气相色谱进样速度为300L/min,色谱分析谱图如图8所示。图中,气相色谱的进样量为20 $\mu$ L;进样速度为300 $\mu$ L/min;初始炉温为70 $^{\circ}$ C,并保持10min,然后以6 $^{\circ}$ C/min的速度程升到290 $^{\circ}$ C,并保持30分钟。图中的各组分分别为:1、萘(2mg/L);2、蒽(4mg/L);3、二氢蒽(2mg/L);4、芴(0.4mg/L);5、菲(0.2mg/L);6、蒎(0.2mg/L);7、荧蒎(0.4mg/L);8、芘(0.2mg/L);9、1,2-苯并蒎(0.2mg/L);10、屈(0.2mg/L);11、苯并(b)荧蒎(0.4mg/L);12、苯并(k)荧蒎(0.2mg/L);13、苯并(a)芘(0.2mg/L);14、茚并(1,2,3-cd)芘(0.2mg/L);15、二苯并(a,h)蒎(0.4mg/L);16、苯并(g,h,i)北(0.4mg/L);IS1、1-氯萘(内标);IS2、2,4-二硝基甲苯(内标)。

### 实施例3

实验装置及方法同实施例1,对土壤中的环境污染物进行加压溶剂萃取。溶剂采用1:1的正己烷:丙酮,萃取压力10Mpa,萃取温度100 $^{\circ}$ C,萃取时间为10分钟。

本发明的加速溶剂萃取装置与气相色谱联用,对样品进行预处理后在线与气相色谱分析的方法,将从加速溶剂萃取装置中流出的萃取液全部或部分转移到气相色谱中进行分析,具体操作步骤为:将样品装入萃取池2内的萃取池体204中,密封,十通阀106置于溶剂萃取位置;用溶剂输送高压泵102将溶剂引入萃取池2内的萃取池体204中并加压5~20MPa,同时加热到80~200 $^{\circ}$ C,加热2分钟~2小时,进行加速溶剂萃取;萃取完成后,将萃取液全部或部分转移到气相色谱中进行分析。

对于萃取液全部进样方式,当萃取完成后,将十通阀106及六通

阀 108 切换至进样位置，第二辅助载气 1162 推动萃取液与标样进入气相色谱进行分析；对于萃取液部分进样的方式，当萃取完成后，首先将六通阀 108 切换到采样位置，第一辅助载气 1161 将萃取液推入第二定量管 1052 中完成采样过程，而后将六通阀 108 置于进样位置，第二辅助载气 1162 推动萃取液进入气相色谱进行分析。

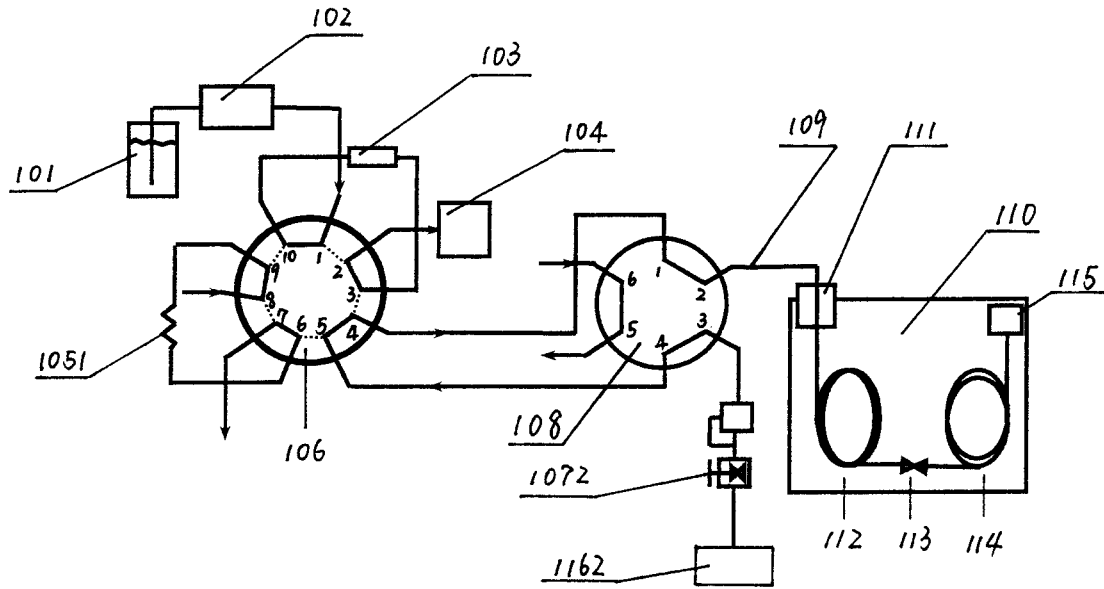


图 1A

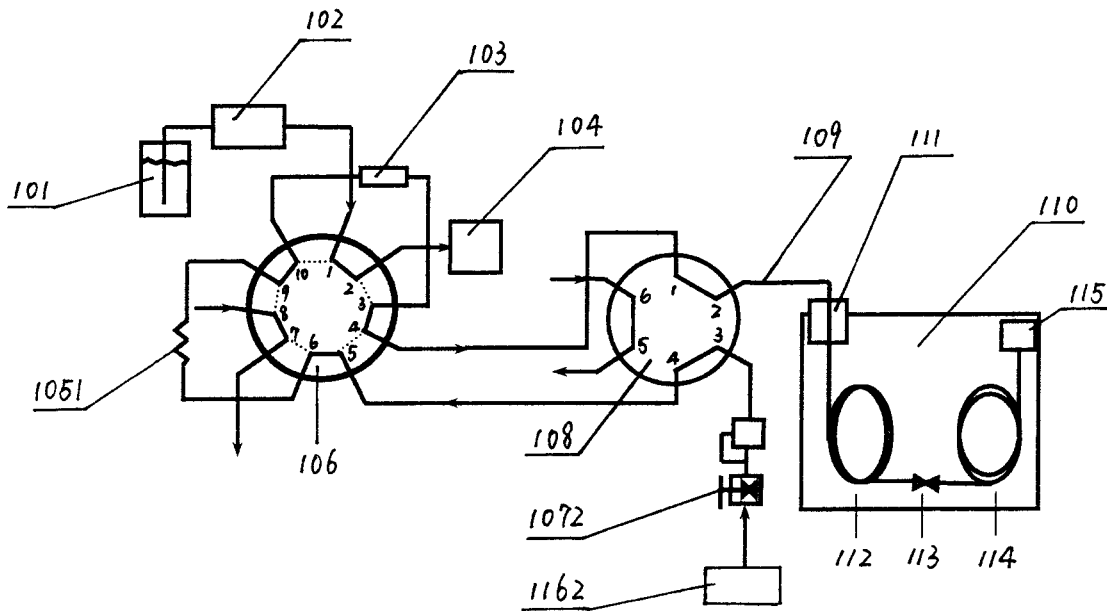


图 1B

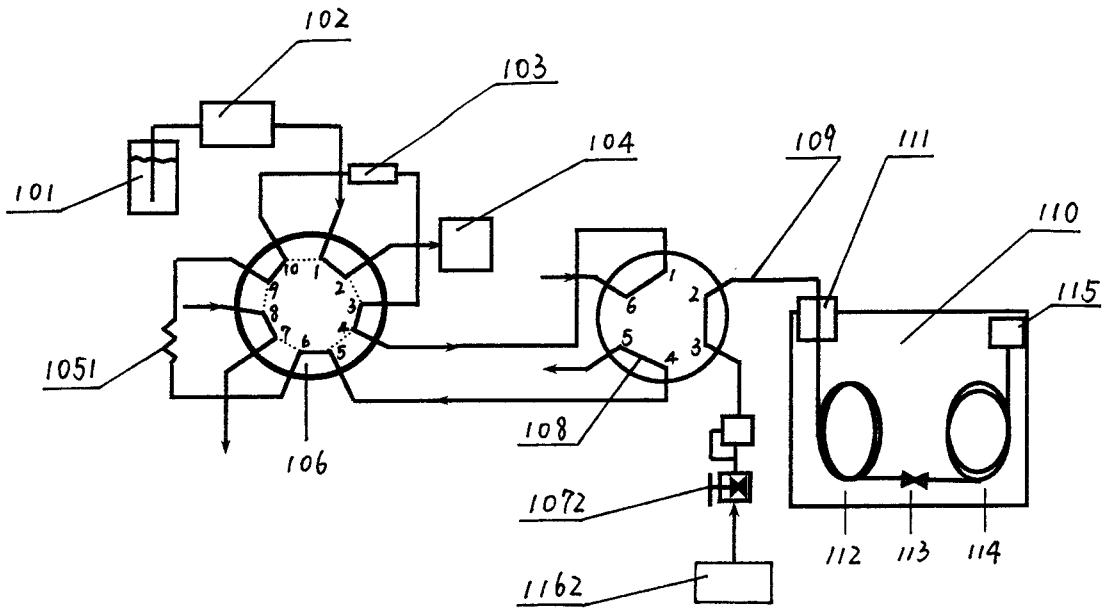


图 1C

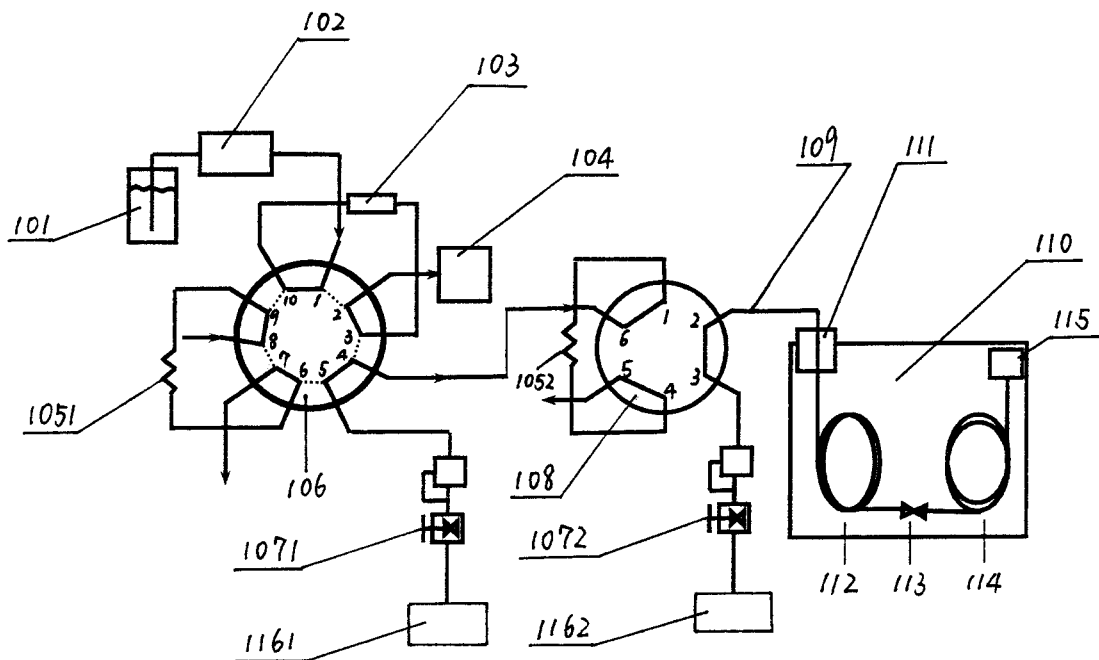


图 2A

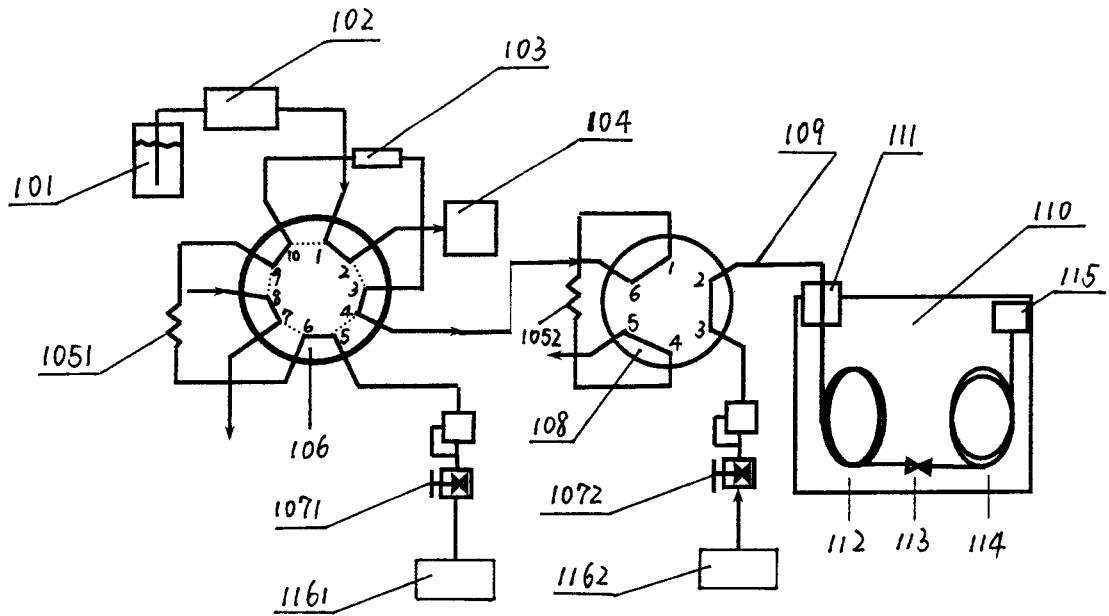


图 2B

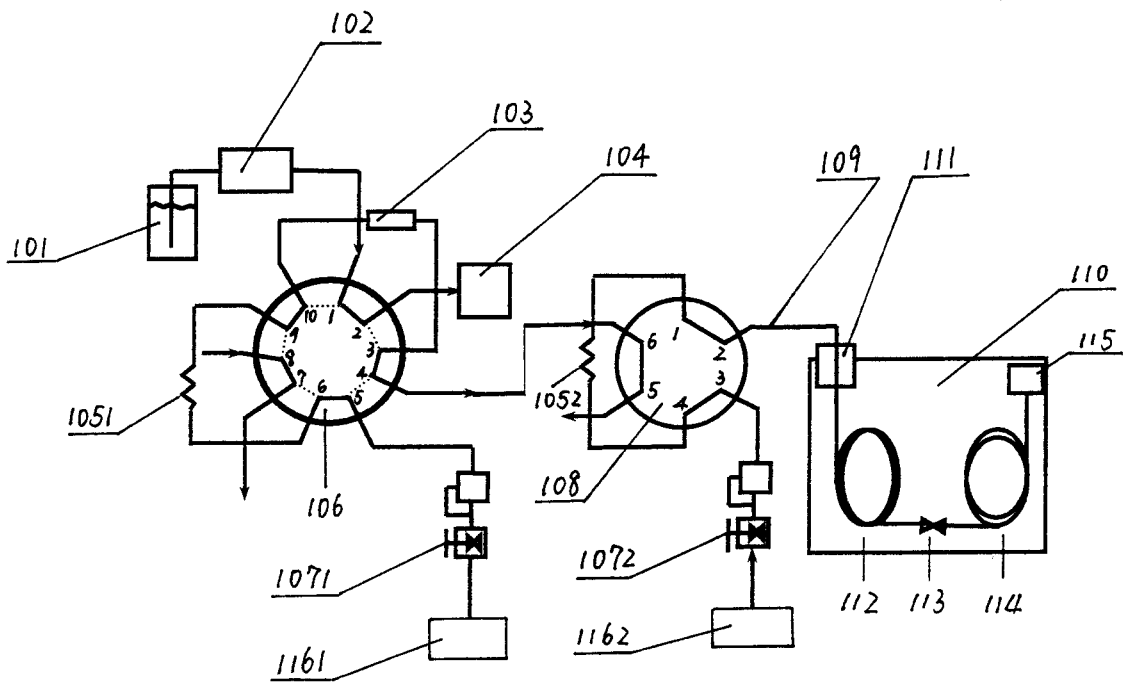


图 2C

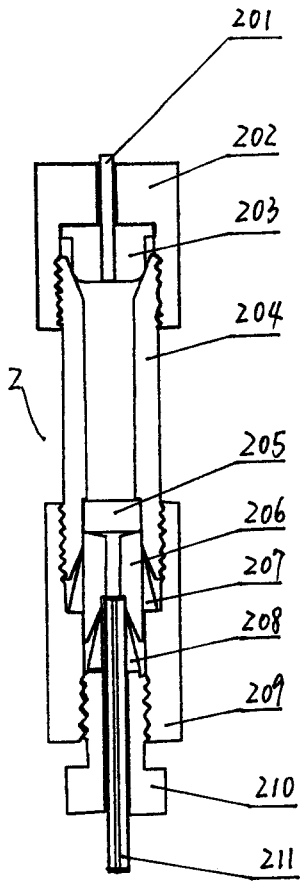


图 3

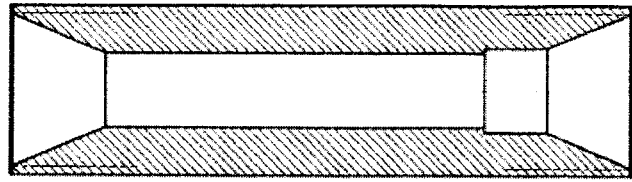


图 4

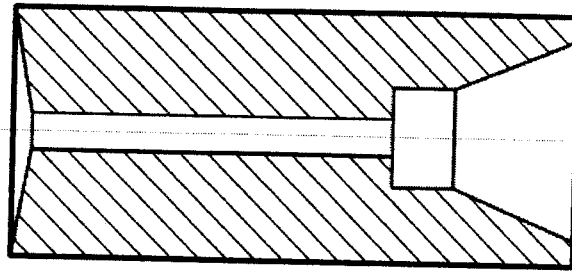


图 5

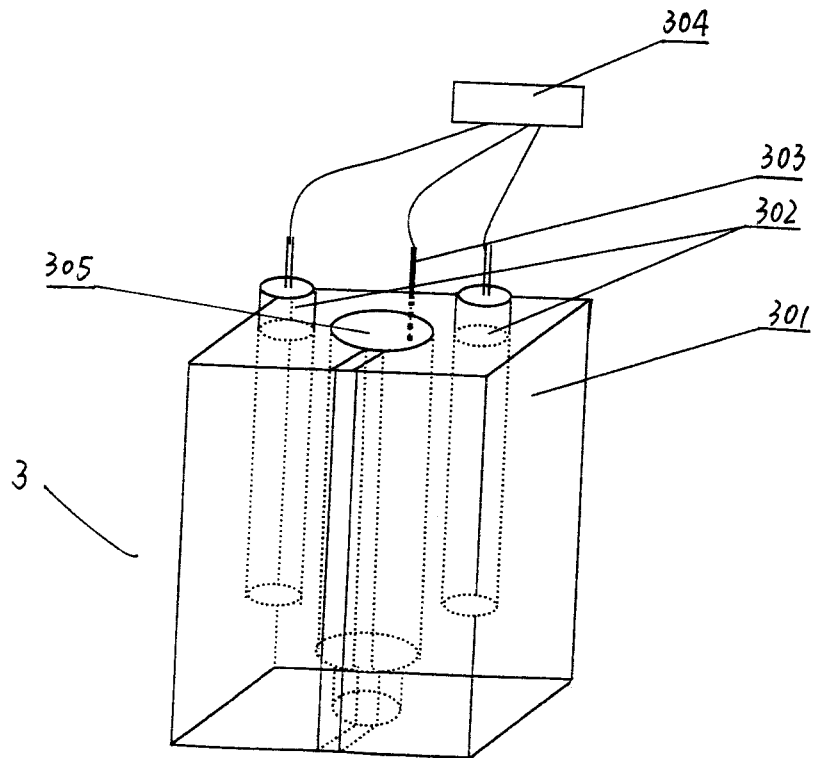


图 6

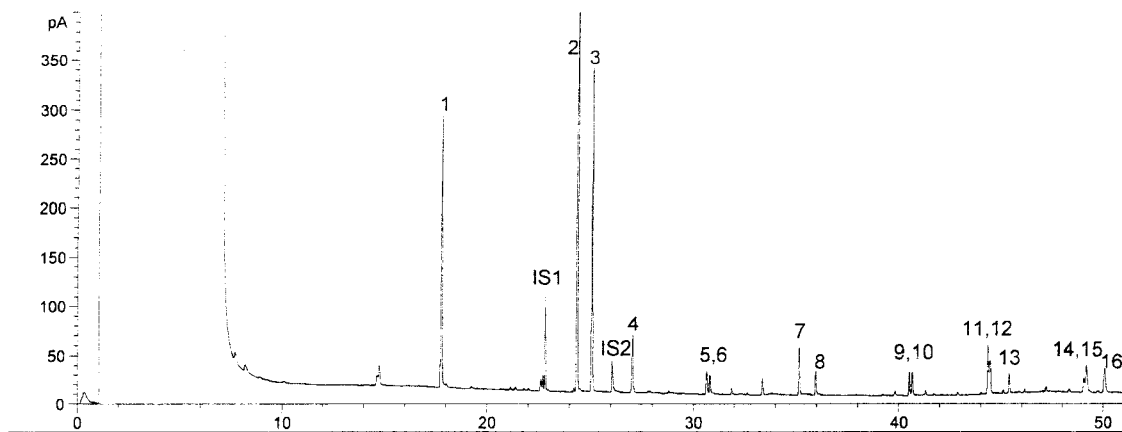


图 7

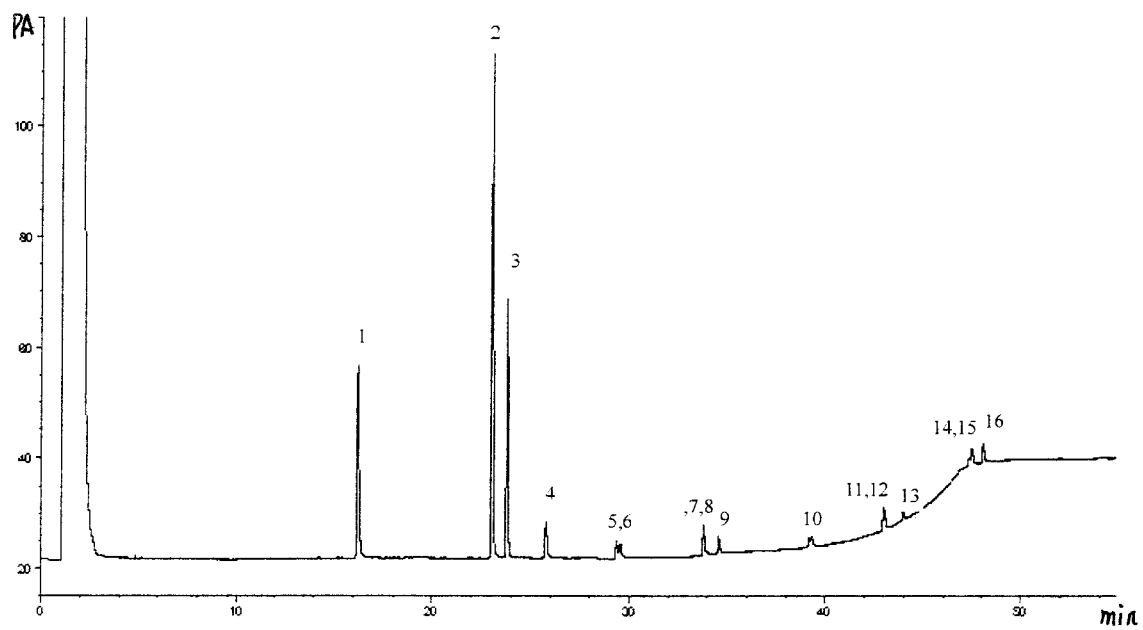


图 8