



(45) 授权公告日 2011.11.30

G01N 30/24 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6155123 A, 2000. 12. 05, 全文.

US 5993654 A, 1999. 11. 30, 全文.

WO 2004/102182 A1, 2004. 11. 25, 全文.

US 4182184 A, 全文.

US 4022065 A, 1977. 05. 10, 全文.

JP 2002-228668 A, 2002. 08. 14, 全文.

CN 1407337 A, 2003. 04. 02, 全文.

审查员 陈永晖

地址 日本东京

A. 专利代理机构

公司 11127

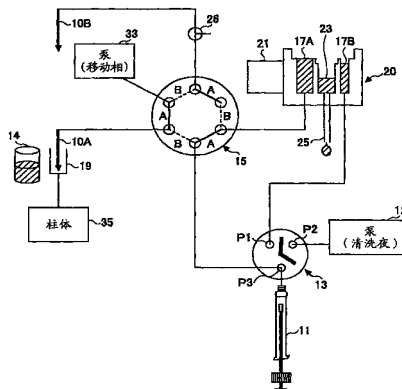
代理人 党晓林

G01N 30/16 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 11 页

试样注入装置和试样注入方法以及液体色谱装置

本发明提供一种试样注入装置和试样注入方法以及液体色谱装置,使用换向阀来控制移动相的流动,该试样注入装置具有:与分离用柱体连接的口;供给移动相的泵;一对试样注入用针;注射器;以及将试样注入用针有选择地连接到泵或注射器中的一方上、并且将另一试样注入用针连接到泵上的阀。而且,通过操作阀,在试样注入用针安装在口上时,将该试样注入用针连接到泵上。此外,构成为在将另一试样注入用针安装在口上时,将试样注入用针连接到注射器上,并且将另一试样注入用针连接到泵上。



1. 一种试样注入装置,其特征在于,

该试样注入装置具有:

与柱体连接的试样注入口;

供给移动相的移动相供给单元;

构成为可以安装在所述注入口上的第一试样注入用针;

构成为可以安装在所述注入口上的第二试样注入用针;

试样抽吸单元,其构成为可以与所述第一试样注入用针连接,并且在该连接状态下进行将试样抽吸到所述第一试样注入用针中的处理;以及

换向阀,其构成为将所述第一试样注入用针有选择地连接到所述移动相供给单元或所述试样抽吸单元中的一方上,并且能够将所述第二试样注入用针连接到所述移动相供给单元上,

该换向阀构成为,在所述第一试样注入用针安装在所述试样注入口上时,将所述第一试样注入用针连接到所述移动相供给单元上,在所述第二试样注入用针安装在所述试样注入口上时,将所述第一试样注入用针连接到所述试样抽吸单元上,并且将所述第二试样注入用针连接到所述移动相供给单元上。

2. 根据权利要求1所述的试样注入装置,其特征在于,

在将所述第二试样注入用针和所述换向阀连接起来的配管上设置有阀装置,在该第二试样注入用针脱离所述试样注入口时,该阀装置封闭该配管。

3. 一种试样注入方法,其是使用权利要求1所述的试样注入装置来对柱体注入试样的方法,其特征在于,该试样注入方法包括以下步骤:

第一步骤,将所述第一试样注入用针安装到所述试样注入口上,并且通过所述换向阀将所述第一试样注入用针连接到所述移动相供给单元,而且使所述第二试样注入用针为非连接状态;

第二步骤,通过所述换向阀将所述第一试样注入用针连接到所述试样抽吸单元上,由此将试样抽吸到该第一试样注入用针内,而且将所述第二试样注入用针安装到所述试样注入口上,并通过所述换向阀将该第二试样注入用针连接到所述移动相供给单元;以及

第三步骤,将所述第一试样注入用针安装到所述试样注入口上,并且通过所述换向阀将该第一试样注入用针连接到所述移动相供给单元上,然后将所抽吸的所述试样送向所述柱体,而且使所述第二试样注入用针为非连接状态。

4. 一种试样注入方法,其是使用权利要求1所述的试样注入装置来对柱体注入试样的方法,其特征在于,该试样注入方法包括以下步骤:

第一步骤,将所述第一试样注入用针安装到所述试样注入口上,并且通过所述换向阀将所述第一试样注入用针连接到所述移动相供给单元,而且使所述第二试样注入用针为非连接状态;

第二步骤,通过所述换向阀将所述第一试样注入用针连接到所述试样抽吸单元上,由此将试样抽吸到该第一试样注入用针内,而且将所述第二试样注入用针安装到所述试样注入口上,并通过所述换向阀将该第二试样注入用针连接到所述移动相供给单元;

第三步骤,将所述第一试样注入用针安装到所述试样注入口上,并且通过所述换向阀将该第一试样注入用针连接到所述移动相供给单元上,然后将所抽吸的所述试样送向所述

柱体,而且使所述第二试样注入用针为非连接状态,

而且,在将所述第二试样注入用针和所述换向阀连接起来的配管上设置阀装置,
在所述第一步骤和第三步骤中,通过该阀装置来封闭该配管。

5. 一种液体色谱装置,其特征在于,

该液体色谱装置具有:

与分离用柱体连接的试样注入口;

供给移动相的移动相供给单元;

构成为可以安装在所述注入口上的第一试样注入用针;

构成为可以安装在所述注入口上的第二试样注入用针;

试样抽吸单元,其构成为可以与所述第一试样注入用针连接,并且在该连接状态下进行将试样抽吸到所述第一试样注入用针中的处理;

换向阀,其构成为将所述第一试样注入用针有选择地连接到所述移动相供给单元或所述试样抽吸单元中的一方上,并且能够将所述第二试样注入用针连接到所述移动相供给单元上;

所述分离用柱体,其通过所述第一试样注入用针被供给所述移动相和所述试样,并分离该试样的成分;以及

对经所述分离用柱体分离的所述试样的成分进行检测的检测器,

将该换向阀构成为,在所述第一试样注入用针安装在所述试样注入口上时,将所述第一试样注入用针连接到所述移动相供给单元上,在所述第二试样注入用针安装在所述试样注入口上时,将所述第一试样注入用针连接到所述试样抽吸单元上,并且将所述第二试样注入用针连接到所述移动相供给单元上。

试样注入装置和试样注入方法以及液体色谱装置

技术领域

[0001] 本发明涉及试样注入装置和试样注入方法以及液体色谱装置,特别涉及使用换向阀来控制移动相的流动的试样注入装置和试样注入方法以及液体色谱装置。

背景技术

[0002] 将试样与作为移动相的液体一起加压输送向柱体、并使试样的成分分离和洗提且用检测器进行检测的液体色谱装置大体构成为包括:储存作为移动相的液体的移动相储存槽;将作为移动相的液体中的空气除去的移动相脱气装置;用于将作为移动相的液体从移动相储存槽送至检测器的泵;将试样注入到流向分离用柱体的作为移动相的液体中的试样注入装置;被用于分离试样成分的填充剂充满的分离用柱体;将分离用柱体保持为大致恒定的温度的柱体恒温槽;以及检测经洗提的试样的成分的检测器等。

[0003] 其中,试样注入装置例如如专利文献1所示那样具有换向阀。该换向阀构成为,在向试样注入用针中注入试样的情况下,将试样注入用针注入到试样中,然后将试样注入用针安装在试样注入口上进行抽吸,将所得的试样与移动相流一起输送向柱体。图1表示此种试样注入装置的一个实例。

[0004] 该图中所示的试样注入装置具有试样注入用针100(100A~100C)、泵103、注射器111、清洗液用泵112、阀113、试样用容器114、注射阀(换向阀)115、清洗装置120、试样注入口124以及未图示的针移动单元等。

[0005] 注射阀115具有六个口,各口上连接有试样注入用针100、移动相用泵103、阀113、清洗装置120及试样注入口124。注射阀115构成为对图中实线A所示的连接状态(以下称为连接状态A)和图中虚线B所示的连接状态(称为连接状态B)进行切换。

[0006] 在对试样的测定开始前,注射阀115处于连接状态A,且试样注入用针100成为安装在试样注入口124上的状态(用标号100A表示该状态的试样注入用针100)。该试样注入用针100A经注射阀115而连接到泵103上,且试样注入口124经配管125和注射阀115而与分离用柱体105连接。因此,在该连接状态下,从泵103供给的移动相经试样注入用针100A、试样注入口124、配管125、注射阀115提供给分离用柱体105。

[0007] 另一方面,在将试样吸入到试样注入用针100中时,将注射阀115切换为连接状态B,并且将试样注入用针100插入到试样用容器114中(用标号100B表示该状态的试样注入用针100)。在该连接状态B下,试样注入用针100B经注射阀115和阀113而连接到注射器111上。因此,通过操作注射器11,试样用容器114内的试样被抽吸到试样注入用针100B内。此外,在连接状态B下,泵103经注射阀115而连接到分离用柱体105上,所以即使在通过试样注入用针100来对试样进行抽吸处理的期间内,也对分离用柱体105持续供给移动相。

[0008] 接着,在将抽吸到试样注入用针100中的试样朝向分离用柱体105输送时,首先将试样注入用针100插入到清洗装置120的清洗部117B内,接着插入到清洗部117A内并进行针外周的清洗。通过在预定的定时将阀113连接到清洗液用泵112,清洗装置120的清洗

部 117A、117B 始终被供给新的清洗剂。此外,剩余的清洗液从废液口 123 排出。

[0009] 接着,将已清洗的试样注入用针 100 插入到试样注入口 124,并且再次使注射阀 115 成为连接状态 A。由此,从泵 103 向试样注入用针 100A 供给的移动相将试样从试样注入用针 100A 送出到试样注入口 124,而后,试样随着移动相的流动通过配管 125 和注射阀 115,供给至分离用柱体 105。这样,在现有的试样注入装置中构成为,在将试样从试样注入用针 100A 输送到分离用柱体 105 时,试样在注射阀 115 内通过而供给至分离用柱体 105。

[0010] 专利文献 1:日本特开平 10-010103 号公报

[0011] 但是,近年来,如上构成的液体色谱装置的检测灵敏度提高,被称为携带 (carry over) 的现象也随之成为问题。所谓携带是在时序上之前经测定的试样的物质残留在液体色谱装置内、并且正好出现在了当前测定的试样中存在该物质的检测结果的现象,其使分析结果的可靠性下降。

[0012] 该携带是由于以下情况而发生的:在试样注入装置中向作为移动相的液体注入试样时,试样吸附残留在试样注入装置内的金属和 / 或树脂上,在注入后面的试样时,该残留的试样被导入到液体色谱分析系统中。

[0013] 于是,为了防止试样残留在试样注入装置内,进行了以下动作:设置清洗液用泵 112、阀 113 和清洗装置 120 等,以清洗采集了试样后的试样注入用针 100 的外壁、注入了试样后的试样注入用针 100 的内壁等。由此,虽然能够针对携带取得一定的效果,但在高精度的测定中,这种效果并不充分。

发明内容

[0014] 本发明是为了解决上述的现有技术的问题而完成,其总的目的在于提供一种经改良的有实用性的试样注入装置和试样注入方法以及液体色谱装置。

[0015] 本发明的更具体的目的是提供一种能更可靠地减少携带的试样注入装置和试样注入方法以及液体色谱装置。

[0016] 为实现该目的,本发明提供一种试样注入装置,其特征在于,该试样注入装置具有:与柱体连接的试样注入口;供给移动相的移动相供给单元;构成为可以安装在所述注入口上的第一试样注入用针;构成为可以安装在所述注入口上的第二试样注入用针;试样抽吸单元,其构成为可以与所述第一试样注入用针连接,并且在该连接状态下进行将试样抽吸到所述第一试样注入用针中的处理;以及换向阀,其构成为将所述第一试样注入用针有选择地连接到所述移动相供给单元或所述试样抽吸单元中的一方上,并且能够将所述第二试样注入用针连接到所述移动相供给单元上,该换向阀构成为,在所述第一试样注入用针安装在所述试样注入口上时,将所述第一试样注入用针连接到所述移动相供给单元上,在所述第二试样注入用针安装在所述试样注入口上时,将所述第一试样注入用针连接到所述试样抽吸单元上,并且将所述第二试样注入用针连接到所述移动相供给单元上。

[0017] 根据上述发明,通过切换换向阀,在第一试样注入用针安装在试样注入口上的状态下,第一试样注入用针被连接到移动相供给单元上。由此,从移动相供给单元供给的移动相经第一试样注入用针和试样注入口供给至柱体中。

[0018] 此外,在第二试样注入用针安装在试样注入口上的状态下,通过切换换向阀,第一试样注入用针被连接到试样抽吸单元上,并且第二试样注入用针被连接到移动相供给单元

上。由此,从移动相供给单元供给的移动相经第二试样注入用针和试样注入口供给至柱体中。此外,通过第一试样注入用针与试样抽吸单元的连接,可使用试样抽吸单元将试样抽吸到第一试样注入用针内。

[0019] 如上所述,通过构成为能够将第一和第二试样注入用针有选择地安装到试样注入口上,可将柱体从换向阀分离。即,不将柱体连接到换向阀上,而能够从与移动相供给单元连接的第一或第二试样注入用针向柱体一直供给移动相。由此,通过将吸取有试样的第一试样注入用针安装到试样注入口上,可不经换向阀来向柱体供给试样,所以能够防止如以往那样在换向阀中残留试样。

[0020] 此外,在上述发明中,也可以构成为,在将所述第二试样注入用针和所述换向阀连接起来的配管上设置有阀装置,在该第二试样注入用针脱离所述试样注入口时,该阀装置封闭该配管。

[0021] 通过这样构成,通过在将第二试样注入用针和换向阀连接起来的配管上设置阀装置,可防止在第二试样注入用针从试样注入口脱离时,移动相从第二试样注入用针泄漏。

[0022] 此外为实现上述目的的本发明是一种试样注入方法,其是使用上述发明的试样注入装置来对柱体注入试样的方法,其特征在于,该试样注入方法包括以下步骤:第一步骤,将所述第一试样注入用针安装到所述试样注入口上,并且通过所述换向阀将所述第一试样注入用针连接到所述移动相供给单元,而且使所述第二试样注入用针为非连接状态;第二步骤,通过所述换向阀将所述第一试样注入用针连接到所述试样抽吸单元上,由此将试样抽吸到该第一试样注入用针内,而且将所述第二试样注入用针安装到所述试样注入口上,并通过所述换向阀将该第二试样注入用针连接到所述移动相供给单元;以及第三步骤,将所述第一试样注入用针安装到所述试样注入口上,并且通过所述换向阀将该第一试样注入用针连接到所述移动相供给单元上,然后将所抽吸的所述试样送向所述柱体,而且使所述第二试样注入用针为非连接状态。

[0023] 根据上述发明,由于在第一步骤中将第一试样注入用针安装到试样注入口上,并且通过换向阀将该第一试样注入用针连接到移动相供给单元,所以移动相经第一试样注入用针供给至柱体。此时,第二试样注入用针为非连接状态,尤其不能发挥功能。

[0024] 在第二步骤中,由于通过换向阀与移动相供给单元连接的第二试样注入用针安装在试样注入口上,所以移动相经第二试样注入用针供给至柱体。此外,由于第一试样注入用针通过换向阀而连接到试样抽吸单元上,所以试样被抽吸到第一试样注入用针内。

[0025] 在第三步骤中,通过将吸取有试样的第一试样注入用针安装到试样注入口上,并且通过换向阀将第一试样注入用针连接到移动相供给单元上,试样在不通过换向阀内的情况下送向柱体。这样,可防止如以往那样在换向阀中残留试样。

[0026] 此外,在上述发明中,也可以构成为,在将所述第二试样注入用针和所述换向阀连接起来的配管上设置有阀装置,在所述第一和第三步骤中,通过该阀装置来封闭该配管。

[0027] 通过如上构成,在第二试样注入用针相对于试样注入口为非连接的状态下,通过阀装置来封闭将第二试样注入用针和换向阀连接起来的配管,因此可防止移动相从第二试样注入用针泄漏。

[0028] 此外,在上述发明中,也可以构成为,液体色谱装置具有:与分离用柱体连接的试样注入口;供给移动相的移动相供给单元;构成为可以安装在所述注入口上的第一试样

注入用针；构成为可以安装在所述注入口上的第二试样注入用针；试样抽吸单元，其构成为可以与所述第一试样注入用针连接，并且在该连接状态下进行将试样抽吸到所述第一试样注入用针中的处理；换向阀，其构成为将所述第一试样注入用针有选择地连接到所述移动相供给单元或所述试样抽吸单元中的一方上，并且能够将所述第二试样注入用针连接到所述移动相供给单元上；所述分离用柱体，其通过所述第一试样注入用针被供给所述移动相和所述试样，并分离该试样的成分；以及对经所述分离用柱体分离的所述试样的成分进行检测的检测器，将该换向阀构成为，在所述第一试样注入用针安装在所述试样注入口上时，将所述第一试样注入用针连接到所述移动相供给单元上，在所述第二试样注入用针安装在所述试样注入口上时，将所述第一试样注入用针连接到所述试样抽吸单元上，并且将所述第二试样注入用针连接到所述移动相供给单元上。

[0029] 通过如上构成，通过将吸取有试样的第一试样注入用针安装在试样注入口上，能够在不经换向阀的情况下将试样供给至柱体，所以可防止如以往那样在换向阀中残留试样。因此，可抑制携带的发生并能够实现检测精度的提高。

[0030] 根据本发明，由于能够防止试样残留在换向阀中，所以可充分减少携带。此外，通过使从注入口到柱体入口不经过换向阀，可使试样的扩散为最小，因此能够提高检测峰的理论塔板数。

[0031] 附图说明

[0032] 图 1 是表示作为现有的一个实例的试样注入装置的结构图。

[0033] 图 2 是表示作为本发明的一个实施例的试样注入装置的结构图。

[0034] 图 3 是表示安装了作为本发明的一个实施例的试样注入装置的液体色谱装置的结构图。

[0035] 图 4 是说明使用了作为本发明的一个实施例的试样注入装置的试样注入方法的图，其是表示待机状态的图。

[0036] 图 5 是说明使用了作为本发明的一个实施例的试样注入装置的试样注入方法的图，其是表示试样采集时的状态的图。

[0037] 图 6 是说明使用了作为本发明的一个实施例的试样注入装置的试样注入方法的图，其是表示试样注入用针的预备清洗时的状态的图。

[0038] 图 7 是说明使用了作为本发明的一个实施例的试样注入装置的试样注入方法的图，其是表示试样注入用针的超声波清洗时的状态的图。

[0039] 图 8 是说明使用了作为本发明的一个实施例的试样注入装置的试样注入方法的图，其是表示试样分析时的状态的图（其 1）。

[0040] 图 9 是说明使用了作为本发明的一个实施例的试样注入装置的试样注入方法的图，其是表示试样分析时的状态的图（其 2）。

[0041] 图 10 是用于说明本发明的效果的图（其 1）。

[0042] 图 11 是用于说明本发明的效果的图（其 2）。

[0043] 标号说明

[0044] 1：试样注入装置；10A、10B：试样注入用针；11：注射器；12：清洗液用泵；13：阀；14：试样用容器；15：注射阀；17A、17B：清洗部；18：清洗液用容器；19：注射口；20：清洗装置；26：防漏液三通电磁阀；30：液体色谱装置；31：移动相储存槽；32：移动相脱气装置；

33 :泵 ;35 :分离用柱体。

具体实施方式

[0045] 下面参照附图来说明用于实施本发明的最佳方式。

[0046] 图 2 是表示作为本发明的一个实施例的试样注入装置 1 的主要部分结构的立体图,图 3 是表示设置了该试样注入装置 1 的液体色谱装置 30 的结构方框图。首先,使用图 3 来对液体色谱装置 30 的结构进行说明。

[0047] 液体色谱装置 30 大致构成为具有:储存作为移动相的液体的移动相储存槽 31;将作为移动相的液体中的空气除去的移动相脱气装置 32;用于将作为移动相的液体从移动相储存槽 31 送至检测器 37 的泵 33(相当于权利要求书中记载的移动相供给单元);将试样注入到流向分离用柱体 35 的作为移动相的液体中的试样注入装置 1;被用于分离试样成分的填充剂充满的分离用柱体 35;将分离用柱体 35 保持为恒定的温度的柱体恒温槽 36;以及检测经洗提的试样的成分的检测器 37 等。此外,从实现测定稳定化方面考虑,优选的是:从移动相储存槽 31 通过泵 33 经试样注入装置 1 供给至分离用柱体 35 的移动相被一直供给至分离用柱体 35。

[0048] 接下来,参照图 2 和图 4 来对试样注入装置 1 的结构进行说明。此外,图 4 是表示试样注入装置 1 的各结构要素的连接图。试样注入装置 1 大致由第一和第二试样注入用针 10A、10B、注射器 11(相当于权利要求书中记载的试样抽吸单元)、清洗液用泵 12、阀 13、试样用容器 14、注射阀 15、清洗液用容器 18、清洗装置 20 以及未图示的针移动单元等构成。

[0049] 根据本实施例的试样注入装置 1,以设有两个试样注入用针 10A、10B 为特征。其中,第一试样注入用针 10A 构成为可经注射阀 15 和阀 13 连接到注射器 11 上。并且,第一试样注入用针 10A 构成为还可经注射阀 15 与泵 33 连接。

[0050] 在通过各阀 13、15 的切换而将第一试样注入用针 10A 连接到注射器 11 上时,通过推拉注射器 11,可对第一试样注入用针 10A 进行试样的吸入和排出。此外,在通过注射阀 15 的切换而将第一试样注入用针 10A 经注射阀 15 连接到泵 33 上时,移动相从泵 33 供给至第一试样注入用针 10A。

[0051] 此外,第二试样注入用针 10B 构成为可经注射阀 15 连接到泵 33 上。而且,在通过注射阀 15 的切换而将第二试样注入用针 10B 经注射阀 15 连接到泵 33 上时,移动相从泵 33 供给至第二试样注入用针 10B。

[0052] 在将该第二试样注入用针 10B 和注射阀 15 连接起来的配管上设置有防漏液三通电磁阀 26。在第二试样注入用针 10B 处于移动过程中等没有安装在注射口 19 上的状态下,在注射阀 15 处于图中 B 所示的连接状态时,该防漏液三通电磁阀 26 关闭,其是为了防止移动相从第二试样注入用针 10B 流出而设置的。

[0053] 此外,清洗液用容器 18 在内部储存有清洗液,该清洗液用容器 18 连接到清洗液用泵 12 上(在图 4 中,省略清洗液用容器 18 的图示)。在清洗液用容器 18 中储存的清洗液构成为由清洗液用泵 12 吸入并压送到阀 13。

[0054] 阀 13 可将通过清洗液用泵 12 而从清洗液用容器 18 送出的清洗液有选择地供给到清洗装置 20 或第一试样注入用针 10A。具体为,阀 13 构成为具有三个口 P1 ~ P3,且可有选择地将其中的两个口连接起来。

[0055] 此外,注射器 11 和注射阀 15 皆连接在阀 13 的口 P3 上,由此,注射器 11 和注射阀 15 始终处于连接状态。另外,阀 13 构成为可使各口 P1 ~ P3 处于都不与其它口连接的状态。

[0056] 清洗装置 20 构成为设有清洗部 17A、17B、超声波振子 21、废液口 23 以及废液配管 25 等。该清洗装置 20 在通过阀 13 的切换而与清洗液用泵 12 连接时,从清洗液用容器 18 供给清洗液(在本实施例中,选定为水)。另外,超过一定量的剩余清洗液流入废液口 23,并从与之连接的废液配管 25 作为废液向外部排出。

[0057] 该清洗装置 20 通过如后述那样插入第一试样注入用针 10A 来清洗在第一试样注入用针 10A 上附着的试样,从而起到抑制携带发生的功能。此外,清洗装置 20 中设有超声波振子 21,从而构成为能够通过超声波清洗第一试样注入用针 10A。这样,可提高第一试样注入用针 10A 的清洗效果,并能更可靠地抑制携带的发生。

[0058] 注射口 19 与分离用柱体 35 连接。即,在根据本实施例的试样注入装置 1 中,注射口 19 不与注射阀 15 连接,从而构成为从注射阀 15 完全分离独立。如下面所述,吸取了试样的第一试样注入用针 10A 安装在注射口 19 上,通过将试样排出到注射口 19,该试样随着移动相的流动送出到分离用柱体 35。

[0059] 注射阀 15 具有六个口,在各口上连接有第一试样注入用针 10A、第二试样注入用针 10B、阀 13、泵 33、清洗装置 20。该注射阀 15 构成为切换图中实线 A 所示的连接状态(以下称为连接状态 A)和图中虚线 B 所示的连接状态(称为连接状态 B)。

[0060] 在注射阀 15 为连接状态 A 的情况下,第一试样注入用针 10A 经注射阀 15 与泵 33 连接,阀 13 经注射阀 15 与清洗装置 20 的清洗部 17A 连接。此时,第二试样注入用针 10B 处于与任何部件都不连接的状态。此外,在注射阀 15 为连接状态 B 的情况下,第一试样注入用针 10A 处于经注射阀 15 与阀 13 连接的状态,第二试样注入用针 10B 处于经注射阀 15 与泵 33 连接的状态。

[0061] 接着,参照图 4 至图 9,对如上述构成的试样注入装置 1 的动作和使用该试样注入装置 1 将试样向分离用柱体 35 注入的注入方法进行说明。

[0062] 图 4 表示处于进行试样采集之前的待机状态(第一步骤)的试样注入装置 1。在该待机状态下,注射阀 15 处于连接状态 A,且阀 13 处于使所有的口 P1 ~ P3 都不连接的状态。再有,通过未图示的针移动单元,第一试样注入用针 10A 被安装在注射口 19 上。

[0063] 此外,第二试样注入用针 10B 通过针移动单元而在注射口 19 的附近位置待机,在该待机状态下,第二试样注入用针 10B 处于不发挥任何功能的非连接状态。再有,防漏液三通电磁阀 26 处于使连接第二试样注入用针 10B 和注射阀 15 的配管封闭的状态。

[0064] 因此,在待机状态下,构成为从泵 33 供给的移动相经第一试样注入用针 10A、注射口 19 供给至分离用柱体 35。

[0065] 图 5 表示将试样吸入第一试样注入用针 10A 中的试样采集状态(第二步骤)。在试样采集状态下,第一试样注入用针 10A 通过针移动单元插入到试样用容器 14 内,并且代替第一试样注入用针 10A 将第二试样注入用针 10B 安装在注射口 19 上。此外,注射阀 15 进行向连接状态 B 切换的处理。此外,防漏液三通电磁阀 26 也进行切换,第二试样注入用针 10B 处于与注射阀 15 连通的状态。

[0066] 因此,在试样采集状态下,将从泵 33 供给的移动相经第二试样注入用针 10B、注

射口 19 供给至分离用柱体 35。因此,安装在注射口 19 上的针即使从第一试样注入用针 10A 换成第二试样注入用针 10B,也是一直对分离用柱体 35 供给移动相,从而可保持测定的稳定。

[0067] 此外,第一试样注入用针 10A 经注射阀 15 和阀 13 而连接在注射器 11 上。因此,通过使用注射器 11 来进行抽吸操作,试样用容器 14 内的试样被抽吸到第一试样注入用针 10A 中。此时,试样的抽吸量设定为所抽吸的试样不会进入到注射阀 15 中的程度的量。这样,也能够防止试样附着在注射阀 15 内,从而能够抑制携带的发生。此外,为了增加抽吸量,可形成为在第一试样注入用针 10A 上设置有试样环管的结构。

[0068] 图 6 和图 7 表示清洗由于插入到试样用容器 14 内的试样中而在第一试样注入用针 10A 的外壁上附着的试样的处理。图 6 表示粗略清洗在第一试样注入用针 10A 的外壁上附着的试样的预清洗处理,图 7 表示更可靠地清洗在第一试样注入用针 10A 的外壁上附着的试样的超声波清洗处理。

[0069] 在图 6 所示的预清洗处理中,将注射阀 15 保持为连接状态 B,同时通过针移动单元将第一试样注入用针 10A 插入到清洗装置 20 的清洗部 17B 中。此外,切换阀 13 使口 P1 和口 P2 连接,经清洗液用泵 12 将清洗液用容器 18 内的清洗液供给至清洗部 17B。因此,清洗液向清洗部 17B 内喷出,由此第一试样注入用针 10A 的外壁被进行了预清洗。此外,从清洗部 17B 溢出的清洗液经废液口 23 和废液配管 25 排出。

[0070] 接着,在图 7 所示的超声波清洗处理中,将注射阀 15 保持为连接状态 B,同时通过针移动单元将第一试样注入用针 10A 插入到清洗装置 20 的清洗部 17A 中。此外,阀 13 再次切换到口 P1 ~ P3 均不连接的状态。在该状态下,驱动超声波振子 21 以产生超声波。这样,装填在清洗部 17A 中的清洗液进行超声波振动,从而可靠地清洗附着在第一试样注入用针 10A 的外壁上的试样。此外,即使在上述的清洗处理中,移动相也会从泵 33 经注射阀 15、第二试样注入用针 10B、注射口 19 持续供给至分离用柱体 35。

[0071] 在上述试样的清洗处理结束时,进行将抽吸到第一试样注入用针 10A 中的试样供给至分离用柱体 35 的处理。图 8 表示将试样供给至分离用柱体 35 的状态(第三步骤)。

[0072] 在该试样供给状态下,注射阀 15 再次从连接状态 B 切换到连接状态 A,且第一试样注入用针 10A 通过未图示的针移动单元也再次安装在注射口 19 上。再有,第二试样注入用针 10B 也通过针移动单元移动到注射口 19 附近的待机位置。

[0073] 在第二试样注入用针 10B 开始该移动动作时,防漏液三通电磁阀 26 使连接第二试样注入用针 10B 和注射阀 15 的配管封闭。此外,在试样供给状态(第三步骤)中,将吸取了试样的第一试样注入用针 10A 安装在注射口 19 上,并且第一试样注入用针 10A 通过注射阀 15 连接在泵 33 上。

[0074] 由此,第一试样注入用针 10A 内的试样在不通过注射阀 15 的情况下输送至分离用柱体 35。此外,送出到分离用柱体 35 的试样在分离用柱体 35 进行了预定的分离后,被送至检测器 37 进行测定(分析)处理。

[0075] 这样,根据本实施例的试样注入装置 1 和使用其的试样注入方法,能可靠地防止如以往那样试样残留在注射阀 15 内,从而能可靠地抑制携带的发生。此外,通过抑制试样注入装置 1 内的携带的发生,可实现理论塔板数的提高。

[0076] 此外,也可以利用该试样供给状态(试样的分析处理过程中)的时间,进行清洗部

17A 的清洗液的更换处理。在该情况下,如图 9 所示,可以将阀 13 切换为连接口 P2 和口 P3,将清洗液用容器 18 内的清洗液经清洗液用泵 12、阀 13、注射阀 15 供给至清洗装置 20 的清洗部 17A。

[0077] 这样,由于进行第一试样注入用针 10A 的清洗处理而被污染的清洗液经废液口 23 和废液配管 25 排出,在清洗部 17A 中装填的是没有被试样污染的清洁的清洗液。因此,在下次的清洗处理中,能更可靠地清洗在第一试样注入用针 10A 的外壁上附着的试样,从而可抑制经第一试样注入用针 10A 的携带的发生。

[0078] 实施例 1

[0079] 下面,参照图 10 和图 11 来说明针对本发明的液体色谱装置进行的携带评价的结果。

[0080] 使用设有图 2 和图 4 所示的试样注入装置 1 的、图 3 所示的液体色谱装置 30 来进行关于携带的评价。在图 10 所示的评价中,作为液体色谱的移动相的溶剂,使用 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶剂(体积比 70 : 30)。此外,在图 11 所示的评价中,作为液体色谱的移动相的溶剂,使用含 100 mM 的 Na_2ClO_4 的 10mM 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (pH2.6)/ CH_3CN 的混合溶剂(体积比 55 : 45)。此外,移动相的溶剂的流速为 200 $\mu\text{l}/\text{分}$ 。此外,使用水来作为清洗液。

[0081] 另外,在图 10 和图 11 的评价中,实施例的分离用柱体 35 和比较例的分离用柱体 105 都使用内径 2mm $\times$ 长度 150mm 的同一柱体,并使用柱体恒温槽 36 来将分离用柱体 35 的温度保持为 40 $^\circ\text{C}$ 。在作为液体色谱的固定相的柱体填充剂中,在实施例和比较例中皆使用粒径为 5 微米的十八烷基化硅胶(オクタデシル化シリカゲル)。作为用于评价携带的试样,在图 10 所示的评价中使用尿嘧啶,在图 11 所示的评价中使用容易引起携带的碱性且憎水性的氯己定(クロロヘキシジン)。此外,作为检测器,采用了使用波长为 254nm 的紫外线的吸光光度检测器。

[0082] 图 10 所示的实施例表示使用本实施例的试样注入装置 1 的情况下的实验结果,该试样注入装置 1 构成为能够在不通过注射阀 15 的情况下将采集到第一试样注入用针 10A 中的试样直接供给至分离用柱体 35。与此相对,图 10 所示的比较例表示使用构成为如以往那样使采集到试样注入用针 100 中的试样通过注射阀 115 的内部供给至分离用柱体 105 的试样注入装置(参照图 1)的情况下的实验结果。

[0083] 根据该图,比较例的 5% 的峰宽是 0.2374,从而理论塔板数是 7659。与之相对,在实施例中,5% 的峰宽是 0.2201,理论塔板数是 8686,与比较例相比,大约高 1000 级左右。如上所述,在比较例和实施例中,所使用的柱体和柱体填充剂相同,且用于评价的试样的注入量也相同,所以从该实验结果可知,根据本实施例的试样注入装置 1,与以往相比,峰陡峭地出现,从而可彻底地进行分离。

[0084] 此外,图 11 表示在上述实验条件下注入氯己定来作为试样并进行第一次的测定,从第二次到第六次不注入试样(氯己定)仅使移动相流动来进行测定的结果。作为具体的测定方法,首先求出在注入试样的第一次的测定中出现的峰的峰面积(设为 S_1)。接着,然后测定在仅使移动相流动而进行的第二次到第六次的测定中的第二次的测定中出现的峰的峰面积(设为 S_2),并运算峰面积 S_2 相对于该峰面积 S_1 的比例(S_2/S_1)。

[0085] 图 11 将使用现有的试样注入装置来实施该实验的实验结果(比较例)和使用本实施例的试样注入装置 1 来实施该实验的实验结果(实施例)进行对比并表示。峰面积 S_2

相对于峰面积 S1 的比例（以下称为峰面积比例）在第二次以后的仅使移动相流动的情况下的测定中，本来应该没有任何峰被洗提，因而可以说峰面积比例（S2/S1）越小，则越能抑制携带。

[0086] 于是，着眼于图 11 可知，在比较例中，峰面积比例（S2/S1）的四次的实验结果的平均值是 0.0020，相对于此，在实施例 1 中，峰面积比例（S2/S1）的四次的实验结果的平均值是 0.0009，大幅度减小。因此，从图 10 的实验结果可知，通过使用本实施例的试样注入装置 1 和试样注入方法，可减少携带，从而能够提高使用试样注入装置 1 的液体色谱装置 30 的分析精度。

[0087] 本国际申请要求 2005 年 1 月 24 日提出的日本专利申请 2005-015583 号的优先权，本国际申请中引用了 2005-015583 号的全部内容。

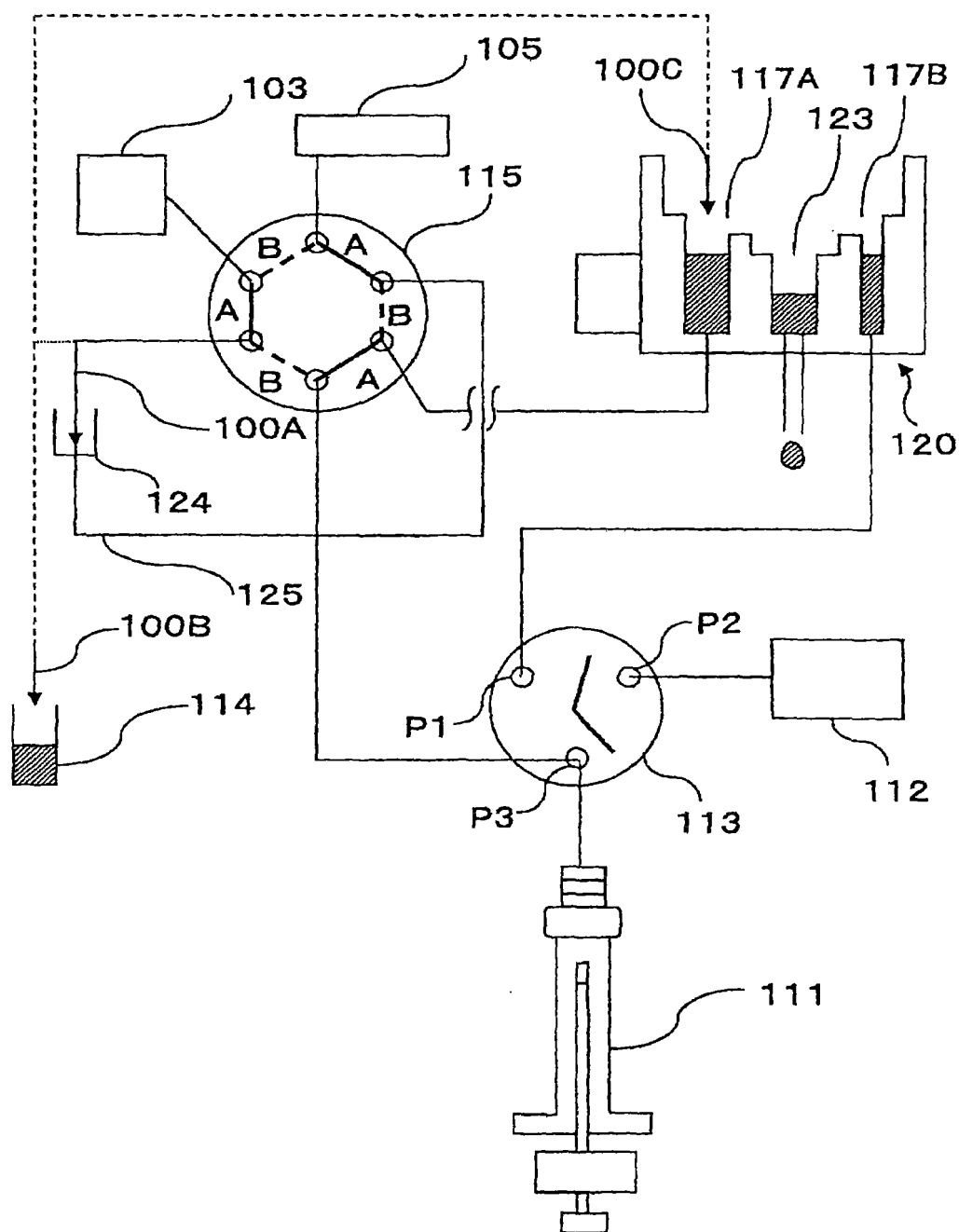


图 1

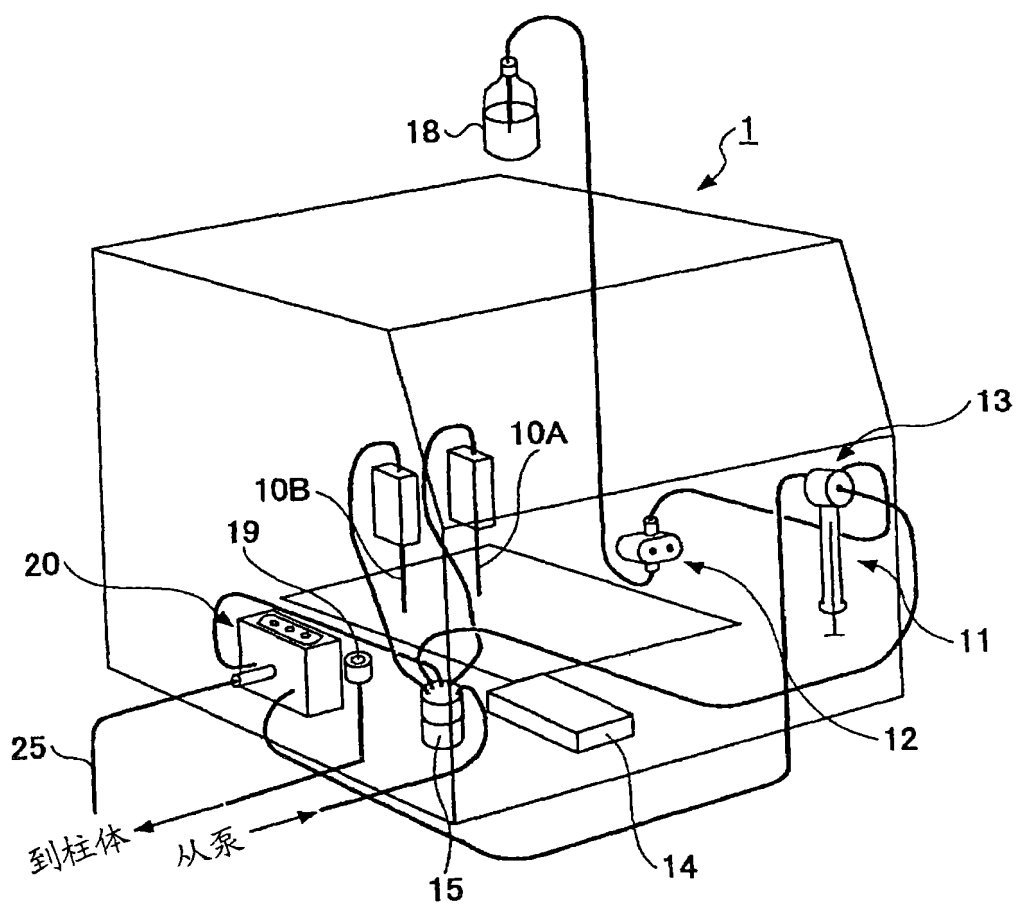


图 2

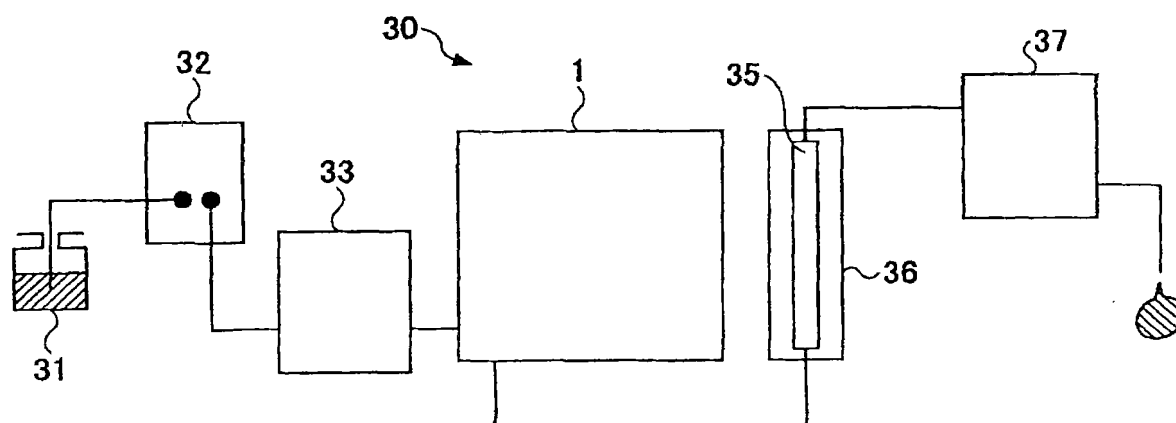


图 3

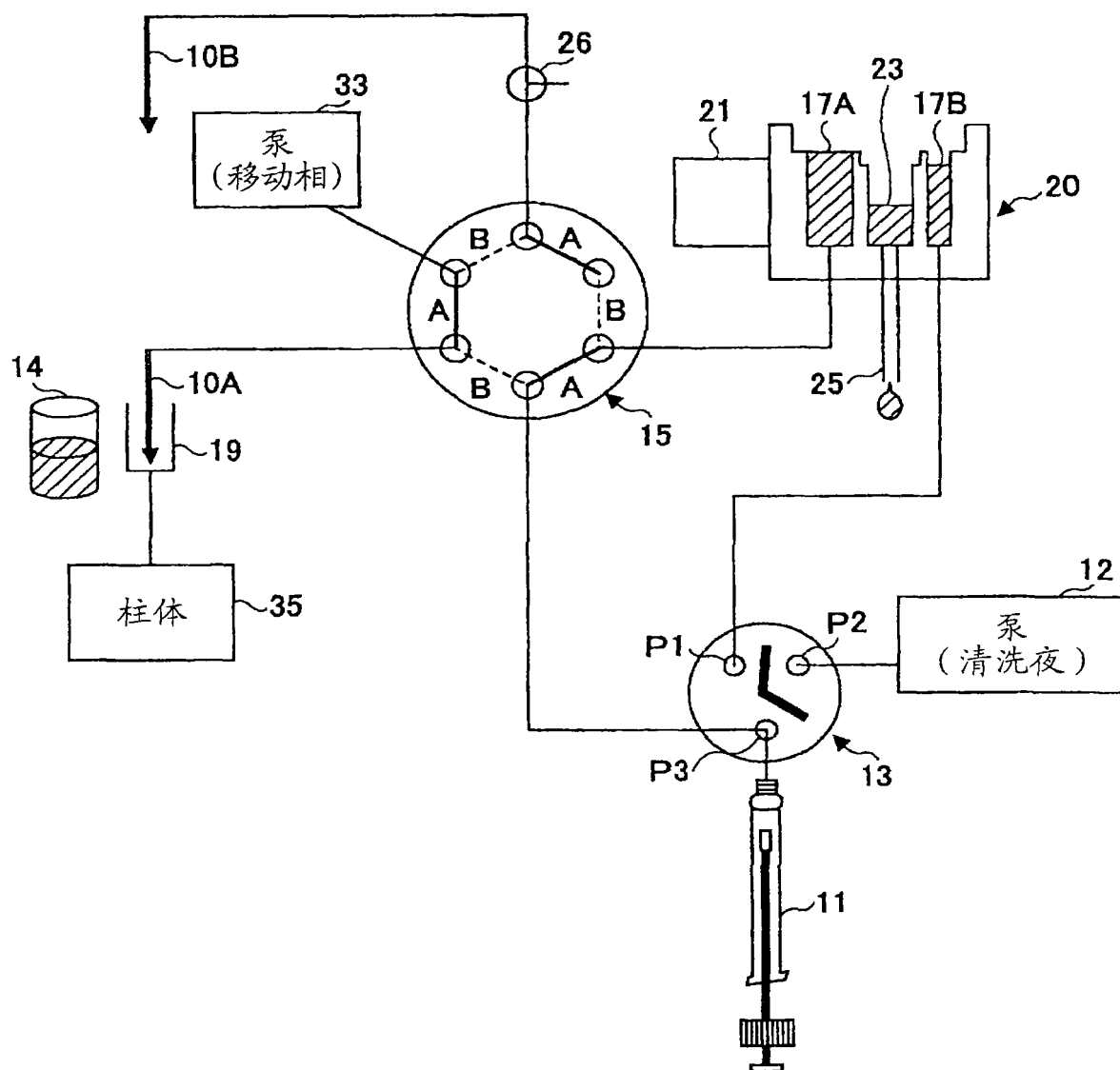


图 4

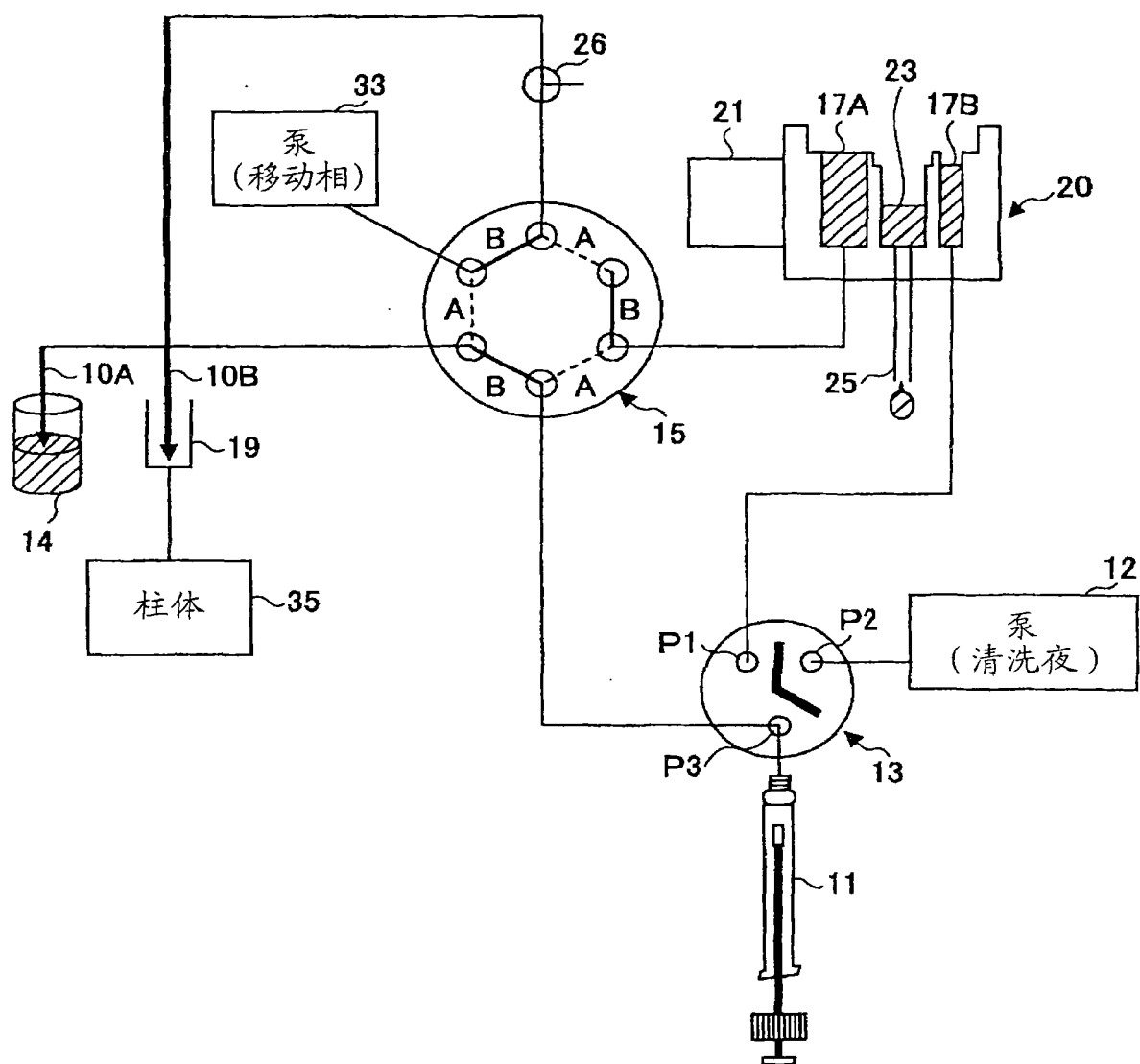


图 5

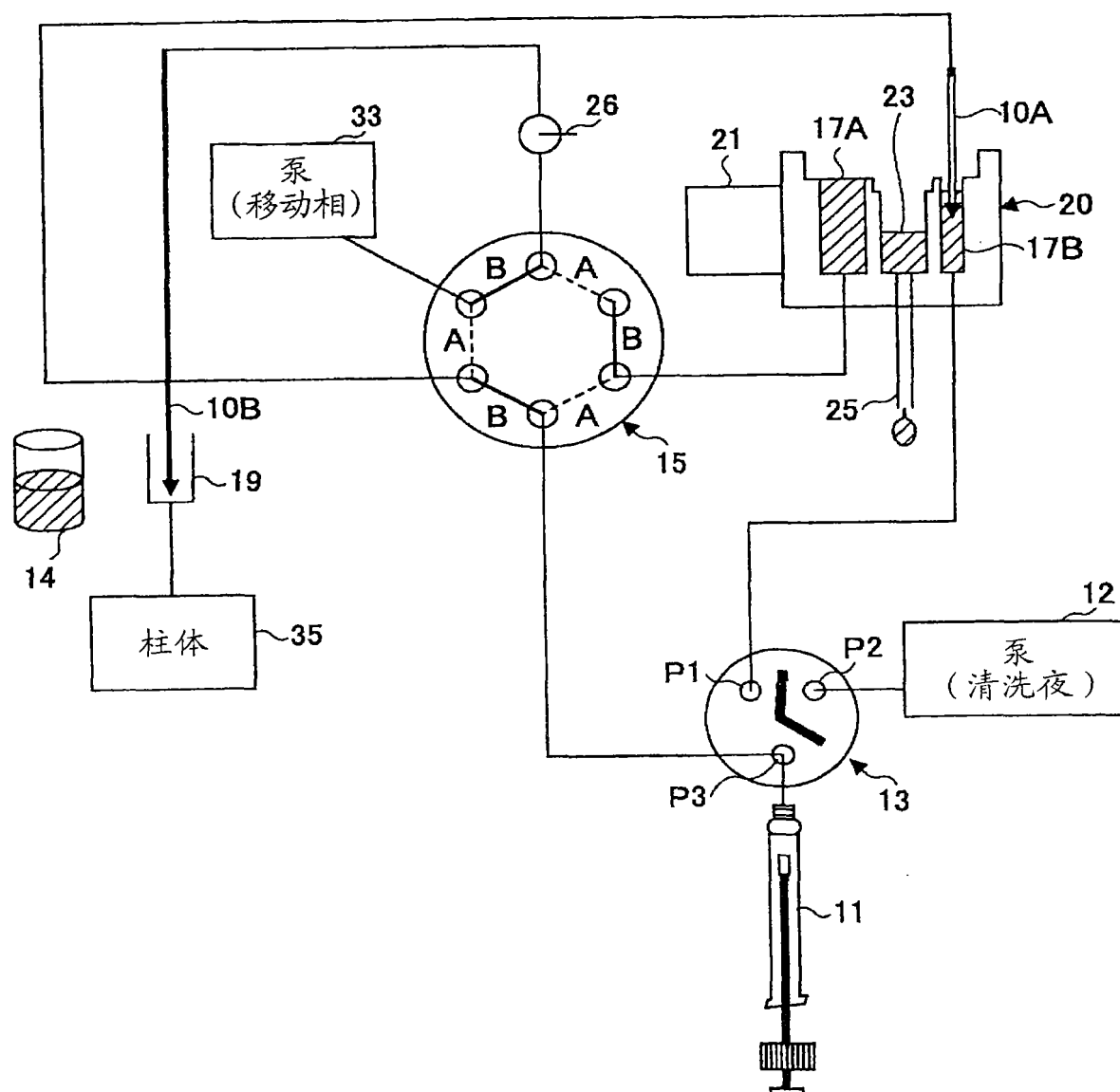


图 6

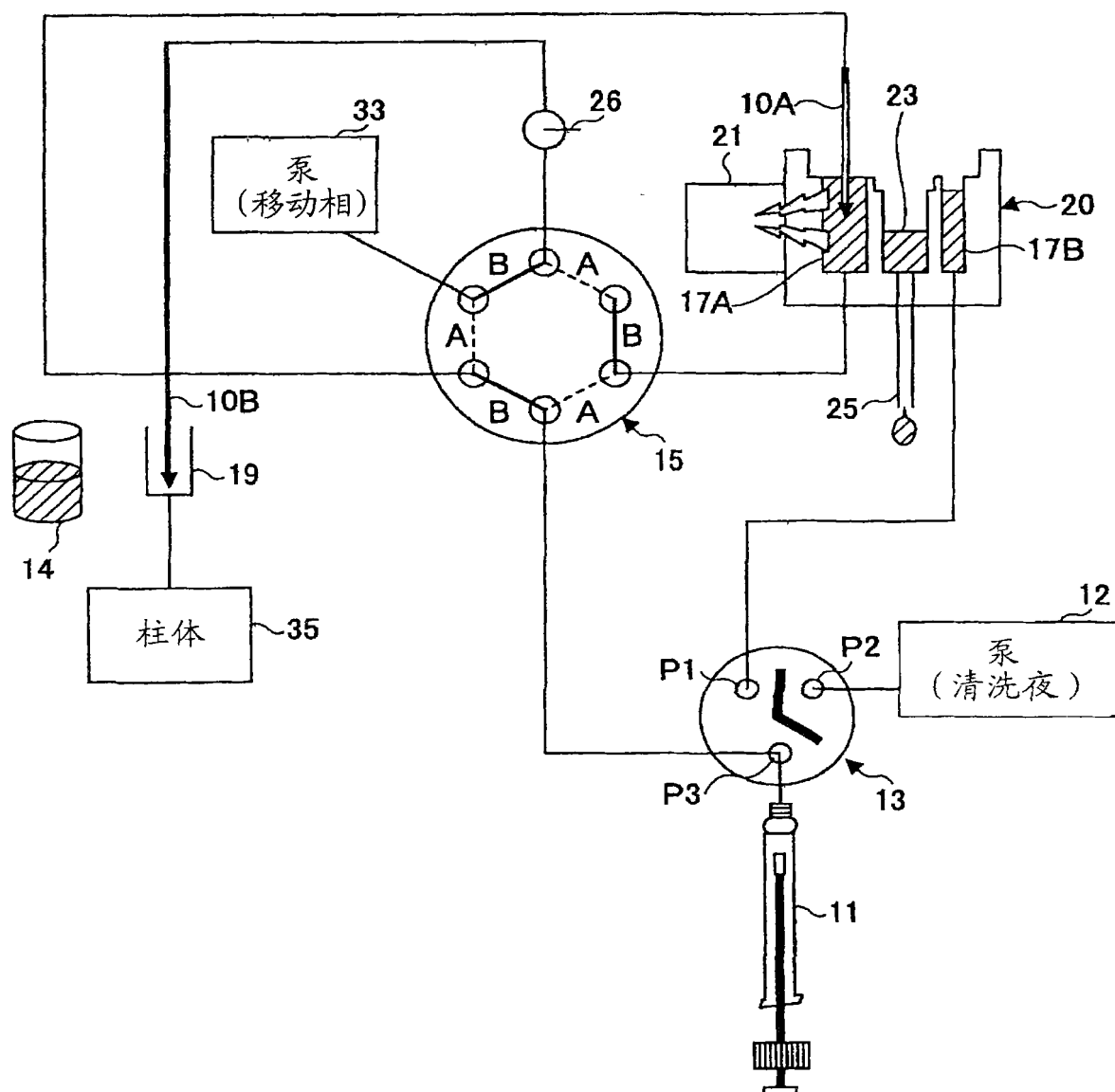


图 7

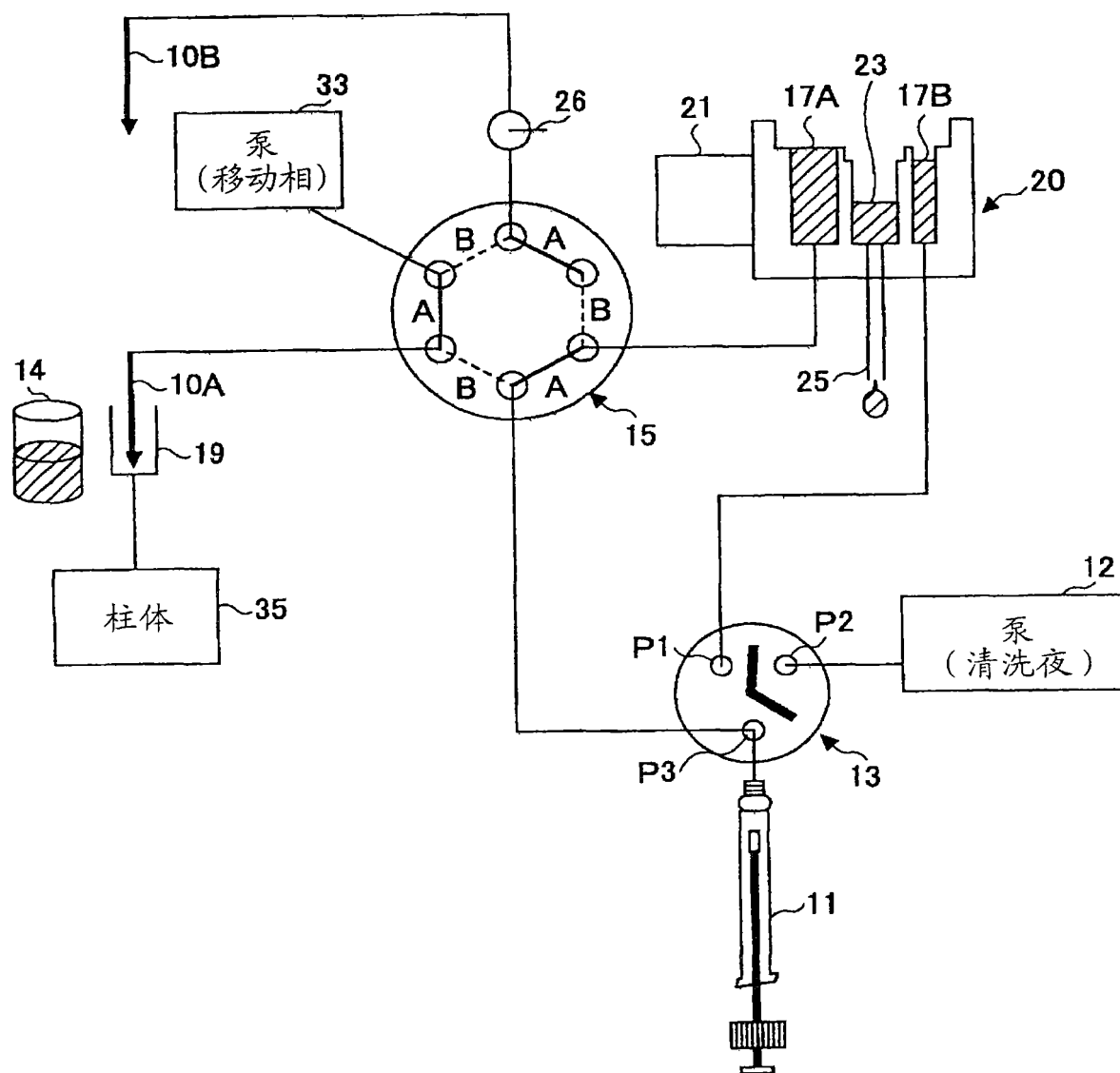


图 8

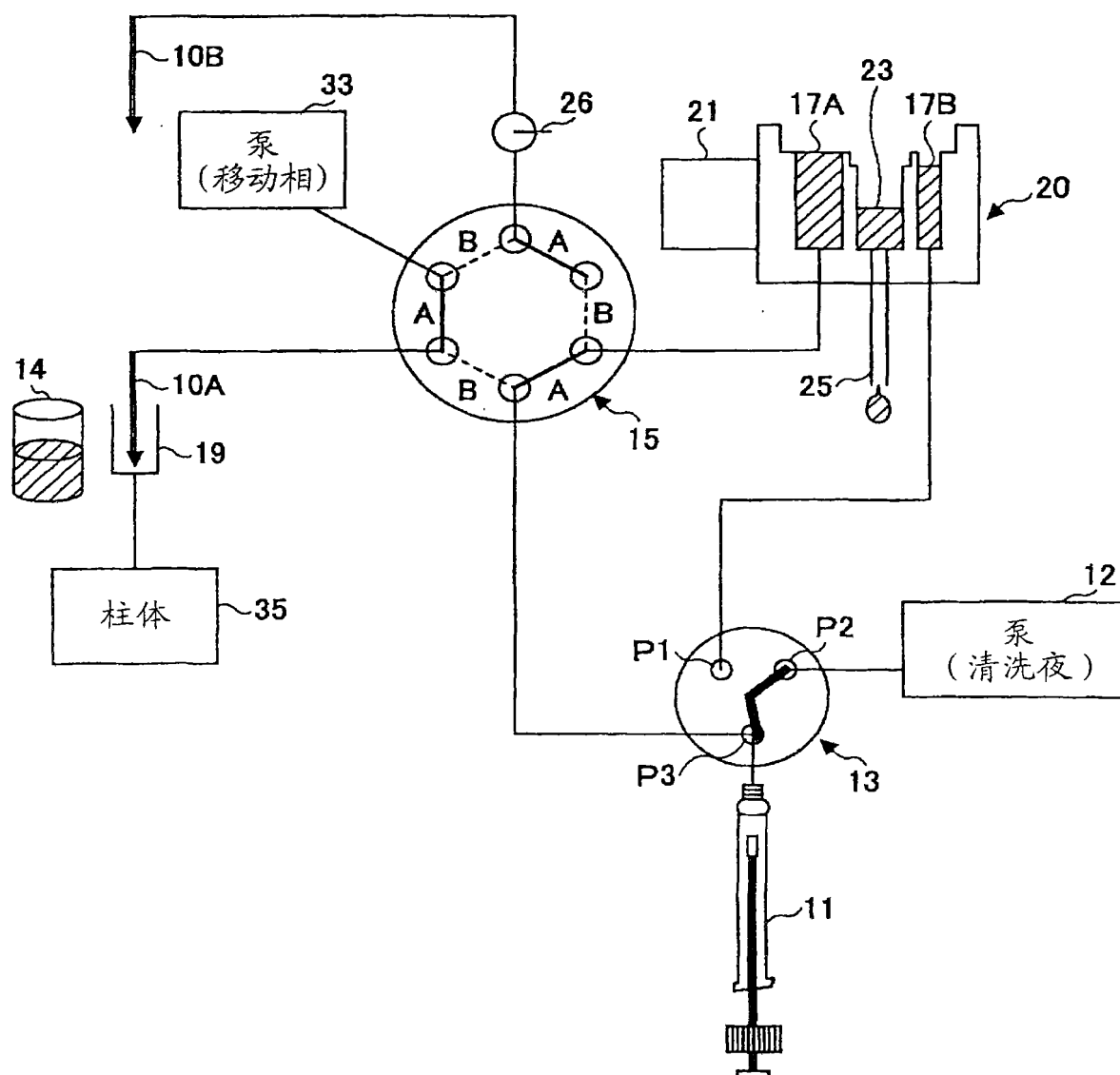


图 9

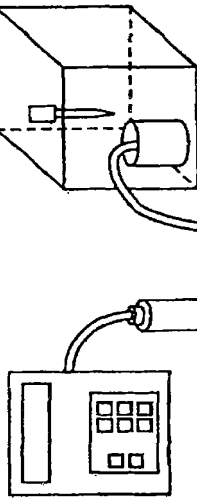
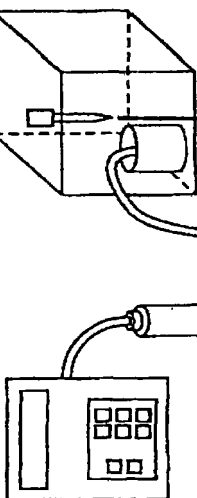
	 比较例	 实施例	
理论塔板数 (JP)	7659	 提高	8686
保持时间 (RT)	3.653		3.611
5 % 的峰宽	0.2374		0.2201
非对称性	1.26		1.24

图 10

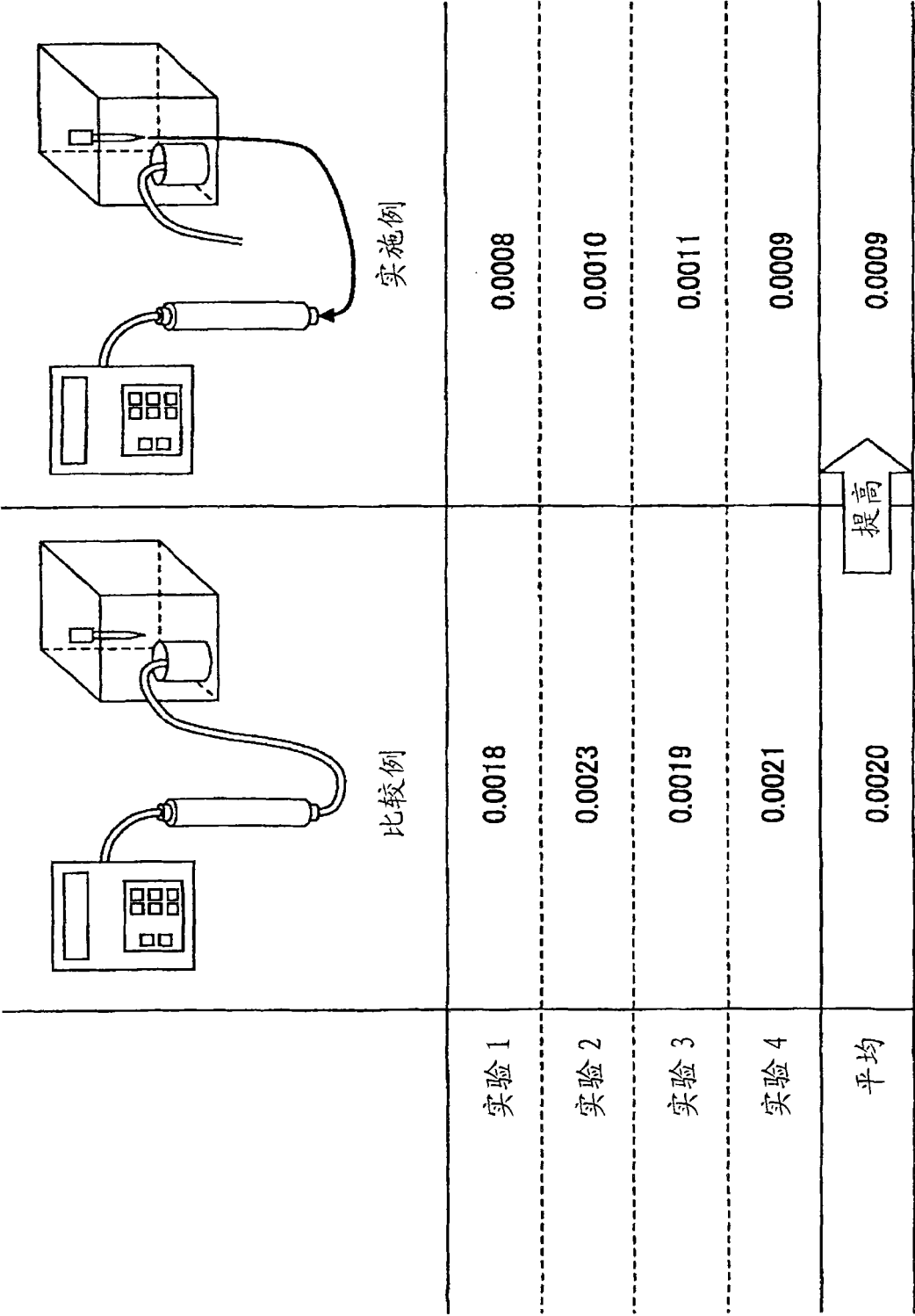


图 11