



CONFEDERAZIONE SVIZZERA
UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

Int. Cl.³: G 01 N 31/08

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein



FASCICOLO DEL BREVETTO A5

11

638 049

21 Numero della domanda: 8575/79

22 Data di deposito: 24.09.1979

30 Priorità: 26.09.1978 IT 28092/78
07.11.1978 IT 29498/78

24 Brevetto rilasciato il: 31.08.1983

45 Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 31.08.1983

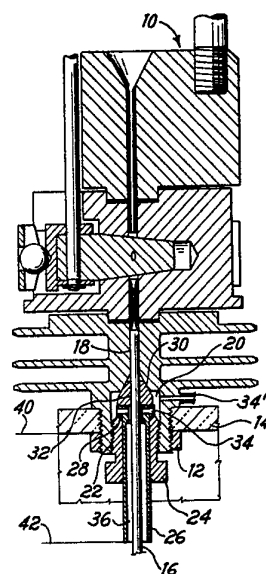
73 Titolare/Titolari:
Carlo Erba Strumentazione S.p.A.,
Rodano/Milano (IT)

72 Inventore/Inventori:
Giorgio Sisti, Melzo/Milano (IT)
Mario Galli, Legnano/Milano (IT)
Sorin Trestianu, Bruxelles/Ixelles (BE)

74 Mandatario:
Patentanwaltsbureau Isler & Schmid, Zürich

54 Procedimento e dispositivo per l'introduzione di campioni sotto condizioni controllate del profilo di temperatura in colonne gas-cromatografiche.

57 Per l'introduzione di campioni in colonne gascromatografiche (16), realizzando una graduale vaporizzazione degli stessi senza influire sull'andamento del forno in cui è alloggiata la colonna, si controlla il profilo delle temperature raffreddando una parte iniziale della colonna (16) ed effettuando quindi una rapida variazione di temperatura fino a raggiungere la temperatura del forno.



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per l'introduzione di campioni liquidi con profilo di temperatura controllato per mezzo di un dispositivo iniettore (10) di campioni, direttamente sotto forma liquida in una colonna capillare (16) gas-cromatografica, la detta colonna essendo essenzialmente alloggiata in un forno (14) riscaldato ad una temperatura sufficiente per ottenere una vaporizzazione del campione nella colonna, il detto dispositivo iniettore essendo raffreddato all'esterno del forno, caratterizzato dal fatto che una parte iniziale della colonna (16) è raffreddata per un tratto di lunghezza prefissata, e dal fatto che si effettua una rapida variazione della temperatura immediatamente dopo il detto tratto, fino a raggiungere la temperatura del forno.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dalla formazione di una corrente di un fluido di controllo della temperatura, che agisce esternamente sulle testa (36) della colonna (16) e segue quest'ultima per un tratto iniziale di lunghezza prefissata.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che la detta corrente ha lo stesso senso di avanzamento dei campioni nella colonna gas-cromatografica.

4. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 2 e 3, caratterizzato dal fatto che il detto fluido di controllo della temperatura è un fluido gassoso introdotto all'esterno del forno e scaricato all'interno del forno.

5. Dispositivo attuante il procedimento secondo la rivendicazione 1, comprendente un dispositivo iniettore (10) montato all'esterno di un forno nel quale si trova essenzialmente la colonna (16), caratterizzato dal fatto che il detto dispositivo comprende dei mezzi (36, 62) di raffreddamento di una parte iniziale della colonna (16).

6. Dispositivo secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto di comprendere, in prossimità della testa della colonna (16), un involucro (26) circondante la colonna ed avente le sue pareti distanziate da questa, il quale si estende per una lunghezza prefissata lungo la colonna fino all'interno del forno, l'involucro (26) essendo aperto ad una estremità e collegato, all'estremità opposta, ad una sorgente (34') di un fluido avente una temperatura controllata.

7. Dispositivo secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che il detto involucro (26) è formato da un tubetto coassiale alla parte iniziale della colonna (16) ed avente un diametro interno maggiore del diametro esterno di questa, il detto tubetto formando una camera (36) collettrice nella parte a monte della colonna, con un raccordo per il collegamento alla sorgente (34') di fluido.

8. Dispositivo secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che il detto tubetto è aperto verso il forno nella sua parte a valle.

9. Dispositivo secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che il tubetto presenta esternamente un dado filettato (24) per il suo fissaggio alla base dell'iniettore, nonché un raccordo conico (30) per l'accoppiamento con il canale (18) dell'iniettore.

10. Dispositivo secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che il fluido di controllo della temperatura è aria ambiente sotto pressione.

11. Dispositivo secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto di comprendere, nella parte inferiore dell'iniettore (10) una serpentina (50) circondante l'iniettore ed estendentesi assialmente rispetto a questo per un tratto determinato, la detta serpentina (50) essendo collegata, esternamente all'iniettore, ad una sorgente (56) di alimentazione di fluido di raffreddamento e a uno scarico (58).

12. Dispositivo secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che il detto scarico (58) è collegato in ciclo chiuso all'alimentazione (56) attraverso un dispositivo di raffreddamento del fluido.

13. Dispositivo secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto di comprendere un gruppo di sollevamento dell'iniettore (10) e della colonna (16) per portare la detta parte iniziale della colonna fuori dal forno durante la fase di iniezione.

La presente invenzione concerne un procedimento e un dispositivo per l'introduzione di campioni liquidi con profilo di temperatura controllato per mezzo di introduzione di un dispositivo iniettore di campioni, direttamente sotto forma liquida di una colonna capillare gas-cromatografica, la detta colonna essendo essenzialmente alloggiata in un forno riscaldato ad una temperatura sufficiente per ottenere una vaporizzazione del campione nella colonna, il detto dispositivo iniettore essendo raffreddato all'esterno del forno, come definiti nelle rivendicazioni 1 e 5.

In particolare, l'invenzione si applica ad iniettori diretti non vaporizzanti del tipo «on column» ad esempio come descritti da Grob & Grob [Journal of Chromatography 515, pagina 311 (1978)].

Come è stato constatato dalla pratica, risulta importante, nel caso di iniettori del citato tipo «on column», evitare che si verifichino delle indesiderate volatilizzazioni dei composti del campione nel corso dell'iniezione del medesimo entro la colonna, volatilizzazioni che possono aversi nel caso in cui la temperatura dell'ago e quindi del campione superi determinati limiti nel corso dell'iniezione o all'ingresso della colonna.

Inoltre, e ciò vale per praticamente tutti i sistemi di introduzione di campioni liquidi, come è ben noto, in molti casi i sistemi di introduzione del campione attualmente utilizzati nella cromatografia gassosa non sono in grado di realizzare una opportuna introduzione del campione senza effettuare una addizionale operazione di «intrappolatura». Ciò è dovuto al fatto che, frequentemente, i volumi del campione superano spesso i valori massimi richiesti e accettati per conservare l'efficacia del sistema cromatografico.

Pertanto, una parte dell'entrata della colonna capillare per gas-cromatografia viene utilizzata come trappola fredda, che provoca la condensazione e/o la soluzione dei composti del campione. Ciò viene fino ad ora realizzato in pratica facendo in modo che i componenti vengano gradualmente liberati mediante una adatta programmazione della temperatura del forno nel quale è disposta la colonna.

Questo effetto di trappola è utile quando viene utilizzata una introduzione del tipo «split-less», ma risulta molto spesso benefico anche nel corso della normale iniezione di tipo «split-ter».

Quando vengono iniettati dei campioni diluiti utilizzando il metodo di iniezione «split-less», una parte del solvente viene condensata assieme ai composti del campione, aumentando la capacità di trappola della parte di entrata e provocando normalmente una benefica definizione dei picchi che indicano i componenti del campione nel corso dell'analisi. Tuttavia, questo effetto di solvente presenta talvolta delle conseguenze indesiderate.

Se viene utilizzato un sistema di iniezione «on column» come precedentemente indicato, i campioni vengono allora iniettati direttamente, sotto forma di soluzioni diluite, nella parte di entrata della colonna capillare. I composti devono, anche in questo caso, essere intrappolati in una zona della colonna prossima al punto di iniezione e l'operazione deve essere condotta in modo che la parte principale del solvente venga evaporata in modo sufficientemente lento da evitare la creazione di un'onda d'urto a vaporizzazione improvvisa, ma tuttavia sufficientemente rapido da evitare la formazione di un tappo liquido che si muove verso il basso della colonna.

L'attuale metodo di intrappolamento richiede il raffredda-

mento di tutta la colonna e quindi di tutto il forno nel quale la stessa è disposta, per realizzare i citati effetti di trappola e di solvente.

Per evitare gli inconvenienti dei sistemi esistenti, in particolare per consentire di realizzare un efficace effetto di «trappola» e per evitare indesiderate volatilizzazioni dei componenti del campione, senza che per questo sia necessario ricorrere a un controllo delle condizioni di lavoro del forno, viene proposto secondo l'invenzione un procedimento come inizialmente definito e caratterizzato dal fatto che una parte iniziale della colonna è raffreddata per un tratto di lunghezza prefissata, e dal fatto che si effettua una rapida variazione della temperatura immediatamente dopo il detto tratto, fino a raggiungere la temperatura del forno.

Questo procedimento consente di realizzare sia l'effetto di trappola che l'effetto di solvente, controllando la temperatura di una parte più o meno lunga del tratto iniziale della colonna, senza alterare le condizioni di temperatura del forno. Inoltre, si hanno ancora i vantaggi di permettere di portare il tratto iniziale della colonna ad una temperatura qualsiasi, ad esempio -80°C , di permettere di risparmiare energia e tempo rispetto alla procedura tradizionale, e di permettere una modificazione rapida della temperatura del tratto iniziale della colonna, con consumi di energia limitati, grazie alla piccola inerzia termica di tutto il sistema.

In generale quindi, nel corso delle operazioni più consuete, si tratta di mantenere bassa la temperatura del campione immesso nella colonna durante tutto il tratto e il periodo di immissione e nella parte iniziale della colonna, consentendo quindi un rapido aumento di tale temperatura, fino a raggiungere quella del forno, una volta superata questa parte iniziale della colonna.

Questo controllo del profilo di temperatura può essere realizzato in pratica allontanando la zona di introduzione ed il tratto iniziale della colonna dal forno, ad esempio sollevandoli dal medesimo, per tutto o parte il periodo di introduzione del campione, e ripristinando quindi la condizione normale operativa fra colonna e forno, per determinare la detta rapida variazione di temperatura.

Il controllo del profilo di temperatura può anche essere realizzato mediante formazione di una corrente di un fluido che lambisce esternamente la testa della colonna e segue coassialmente quest'ultima sostanzialmente per il detto tratto iniziale di lunghezza prefissata.

Il sistema ultimo citato può essere attuato in pratica mediante un dispositivo, particolarmente semplice ed efficace, comprendente, in prossimità della testa della colonna, una camicia circondante la colonna e disposta distanziata dalla medesima, la quale camicia si estende per un tratto predeterminato lungo la colonna stessa e forma con quest'ultima una intercapedine che è aperta ad una estremità ed è collegata, all'estremità opposta, ad una sorgente atta ad alimentare un fluido a temperatura controllata. In generale, la camicia è aperta verso la parte di valle della colonna, cioè verso il forno, e l'alimentazione del fluido, ad esempio in particolare aria compressa, avviene all'estremità opposta, o di monte, della camicia stessa.

È anche possibile prevedere un dispositivo realizzato tramite una serpentina che si estende assialmente sulla parte bassa dell'iniettore, la detta serpentina venendo quindi fatta attraversare da un fluido, liquido o gassoso, a temperatura adatta, proveniente da una adatta sorgente e scaricato all'esterno del sistema, eventualmente in circuito chiuso con un mezzo di raffreddamento.

Si è sorprendentemente constatato che applicando i principi ora detti è possibile evitare una lenta evaporazione dei componenti del campione nell'ago della siringa durante l'iniezione, ovviamente se le condizioni operative vengono scelte in modo esatto, con una vaporizzazione rapida dei componenti del cam-

pione nella fase gassosa senza che questo provochi un'onda d'urto, e ciò in quanto il tempo di riscaldamento, pur essendo breve, risulta sufficientemente lungo per impedire questo tipo di effetto indesiderato, tenuto presente il quantitativo ridotto del campione che viene usualmente iniettato nella colonna.

Oltre a ciò, si può realizzare un'adatta velocità di vaporizzazione del solvente e dei componenti del campione iniettati e/o condensati (intrappolati) nella parte di entrata della colonna, evitando gli inconvenienti provocati da una velocità di vaporizzazione troppo ridotta o troppo elevata. Infine, è possibile effettuare con facilità delle operazioni isoterme, tenuto conto che la reiniezione dei composti intrappolati a partire dalla trappola, risulta praticamente istantanea se la temperatura del forno viene mantenuta sufficientemente elevata.

Va notato che in letteratura è già stata proposta una trappola per una colonna capillare, in particolare da Schonburg [G. Schonburg, H. Husmann e F. Weeke, *Journal of Chromatography* 112, pagina 205 (1975)], ma tuttavia questo sistema noto viene utilizzato solo per la formazione di una trappola per i componenti che passano da una colonna cromatografica ad un'altra e non, come nel caso attuale, per il controllo dell'andamento delle temperature in immediata prossimità del punto di iniezione e lungo almeno il tratto finale dell'iniettore. Inoltre, il detto sistema noto richiede un dispositivo addizionale fragile e complicato, che non può essere completamente integrato nel sistema di iniezione come nel caso del dispositivo proposto. Quest'ultimo presenta ancora un ultimo vantaggio, oltre a una considerevole robustezza e facilità di manipolazione, relativo al fatto che permette il controllo di una parte di lunghezza desiderata della colonna, mediante semplice sostituzione di un dado, e cioè mediante semplice sostituzione della camicia che forma l'intercapedine nella quale scorre la corrente di controllo della temperatura, con un'altra avente lunghezza maggiore o minore.

L'invenzione verrà ora descritta con riferimento a forme di realizzazione della stessa illustrate nei disegni allegati, nei quali: la figura 1 è una sezione assiale di un iniettore al quale è applicato un dispositivo di controllo della temperatura.

La figura 2 è una sezione, simile a quella della fig. 1, ma in scala maggiore, ed illustrante più dettagliatamente il dispositivo di controllo.

La figura 3 è una sezione condotta lungo la linea III-III della fig. 2.

La figura 4 illustra, parzialmente in sezione, il dispositivo di controllo in una seconda forma di realizzazione.

Le figure da 5 a 7 sono grafici illustranti l'andamento delle temperature nell'iniezione in una colonna gas-cromatografica sotto diverse condizioni operative.

Nella fig. 1 è illustrato, in sezione assiale, un iniettore per colonne gas-cromatografiche, del tipo «on column» già noto, ad esempio del tipo Grob sopra menzionato, indicato genericamente con 10. L'iniettore, che non viene qui più particolareggiatamente descritto, è fissato mediante un dado 12 al corpo di un forno 14 nel quale è alloggiata una colonna gas-cromatografica 16. L'iniettore 10 presenta un canale calibrato interno 18 che sbocca in un'apertura inferiore 20, aperta verso il forno.

La detta apertura presenta una parte filettata 22 con la quale si impegna la filettatura esterna di un dado 24 che è a sua volta stabilmente collegato ad un tubetto 26, che termina superiormente con una testa 28 alla quale è applicato un pezzo conico 30 in grado di accoppiarsi a tenuta con una zona svasata collegante il canale 18 all'apertura 20, sotto l'azione di serraggio del dado 24. Il pezzo conico 30 presenta un passaggio 32 per il raccordo del canale 18 con l'entrata della colonna 16, mentre nella testa 28 è ricavata una camera di distribuzione, circondata la colonna 16 e collegata tramite almeno un condotto 34 all'apertura 20, che a sua volta è collegata con l'esterno tramite un condotto o raccordo 34'.

La detta camera di distribuzione è in collegamento, verso valle, con una stretta intercapedine 36 formata fra la superficie esterna della colonna 16 e la superficie interna del tubetto 26, i cui diametri sono conseguentemente differenziati, tale intercapedine essendo poi aperta inferiormente, verso il forno 14. Come è illustrato, il tubetto 26, e quindi l'intercapedine 36, si prolungano per un predeterminato tratto coassialmente alla colonna 16, entro il forno 14, la lunghezza di tale tubetto, assieme alle caratteristiche fluidodinamiche e di temperatura del fluido, determinando la lunghezza del tratto lungo il quale viene controllata la temperatura di iniezione dei campioni e si realizzano quindi i citati effetti di trappola e di solvente.

In corrispondenza dei condotti 34, 34' viene iniettata una corrente di fluido a temperatura controllata, ad esempio anche se non necessariamente, aria compressa. Questa corrente lambisce quindi l'esterno della colonna 16, scorrendo nell'intercapedine 36 sotto la guida del tubetto 26.

Nella forma di realizzazione della figura 4, la parte inferiore del corpo 10 dell'iniettore presenta una sede 50 nella quale è alloggiata una serpentina 52 atta a trasmettere o prelevare calore dall'iniettore attraverso la parte 54 del corpo di quest'ultimo. I condotti di entrata e di uscita 56 e 58 della serpentina 52 sono collegati il primo ad un'adatta sorgente di fluido, liquido o gassoso, ed il secondo ad uno scarico, oppure eventualmente, in ciclo chiuso, attraverso un dispositivo scambiatore di calore.

Con 60 è indicato il condotto di introduzione del «carrier», mentre con 62 è indicato un condotto attraverso il quale può essere introdotta aria od altro gas per cooperare al controllo del profilo di temperatura effettuato mediante la serpentina 52.

Si è constatato che, effettuando l'iniezione di campioni nel modo consueto tramite l'iniettore 10, si sono verificati i vantag-

giosi effetti precedentemente descritti, ed in particolare si è potuta evitare qualunque indesiderata volatilizzazione dei componenti del campione prima dell'entrata nella colonna e si è ottenuto un efficace effetto di «trappola» con vaporizzazione dei componenti del campione.

Questo effetto è valido non solamente per iniettori «on column», ma anche per gli altri tipi di iniettori citati precedentemente.

Nelle figure 5, 6 e 7 sono riportati tre grafici illustranti l'andamento delle temperature in un sistema come quello di fig. 1, rispettivamente con e senza utilizzazione del dispositivo illustrato.

Nei grafici, in ascisse sono riportate le temperature (in °C) del campione nei diversi punti del sistema ed in ordinate sono riportate le distanze (in cm) dal punto 40 di fig. 1, l'estremità libera del tubetto 36 trovandosi a 0,8 cm dal punto 40.

La curva di sinistra indica l'andamento delle temperature quando il dispositivo è alimentato mediante una corrente di aria a 2,5 kg/cm², la curva centrale indica lo stesso andamento con corrente d'aria a 1 kg/cm² e la curva di destra indica, a titolo di confronto, l'andamento in un iniettore privo del detto dispositivo. I grafici delle tre figure sono stati ricavati con il forno rispettivamente alle temperature di 100°C, 150°C e 200°C.

Il sistema e il dispositivo descritti possono essere applicati anche con altri sistemi e apparecchi per l'introduzione di campioni in colonne gas-cromatografiche, e il controllo dell'andamento delle temperature può essere effettuato utilizzando un qualunque fluido adatto ad una qualunque temperatura adatta, eventualmente anche ad una temperatura superiore a quella della colonna.

