

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7183261号
(P7183261)

(45)発行日 令和4年12月5日(2022.12.5)

(24)登録日 令和4年11月25日(2022.11.25)

(51)国際特許分類 F I
G 0 1 N 1/22 (2006.01) G 0 1 N 1/22 Y

請求項の数 20 (全19頁)

(21)出願番号	特願2020-519178(P2020-519178)	(73)特許権者	519451407
(86)(22)出願日	平成30年6月18日(2018.6.18)		ファオ・ウント・エフ・アナリユーゼー
(65)公表番号	特表2020-527239(P2020-527239 A)		・ウント・メステッヒニク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
(43)公表日	令和2年9月3日(2020.9.3)		V & F Analyse- und Messtechnik GmbH
(86)国際出願番号	PCT/EP2018/066128		オーストリア6067アプサム、アンドレアス・ホーファー・シュトラッセ15番
(87)国際公開番号	WO2018/234245		
(87)国際公開日	平成30年12月27日(2018.12.27)		
審査請求日	令和2年7月17日(2020.7.17)	(74)代理人	100145403
(31)優先権主張番号	17176687.6		弁理士 山尾 憲人
(32)優先日	平成29年6月19日(2017.6.19)	(74)代理人	100189555
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 徳山 英浩
		(74)代理人	100210701

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複数の成分を含む流体サンプルの部分変換のための装置および方法、並びにこれらの成分のオンライン決定および分析のための方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の成分を含む液体サンプルを気相に部分的に変換する装置（1）であって、前記装置（1）は、

（a）2相または多相の気体／液体系が生成される加熱可能なチャンバ（2）を備え、前記加熱可能なチャンバ（2）は、

（a1）液体サンプルを供給するための液体入口ポート（3）と、

（a2）気相に変換されていない液体成分を前記チャンバ（2）から排出するための液体出口ポート（4）と、

（a3）生成された気相を前記チャンバから排出するための気相出口ポート（5）と、を有し、前記装置（1）は、

（b）液体入口ポート（3）への液体サンプルの流量を1μl／分～3000μl／分に制御するための装置（8）を備え、

前記チャンバ（2）は、上部領域（2a）および下部領域（2b）を有し、前記気相出口ポート（5）は、前記チャンバ（2）の前記上部領域（2a）に配置され、前記液体入口ポートは、前記チャンバの前記下部領域に配置されていることを特徴とする、装置。

【請求項2】

前記チャンバ（2）は、上部領域（2a）および下部領域（2b）を有し、前記下部領域（2b）は、前記上部領域（2a）に接続され、前記上部領域（2a）は、一定直径の回転体の形状であり、前記下部領域（2b）は、直径が減少する回転体の形状である、請

求項 1 に記載の装置。

【請求項 3】

前記チャンバ (2) は、 $0.1 \sim 25 \text{ cm}^3$ の容積を有する、請求項 1 または 2 に記載の装置。

【請求項 4】

前記装置 (1) は、 $10 \text{ ml/分} \sim 500 \text{ ml/分}$ で前記チャンバ (2) からの気相の流れを制御するための装置をさらに備えている、請求項 1 ないし 3 のうちいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 5】

前記装置 (1) は、加熱要素 (10) をさらに備え、前記チャンバ (2) の加熱は、前記チャンバ (2) を区切る壁を介して行われる、請求項 1 ないし 4 のうちいずれか 1 項に記載の装置。

10

【請求項 6】

前記チャンバ (2) は、希釈液を注入するためのさらなる液体入口ポート (6) を備え、および／または前記チャンバ (2) は、キャリア気体を前記チャンバ (2) に供給するための気体入口ポート (7) および／または前記チャンバ (2) からキャリア気体を排出するための気体出口ポート (11) をさらに備えている、請求項 1 ないし 5 のうちいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 7】

複数の成分を含む液体サンプルを気相に部分的に変換するための方法であって、前記方法は、

20

a) 複数の成分を含む液体サンプルを、液体入口ポートを介して装置 (1) の加熱可能なチャンバ (2) に導入するステップと、

b) 液体サンプルを気相に部分的に変換して、前記チャンバ (2) 内に気体／液体 2 相または多相系を作るステップと、

c) 前記チャンバ (2) の気相出口ポート (5) を通して、前記チャンバ (2) から気体／液体 2 相または多相系の気相を抽出するステップと、を含み、

前記チャンバ (2) は、上部領域 (2a) および下部領域 (2b) を有し、前記気相出口ポート (5) は、前記チャンバ (2) の前記上部領域 (2a) に配置され、前記液体入口ポートは、前記チャンバの前記下部領域に配置されていることを特徴とする、方法。

30

【請求項 8】

ステップ b) での部分的な変換は、 $20^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の間の範囲にある温度で行われる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ステップ b) での前記チャンバ内の気体／液体 2 相または多相系は、平衡状態で少なくとも 90% であり、および／またはステップ b) での平衡状態を作り出すには、 $0.5 \text{ 秒} \sim 30 \text{ 秒}$ 間かかる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 7 ないし 9 のうちいずれか 1 項に記載の方法を用いて、複数の成分を含む流体サンプルの成分のオンライン決定および分析のための方法。

40

【請求項 11】

複数の成分を含む前記流体サンプルは、ステップ a) の上流のプロセスまたはステップ a) の上流の容器から抽出される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記ステップ c) で抽出された気相は、下流の分析装置に導入される、請求項 10 ないし 11 のうちいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記下流の分析装置は、質量分析計である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記チャンバ (2) は、上部領域 (2a) および下部領域 (2b) を有し、前記下部領

50

域（２ｂ）は、前記上部領域（２ａ）に接続され、前記上部領域（２ａ）は、一定直径の回転体の形状であり、前記下部領域（２ｂ）は、直径が減少する回転体の形状であり、前記ステップａ）の導入するステップは、せいぜい、前記チャンバ（２）の前記下部領域（２ｂ）が前記液体サンプルの液相で満たされるように実行される、請求項１０ないし１３のうちいずれか１項に記載の方法。

【請求項１５】

ステップａ）の上流のプロセスから前記液体サンプルを抽出してから、ステップｃ）の前記下流の分析装置に導入するまでの間の液体サンプルに含まれる成分の平均滞留時間は、最大５分である、請求項１２に記載の方法。

【請求項１６】

ステップｂ）で気相に変換される成分の任意の分子量は、最大５００ダルトンである、請求項１１ないし１５のうちいずれか１項に記載の方法。

【請求項１７】

ステップｂ）で気相に変換される成分の濃度は、前記チャンバ（２）内の気相で、それぞれ、１ｐｐｂ～１０００ｐｐｂの間である、請求項１１ないし１６のうちいずれか１項に記載の方法。

【請求項１８】

複数の成分を含む前記液体サンプルは、主成分と１つまたはいくつかの二次成分を含み、前記液体サンプル中の主成分の濃度は、９０重量％以上であり、かつ、前記液体サンプル中のすべての二次成分の合計は、１０重量％以下である、請求項１１ないし１７のうちいずれか１項に記載の方法。

【請求項１９】

請求項１ないし１６のうちいずれか１項に記載の装置（１）が使用される、請求項７ないし１８のうちいずれか１項に記載の方法。

【請求項２０】

請求項７ないし１８のうちいずれか１項に記載の方法において、サンプル処理装置として請求項１ないし１６のうちいずれか１項に記載の装置を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、複数の成分を含む流体サンプルの部分変換のための装置および方法、並びに複数の成分を含む流体サンプルの成分のオンライン決定および分析のための方法に関する。本発明は、また、サンプル調製装置としての装置の使用に関する。

【背景技術】

【０００２】

様々な製品や医薬品の製造のための化学産業や製薬産業の技術プロセスプラントだけでなく、水や溶剤の精製プラントも、現在、特定のセンサを使用して、圧力、温度、光吸収などの単純で不可欠なパラメータを介してオンラインで監視されている。しかしながら、副産物の形成など、これらのシステムでの異なる反応は、実験室プロセスで実行されるオフライン製品管理中にのみ検出される。例えば、ビール発酵でのジアセチルやタンパク質分離カラムでのアゾトルイジンなどの副産物の形成、および他のプロセスでの毒素の形成についてここで言及する必要がある。

【０００３】

望ましくないプロセスの他の例として、燃焼エンジン、特に、自動車の内燃エンジンにおけるエンジン油希釈プロセスが挙げられる。内燃エンジンのエンジン油は、エタノールを含む燃料、例えば、Super E10、またはバイオディーゼルを含むディーゼル燃料で希釈できる。これにより、エンジン油の潤滑特性が大幅に変化する可能性がある。エンジン油の特性のこれらの変化は、内燃機関に悪影響を及ぼす可能性があり、内燃機関に損傷を引き起こす可能性がある。

【０００４】

10

20

30

40

50

プロセスプラントに対する最適化および高品質要求への圧力が高まるため、上記の望ましくない副反応の監視および生成物中の望ましくない不純物の可能性の形成に関して、より高い要求がなされる。起こりうる副反応から形成される生成物または不純物は、液体または気体の可能性がある。

【0005】

気体状化合物の検出では、炎イオン化検出器、蛍光測定器、質量分析計などの気相測定機器が、最も感度が高く最速の検出システムとして確立されている。

【0006】

それにもかかわらず、望ましくないおよび／または毒性の副産物がプロセスで検出されずに発生する可能性があり、直ちにまたは短時間で検出できないという問題が残っている。上記のエンジン油の希釈など、望ましくない二次プロセスにも同じことが当てはまる。従来技術では、サンプルはしばしば一定の間隔で、またはランダムに採取され、実験室で分析する前に通常は密閉または処理される。しかしながら、このプロセスにより、サンプリングと研究室での分析結果の取得との間に大きな遅延が生じることがある。これは、プロセス中の望ましくないおよび／または有毒な副産物の形成に直ちに反応することができないという問題を引き起こす。したがって、このようなプロセスは、サンプルが採取されてから実験室で検査されるため、“オフラインプロセス”とも呼ばれる。

10

【0007】

また、サンプル中の望ましくない副産物や不純物も液体状態で存在する場合、液体サンプルの分析に時間がかかる可能性がある。したがって、このようなサンプルのオンライン調製と分析のための適切で改善された装置が必要である。

20

【発明の概要】

【0008】

したがって、本発明の課題は、従来技術に係る既知の装置の欠点を回避する、複数の成分を含む液体サンプルを気相に部分的に変換する装置を提供することである。

【0009】

さらに、本発明の課題は、従来技術に係る既知の装置の欠点を回避する、複数の成分を含む液体サンプルを気相に部分的に変換する方法を提供することである。

【0010】

本発明のさらなる課題は、液体サンプルの迅速な検出および分析を可能にする、複数の成分を含む液体サンプルの成分のオンライン決定および分析のための方法を提供することである。

30

【0011】

本発明は、チャンバに導入された液体サンプルの気相と液相との間の平衡が所定の温度で、すなわち、30秒以内、または20秒以内、または10秒以内に迅速に確立されるチャンバの助けにより上記の課題が解決されるという発見に基づいている。

【0012】

したがって、本発明は、複数の成分を含む液体サンプルを気相に部分的に変換する装置を提供する。

【0013】

40

この装置は、

(a) 2相または多相の気体／液体系が生成される加熱可能チャンバと、

(a1) 液体サンプルを供給するための液体入口ポートと、

(a2) 気相に変換されていない液体成分を排出するための液体出口ポートと、

(a3) 生成された気相をチャンバから排出するための気相出口ポートと、を有し、

(b) 液体入口ポートへの液体サンプルの流量を1 μL /分～3000 μL /分に制御するための装置、を備える。

【0014】

本発明に係る装置は、装置が作業または生産プロセスなどの監視されるプロセスに直接接続できるという利点を有する。ここで、利点は、本発明に係る装置が、特に、監視され

50

るプロセスから採取されたサンプルの処理および調製のために“現場”で利用できることである。したがって、検査および分析される液体サンプルは、このようなプロセス、例えば、このプロセスの反応器、パイプラインまたは容器から直接採取し、本発明に係る装置に導入し、そこで処理または調製することができる。

【0015】

したがって、本発明に係る装置は、特に、質量分析計などの下流分析装置に対して、有利な方法でプロセスから直接採取された液体サンプルのオンラインサンプル調製およびオンラインサンプル処理を可能にする。

【0016】

この用途の目的のために、“オンライン”とは、プロセスから液体サンプルを採取してから、分析装置から液体サンプルの分析結果を取得するまでの合計時間が5分未満、好ましくは、3分未満、より好ましくは1分未満であることを意味する。これは、プロセスから直接採取された液体サンプルを“リアルタイム”で事実上分析できることを意味する。

【0017】

また、“オンライン”とは、監視対象のプロセスから液体サンプルを採取し、“現場”で分析することも意味する。言い換えれば、液体サンプルは、プロセスから直接、すなわち流体接続を介して採取され、本発明に係る装置に導入され、そこで調製および／または処理され、その後、質量分析計などの下流分析装置で任意に分析される。

【0018】

本発明に係る装置のさらなる利点は、装置が監視対象のプロセスから少量の液体サンプルのみを採取することであり、その量は、 $10\mu\text{L}$ ～ $400\mu\text{L}$ の範囲である。このような少量の抽出は、監視対象のプロセスには影響しない。

【0019】

理論に縛られることを望まずに、規定された温度と圧力の溶液では、液体成分が液相の成分の濃度に比例する液体溶液の上に対応する分圧を発生するという点で、熱力学の法則に従って本発明に係る装置に平衡が作られる。したがって、平衡状態にある気体／液体2相または多相系が作られる。言い換えれば、液体サンプルの複数の成分は、液体サンプルの液相中のそれらの濃度に従って部分的に気相に変換される。

【0020】

本発明に係る装置のさらなる利点は、気相に変換された液体サンプルの成分が気相中に低濃度でのみ存在することであり、したがって、気相では成分間のさらなる可能な反応が起こり得ないことである。したがって、必要に応じて、抽出された気相成分の濃度を変更せずに、気体成分を質量分析計などの下流分析装置に長距離輸送することもできる。

【0021】

したがって、本発明に係る装置は、ここで、すべての実施形態で説明されるように、分圧発生器としても説明することができる。

【0022】

前述のように、チャンバ内で2相または多相の気体／液体系に到達する。この2相または多相系の液相または液相は、単相、2相または多相であり得る。

【0023】

2相または多相の気体／液体系に到達するチャンバは、装置の内部に配置され、一般にさまざまな形状をとることができる。チャンバは、上部領域と下部領域を有し、下部領域は上部領域に接続されており、上部領域と下部領域は互いに融合している。好ましくは、チャンバの上部領域は、一定の直径を有する回転体の形状を有し、チャンバの下部領域は、直径が減少する回転体の形状を有する。

【0024】

好ましくは、一定の直径を有する回転体は円筒の形状を有し、直径が減少する回転体は円錐または円錐台の形状を有する。円筒の直径は、円錐または円錐台の底面の直径に対応することが好ましい。すなわち、円筒の底面は、円錐または円錐台の底面でもある。

【0025】

10

20

30

40

50

チャンバの好ましい実施形態では、上部領域は円筒の形状を有し、下部領域は円錐の形状を有し、円筒の直径は、円錐の底面の直径に対応し、液体出口ポートは、円錐の先端に配置される。これにより、2相または多相の気体／液体系の液相が迅速かつ効率的に液体出口ポートを通過し、チャンバまたは装置から抽出できるようになる。

【0026】

チャンバの上部領域が一定の直径の回転体である場合、またはチャンバの上部領域が円筒の形状である場合、回転体または円筒の直径は、好ましくは、6 mm～24 mm、より好ましくは、8 mm～22 mm、さらにより好ましくは、10 mm～20 mm、最も好ましくは、12 mm～18 mmである。

【0027】

チャンバの下部領域が直径の減少する回転体である場合、またはチャンバの下部領域が円錐または円錐台の形状である場合、回転体または円錐または円錐台の基部の直径は、好ましくは、6 mm～24 mm、より好ましくは、8 mm～22 mm、さらにより好ましくは、10 mm～20 mm、最も好ましくは、12 mm～18 mmである。

【0028】

一定の直径を有する回転体または円筒の直径は、好ましくは、直径が減少する回転体の基部または円錐または円錐台の直径に対応する。

【0029】

チャンバの高さとは、上部領域の上端と下部領域の下端との間の最長距離を意味する。チャンバの上部領域の形状が円筒形で、下部領域の形状が円錐形の場合、チャンバの高さは、シリンダの上面と円錐の先端との間の距離で、円筒の上面に垂直に測定される。

【0030】

チャンバは、好ましくは、4 mm～30 mm、より好ましくは、6 mm～28 mm、さらにより好ましくは、9 mm～26 mm、さらにより好ましくは、12 mm～24 mm、最も好ましくは、18 mm～22 mmの高さを有する。

【0031】

好ましくは、チャンバは、 $0.1 \sim 25 \text{ cm}^3$ 、より好ましくは、 $0.5 \sim 20 \text{ cm}^3$ 、さらにより好ましくは、 $0.75 \sim 15 \text{ cm}^3$ 、さらにより好ましくは、 $1 \sim 10 \text{ cm}^3$ 、最も好ましくは、 $2 \sim 8 \text{ cm}^3$ の容積を有する。

【0032】

液体サンプルは、液体サンプル入口の液体入口ポートからチャンバに導入される。液体サンプル入口用の液体入口ポートは、好ましくは、チャンバの下部領域に、より好ましくは、チャンバの上部領域と下部領域との間の移行部またはその付近に配置される。

【0033】

液体入口ポートへの液体サンプルの流量を制御するための装置は、好ましくは、投与バルブ、より好ましくは、スピンドルバルブを備える。さらに好ましくは、この装置は、バルブからなり、より好ましくは、スピンドルバルブからなる。この装置により、チャンバの液体入口ポートへの液体サンプルの流量が制御される。流量は、好ましくは、 $2 \sim 2000 \mu\text{l}/\text{分}$ 、より好ましくは、 $5 \sim 1750 \mu\text{l}/\text{分}$ 、さらにより好ましくは、 $10 \sim 1500 \mu\text{l}/\text{分}$ 、さらにより好ましくは、 $20 \sim 1000 \mu\text{l}/\text{分}$ 、最も好ましくは、 $50 \sim 500 \mu\text{l}/\text{分}$ である。

【0034】

気相に変換されていない液体サンプルの液体成分は、液体出口を通してチャンバから出る。好ましくは、気相に変換されない液体成分の排出のための液体出口ポートは、チャンバの下部領域に、より好ましくは、チャンバの下部領域の最下端に位置する。したがって、液体出口ポートは、円錐の先端または円錐台の上面に配置されることが好ましい。ペリスタルティックポンプなどのポンプを使用して、液体出口ポートを通してチャンバから液体をより迅速かつ完全に引き出すことができる。

【0035】

気相に変換された成分は、気相出口ポートを通してチャンバの外に導かれる。気相出口

10

20

30

40

50

ポートは、チャンバの上部領域に、より好ましくは、チャンバの上部領域の上半分に位置する。

【0036】

気相出口ポートは、分析装置に接続されていることが好ましい。分析装置は、好ましくは、質量分析計、特に、気体成分の分析に適した質量分析計である。本発明のために、例えば、欧州特許出願公開第0290711号明細書、欧州特許出願公開第0290712号明細書、独国特許出願公開第19628093号明細書および国際出願公開第02/058106号により従来技術で知られている市販の質量分析計または質量分析計を使用することができる。

【0037】

気相出口と分析装置との間の接続は、好ましくは、流体接続である。流体接続は、毛細管、チューブ、ホース、またはそれらの組み合わせであることが好ましい。

【0038】

好ましくは、装置は、気相出口ポートからの気相流を、10ml/分～500ml/分、より好ましくは、30ml/分～400ml/分、さらにより好ましくは、50ml/分～300ml/分、さらにより好ましくは、70ml/分～250ml/分、最も好ましくは、100ml/分～200ml/分に制御するための装置を備える。気相出口ポートからの気相流を制御するための装置は、好ましくは、バルブを備えるか、またはバルブからなる。

【0039】

装置内のチャンバを加熱して、チャンバ内の調整可能な温度に到達させることができる。好ましくは、装置は、少なくとも1つの加熱要素、より好ましくは、少なくとも2つの加熱要素を有し、チャンバの加熱は、チャンバを区切る壁を介して行われる。好ましくは、ここでの加熱要素は、加熱カートリッジである。加熱要素は、チャンバを外側から区切る壁を加熱するために使用される。

【0040】

好ましくは、チャンバを区切る壁の最も高温の位置の温度は、最大300℃、より好ましくは、最大275℃、さらにより好ましくは、最大250℃、さらにより好ましくは最大、225℃、さらにより好ましくは、最大200℃、さらにより好ましくは、最大175℃、最も好ましくは、最大150℃である。

【0041】

好ましくは、チャンバを区切る壁の最も高温の位置の温度は、最低20℃、より好ましくは、最低25℃、さらにより好ましくは、最低30℃、さらにより好ましくは、最低35℃、さらにより好ましくは、最低40℃、最も好ましくは、最低45℃である。

【0042】

好ましくは、チャンバは、チャンバの上部領域から下部領域へ温度勾配が生成されるように加熱される。これは、例えば、加熱要素をチャンバの上部またはその近くに配置することにより実現できる。これにより、チャンバ内の温度勾配が生じ、上側の範囲の温度は、下側の範囲の温度よりも高くなる。チャンバの上側の範囲の最も高温の部分と下側の範囲の最も低温の部分との間の温度差は、好ましくは、最大50℃、より好ましくは、最大40℃、さらにより好ましくは、最大30℃、さらにより好ましくは、最大20℃、最も好ましくは、最大10℃である。

【0043】

2つ、3つ、またはそれ以上のヒータを使用する場合、上記のように1つのヒータをチャンバの上部またはその近くに配置し、他のヒータをチャンバを区切る壁の周りに配置する。

【0044】

好ましくは、チャンバを区切る壁は、金属材料を含む。金属材料は、熱伝導性が良好であるため、金属材料が好ましい。これは、加熱要素からチャンバを区切る壁への熱伝導だけでなく、壁からチャンバ内の液体サンプルへの熱伝導も速いことを意味する。チャンバ

10

20

30

40

50

内の気体－液体平衡の生成時間は、金属材料の適切な選択によって影響を受ける可能性がある。金属材料の熱伝導率が高いほど、チャンバ内の気体－液体平衡がより速く作られる。したがって、金属材料は、鉄、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、銀、およびそれらの合金を含むことが好ましく、ステンレス鋼がより好ましい。好ましい実施形態では、金属材料は、鉄、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、銀およびそれらの合金からなる。より好ましくは、金属材料は、ステンレス鋼からなる。

【0045】

好ましくは、チャンバは、希釈液を注入するためのさらなる液体入口ポートを備える。希釈液を導入するための液体入口ポートは、好ましくは、チャンバの下部領域に、より好ましくは、チャンバの上部領域と下部領域との間の移行部またはその付近に配置される。好ましくは、希釈液を導入するための液体入口ポートは、液体サンプル入口の液体入口ポートと同じ平面、すなわち、チャンバの同じ高さまたはレベルに配置される。

【0046】

希釈液は、チャンバ内の液体サンプルを希釈するために使用される。希釈液は、好ましくは“ゼロ物質”、すなわち、本明細書に記載の液体サンプルの主成分である。チャンバへの主成分のこの追加の注入は、チャンバ内の液体サンプル中の主成分の濃度を増加させると同時に、チャンバ内の液体サンプル中の1つまたは複数の二次成分の濃度を減少させる。これは、液体サンプル中の1つまたは複数の二次成分の元の濃度が高すぎる場合に特に有利であり、二次成分の分析および定量測定にエラーが生じる可能性がある。この用途では、初期濃度とは、例えば、希釈液および／または（キャリア）気体などによる希釈前の液体サンプル中の主要成分と二次成分の濃度を意味する。言い換えれば、元の濃度は、例えば、別のプロセスまたは容器から抽出された液体サンプルの濃度に正確に対応する。

【0047】

装置は、好ましくは、希釈液を注入するための液体入口ポートへの希釈液の流量を制御する装置をさらに備える。この装置は、例えば、スピンドルバルブなどの投与バルブを備えることが好ましい。より好ましくは、この装置は、スピンドルバルブからなる。流量は、好ましくは、1～3000 $\mu\text{l}/\text{分}$ 、より好ましくは、2～2000 $\mu\text{l}/\text{分}$ 、さらにより好ましくは、5～1750 $\mu\text{l}/\text{分}$ 、さらにより好ましくは、10～1500 $\mu\text{l}/\text{分}$ 、さらにより好ましくは、20～1000 $\mu\text{l}/\text{分}$ 、最も好ましくは、50～500 $\mu\text{l}/\text{分}$ である。

【0048】

希釈液の代わりに、希釈液を注入するために、他の液体を液体入口ポートから注入してもよい。例えば、規定の参照溶液を注入して、下流の分析装置のゼロポイントを決定できる。しかしながら、1つまたは複数の校正溶液、すなわち、既知の濃度の成分を含む溶液を注入して、装置および／または下流の分析装置を校正することもできる。

【0049】

好ましくは、液体サンプルをチャンバに供給するための液体入口ポートおよび／またはチャンバに希釈液を注入するための液体入口ポートは、チャンバの下部領域に、より好ましくは、チャンバの上部領域と下部領域との間の移行部またはその付近に位置する。

【0050】

好ましくは、チャンバは、チャンバに気体を供給するための気体入口ポートをさらに備える。気体入口ポートは、好ましくは、チャンバの上部領域に、より好ましくは、チャンバの上部領域の上半分に配置される。好ましくは、気体入口ポートは、気相出口ポートと同じレベルにあり、より好ましくは、気体入口ポートは、気相出口ポートと同じレベルにあり、チャンバ内の気相出口ポートの反対側にある。

【0051】

キャリア気体は、気体入口ポートを通してチャンバに導入できる。キャリア気体は、好ましくは、 N_2 、 Ar または乾燥空気などの不活性気体であり、特に、好ましくは、 N_2 である。キャリア気体は、チャンバから水分を除去するために、特に、チャンバの試運転前にチャンバをパージするために使用される。

【0052】

好ましくは、チャンバは、気体をチャンバに供給するための気体入口ポートへの気体の流量を制御するための装置をさらに備える。流量は、好ましくは、50ml/分～1000ml/分、より好ましくは、1000ml/分～9000ml/分、さらにより好ましくは、2000ml/分～8000ml/分、最も好ましくは、3000ml/分～6000ml/分である。

【0053】

好ましくは、チャンバは、チャンバからのキャリア気体の出口のための気体出口ポートをさらに備える。上述のように、チャンバがパージされると、キャリア気体は、チャンバから気体出口ポートを通して逃げるができる。気体出口ポートは、好ましくは、チャンバの上部領域に、より好ましくは、気体入口ポートと同じレベル、すなわち、チャンバの同じ高さに配置される。

10

【0054】

生成された気相をチャンバから排出するための気相出口ポートおよび／またはチャンバに気体を供給するための気体入口ポートおよび／またはチャンバからキャリア気体を排出するための気体出口ポートは、好ましくは、チャンバの上部領域の上半分に、より好ましくは、チャンバの上部領域の上部3分の1に配置される。

【0055】

装置の好ましい実施形態では、生成された気相をチャンバから排出するための気相出口ポート、チャンバに気体を供給するための気体入口ポート、およびチャンバからキャリア気体を排出するための気体出口ポートは、チャンバの上部領域の上半分に、より好ましくは、チャンバの上部領域の上部3分の1に配置される。

20

【0056】

部分変換の方法

【0057】

また、本発明は、複数の成分を含む液体サンプルを気相に部分的に変換するプロセスに関する。このプロセスは、

【0058】

a) 複数の成分を含む流体サンプルを装置の加熱可能なチャンバに導入するステップと、
b) 液体サンプルを気相に部分的に変換して、チャンバ内に気体／液体2相または多相系を作るステップと、
c) チャンバの気相出口ポートを通して、チャンバから気体／液体2相または多相系の気相を抽出するステップと、を含む。

30

【0059】

上述の本発明に係る装置のすべての実施形態は、複数の成分を含む液体サンプルを気相に部分的に変換するための本発明に係る方法で使用される装置の好ましい実施形態でもある。

【0060】

特に、本発明に係る方法の加熱可能なチャンバは、装置のすべての実施形態において上述したように設計されることが好ましい。より好ましくは、装置のすべての実施形態で上述した加熱可能なチャンバを備える装置は、複数の成分を含む液体サンプルを気相に部分的に変換するための本発明に係る方法で使用される。

40

【0061】

上述の本発明に係る装置の利点は、本発明に係る方法にも同様に当てはまる。

【0062】

複数の成分を含む液体サンプルは、上記のように、好ましくは液体サンプル入口の液体入口ポートを介して、ステップa)で装置の加熱可能なチャンバに導入される。

【0063】

ステップa)で導入する前の液体サンプルの温度は、好ましくは、20℃～120℃、より好ましくは、25℃～90℃、さらにより好ましくは、30℃～70℃である。

50

【0064】

好ましくは、液体サンプルは、ステップ a) で $1\mu\text{l}/\text{分} \sim 3000\mu\text{l}/\text{分}$ 、より好ましくは、 $2\mu\text{l}/\text{分} \sim 2000\mu\text{l}/\text{分}$ 、さらにより好ましくは、 $5\mu\text{l}/\text{分} \sim 1750\mu\text{l}/\text{分}$ 、さらにより好ましくは、 $10\mu\text{l}/\text{分} \sim 1500\mu\text{l}/\text{分}$ 、さらにより好ましくは、 $20\mu\text{l}/\text{分} \sim 1000\mu\text{l}/\text{分}$ 、最も好ましくは、 $50\mu\text{l}/\text{分} \sim 500\mu\text{l}/\text{分}$ の流量でチャンバに導入される。液体サンプルは、上述のように、装置、特に、スピンドルバルブを介してチャンバに導入されることが好ましい。液体サンプルは、上記のようにチャンバの液体入口ポートを介してチャンバに導入される。

【0065】

好ましくは、ステップ a) での導入は、最大でチャンバの下部領域全体、または最大でチャンバの下部領域によって形成されるキャビティ全体が液体サンプルの液体部分または液相で満たされるように実行される。したがって、チャンバの下部領域は、液体サンプル全体を受け入れるのに役立つ。一方、チャンバの上部には、液体サンプルの液体部分または液相がないが、代わりに気相に変換された成分のみを受け取る。これにより、液体サンプルの液体部分または液相が気相出口に侵入し、下流の分析装置に侵入するのを防ぐ。チャンバ内の液体サンプルの量は、通常、 $10 \sim 400\mu\text{l}$ 、好ましくは、 $20 \sim 350\mu\text{l}$ 、より好ましくは、 $30 \sim 300\mu\text{l}$ である。従って、上述したように、好ましくは、円錐形又は切頭円錐状チャンバの下部領域は、通常、 10 と $400\mu\text{l}$ 、好ましくは、 $20 \sim 350\mu\text{l}$ 、より好ましくは、 $30 \sim 300\mu\text{l}$ の容積を有する。

【0066】

好ましくは、ステップ a) での液体サンプルを導入するステップとステップ c) での気相を抽出するステップは、連続的である。これは、液体サンプルがステップ a) で導入され、気相が中断なしにステップ c) で抽出されることを意味する。

【0067】

別の実施形態では、ステップ a) での液体サンプルを導入するステップおよびステップ c) での気相を抽出するステップは、クロック方式で行われる。“クロック方式”とは、変換間隔が中断間隔の後に交互に続くことを意味する。変換間隔の期間中、ステップ a) での液体サンプルを導入するステップと、ステップ c) での気相を抽出するステップの両方が行われる。中断間隔の間、ステップ a) での導入された液体サンプルも、ステップ c) での抽出された気相もない。変換間隔の期間は、中断間隔の期間と同じである場合がある。通常、変換間隔の長さは、 1 秒 ~ 60 秒、好ましくは、 2 秒 ~ 50 秒、最も好ましくは、 3 秒 ~ 40 秒で、中断間隔の長さは、通常、 10 秒 ~ 24 時間まで、より好ましくは、 12 時間まで、さらにより好ましくは、 1 時間まで、さらにより好ましくは、 30 分まで、さらにより好ましくは、 15 分まで、さらにより好ましくは、 5 分まで、最も好ましくは、 1 分までである。

【0068】

ステップ b) での部分変換は、好ましくは、 $20^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは、 $25^\circ\text{C} \sim 275^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは、 $30^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲、さらにより好ましくは、 $35^\circ\text{C} \sim 225^\circ\text{C}$ の範囲、さらにより好ましくは、 $40^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲、最も好ましくは、 $45^\circ\text{C} \sim 175^\circ\text{C}$ の範囲の温度である。チャンバ内の温度は、上記のように1つまたは複数の加熱要素によって調整できる。

【0069】

ステップ b) でのチャンバ内の気体／液体2相または多相系は、平衡状態で、好ましくは、少なくとも 90% 、より好ましくは、熱力学的平衡状態で、少なくとも 93% 、さらにより好ましくは、熱力学的平衡状態で、少なくとも 96% 、最も好ましくは、熱力学的平衡状態で、少なくとも 98% である。“平衡状態”とは、チャンバ内の温度によって生成される状態を意味する。言い換えれば、特定の温度で、一定時間後に液体サンプルの任意の成分について、チャンバ内の成分の液相と気相との間の平衡が作られる。

【0070】

ステップ b) での平衡状態の生成は、好ましくは、 0.5 秒 ~ 30 秒、より好ましくは

10

20

30

40

50

、1秒～20秒、さらにより好ましくは、2秒～10秒、最も好ましくは、3秒および8秒の期間内に行われる。理論に拘束されることを望まないが、ステップb)での平衡状態の作成の持続時間は、チャンバ内に存在する液体サンプルの量または体積に依存するだけではない。少量または少体積の液体サンプル、例えば、10～20 μ lの場合、ステップb)での平衡状態は、通常、上記のように短時間で到達する。継続時間は、液体サンプルがチャンバに導入される前の温度と液体サンプルがチャンバに持ち込まれるべき所望の温度との間の液体サンプルの温度差にも依存する。この温度差が大きいほど、通常、平衡状態に達するまでに時間がかかる。例えば、液体サンプルが20℃の温度でチャンバに導入され、所望の温度が30℃の場合、通常、上記のように、温度差が小さいため、チャンバ内の平衡は、短時間で到達する。

10

【0071】

好ましくは、気相は、ステップc)で、10ml/分～500ml/分、より好ましくは、20ml/分～450ml/分、さらにより好ましくは、40ml/分～400ml/分、さらにより好ましくは、60ml/分～300ml/分、最も好ましくは、100ml/分～200ml/分の流量でチャンバから抽出される。上述のように、気相は、チャンバ内の気相出口ポートを介してチャンバから抽出される。

【0072】

好ましくは、気体/液体2相または多相系の液相は、上記のように液体出口ポートを通してチャンバから抽出される。抽出は、上記のようにポンプで実行できる。

【0073】

20

オンライン方法

【0074】

本発明はまた、複数の成分を含む流体サンプルをすべての実施形態で上述したような気相に部分的に変換する方法を使用して、複数の成分を含む流体サンプルの成分をオンラインで決定および分析する方法に関する。

【0075】

すべての実施形態で上述した本発明に係る装置のすべての実施形態は、複数の成分を含む流体サンプルの成分のオンライン決定および分析のための本発明に係る方法で使用される装置の好ましい実施形態でもある。

【0076】

30

特に、本発明に係る方法の加熱可能なチャンバは、装置のすべての実施形態において上述したように設計されることが好ましい。より好ましくは、装置のすべての実施形態において上述した加熱可能なチャンバを含む装置は、複数の成分を含む液体サンプルの成分のオンライン決定および分析のための本発明に係る方法で使用される。

【0077】

上述の複数の成分を含む液体サンプルの気相への部分的変換のための方法のすべての実施形態は、複数の成分を含む液体サンプルの成分のオンライン決定および分析のための方法の好ましい実施形態でもある。

【0078】

複数の成分を含む液体サンプルを気相に部分的に変換するための本発明に係る装置および本発明に係る方法の上記の利点は、複数の成分を含む液体サンプルの成分のオンライン決定および分析のための本発明に係る方法と同様に当てはまる。

40

【0079】

好ましくは、複数の成分を含む液体サンプルは、ステップa)の上流のプロセスから、または、ステップa)の上流の容器から抽出される。複数の成分を含む液体サンプルは、例えば、プロセスの反応器、パイプラインまたは容器から抽出され得る。

【0080】

好ましくは、ステップa)の上流のプロセスまたは容器は、流体接続によって装置に接続される。流体接続は、好ましくは、チューブ、ホース、毛細管またはそれらの組み合わせを含む。

50

【0081】

好ましくは、ステップ a) の上流のプロセスは、希釈プロセス、より好ましくは、油希釈プロセス、特に、エンジン油希釈プロセス、溶媒回収プロセス、製薬プロセスまたは廃液プロセスを含む。より好ましくは、ステップ a) の上流のプロセスは、希釈プロセス、より好ましくは、油希釈プロセス、特に、エンジン油希釈プロセス、溶媒回収プロセス、製薬プロセスまたは廃液プロセスである。

【0082】

例えば、製薬プロセスは、医薬品、特に、液体医薬品の生産プロセスである。

【0083】

好ましくは、ステップ b) で平衡に達した後、希釈液および／または（キャリア）気体で任意に希釈した後の、チャンバ内の液体サンプルの液相の体積と液体サンプルの気相の体積比は、上記のように、1：150、より好ましくは、1：100である。

10

【0084】

好ましくは、ステップ c) において、抽出された気相は、下流の分析装置に導入される。装置は、好ましくは、流体接続によって下流分析装置に接続される。流体接続は、好ましくは、チューブ、ホース、毛細管またはそれらの組み合わせを含む。抽出された気相に含まれる成分の分析および決定のための下流分析装置での測定期間は、通常、0.05～30秒、好ましくは、0.1～15秒である。

【0085】

好ましくは、下流分析装置は、上記の質量分析計である。質量分析計では、ステップ c) で抽出された気相に存在するすべての成分を定性的および定量的に決定できる。

20

【0086】

この用途の目的のために、平均滞留時間とは、液体サンプルの二次成分が、平均して、または経時的に、特定の第1の場所または第1のステップから、例えば、液体サンプルの抽出などから、ステップ a) の上流のプロセスから、特定の第2の場所または第2のステップに、例えば、液体サンプルをステップ c) の下流の分析装置に導入するまでに必要とする時間を意味する。

【0087】

好ましくは、ステップ a) の上流のプロセスから液体サンプルを抽出してからステップ c) の下流の分析装置に導入するまでの液体サンプルに含まれる成分の平均滞留時間は、最大5分、より好ましくは、最大3分間、最も好ましくは、最大1分間である。

30

【0088】

好ましくは、気相に変換される各成分の分子量は、最大500ダルトン、より好ましくは、最大450ダルトン、さらにより好ましくは、最大400ダルトンである。500ダルトンを超える分子量を有する成分は、通常、本発明に係る方法で適用される温度で気相に変換されないか、測定不可能な濃度で気相に変換される。気相に変換される成分の濃度は、好ましくは、気相で1ppb～1000ppb、より好ましくは、5ppb～750ppb、最も好ましくは、10ppb～500ppbである。

【0089】

この用途では、ppbは“10億分の1”、すなわち 10^9 を意味する。

40

【0090】

好ましくは、ステップ c) の後、抽出された気相の温度は、気相に存在する成分の露点を下回らない。したがって、気相中に存在する成分はいずれも液体の凝集状態に凝縮することはないが、成分は、気体状態で下流の分析装置に到達する。例えば、断熱および／または装置と下流の分析装置との間の流体接続の加熱により、温度が設定温度を下回るのを防ぐことができる。

【0091】

好ましくは、ステップ a) でのチャンバへの液体サンプルの導入とステップ c) でのチャンバからの2相または多相気体／液体系の気相の抽出との間の平均滞留時間は、最大1分、より好ましくは、最大45秒、最も好ましくは、最大30秒である。平均滞留時間は

50

上記で定義したとおりである。

【0092】

複数の成分を含む流体サンプルは、好ましくは、1つの主成分と1つまたはいくつかの二次成分を含む。液体サンプルが装置のチャンバに導入される前は、主成分は、液体状態である。主成分は、好ましくは、潤滑油、エンジン油、廃液、溶媒およびそれらの混合物である。

【0093】

液体サンプルが装置のチャンバに導入される前に、1つまたはいくつかの二次成分は、液体サンプルの液体状態で存在するか、気体状態で存在して液体主成分に溶解することが好ましい。

【0094】

二次成分は、好ましくは、酢酸、アセトン、アセトニトリル、アニソール、ベンゼン、1-ブタノール、2-ブタノール、酢酸ブチル、tert-ブチルメチルエーテル、テトラクロロメタン、クロロベンゼン、トリクロロメタン、イソプロピルベンゼン、シクロヘキサン、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエテン、1,2-ジクロロエテン、ジクロロメタン、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサン、エタノール、2-エトキシエタノール、酢酸エチル、エチレングリコール、エチルエーテル、エチルフォーマット、メタンアミド、メタン酸、ヘプタン、ヘキサン、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、メタノール、2-メトキシエタノール、酢酸メチル、3-メチル-1-ブタノール、メチルブチルケトン、メチルシクロヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-メチル-1-プロパノール、N-メチルピロリドン、ニトロメタン、ペンタン、1-ペンタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、酢酸プロピル、ピリジン、スルホラン、テトラヒドロフラン、テトラリン、トルエン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエテン、トリエチルアミン、キシレン、ブタン、シクロブタン、オクテンまたはそれらの混合物を含む。

【0095】

液体サンプル中の主成分の濃度は、好ましくは、85重量%以上であり、液体サンプル中のすべての二次成分の合計は、15重量%以下である。より好ましくは、液体サンプル中の主成分の濃度は、90%以上であり、液体サンプル中のすべての二次成分の合計は、10重量%以下であり、さらにより好ましくは、液体サンプル中の主成分の濃度は、92.5重量%以上であり、液体サンプル中のすべての二次成分の合計は、7.5重量%以下であり、より好ましくは、液体サンプル中の主成分の濃度は、95重量%以上であり、液体サンプル中のすべての二次成分の合計は、5重量%以下であり、最も好ましくは、液体サンプル中の主成分の濃度は、97.5重量%以上であり、液体サンプル中のすべての二次成分の合計は、2.5重量%以下である。

【0096】

上記の濃度のすべては、希釈液の任意の導入後および／または上記のようなチャンバへの気体の任意の導入後のチャンバ内に存在する液体サンプル中の主要および二次成分の濃度を指す。検出される二次成分の濃度がチャンバ内の液体サンプルで15重量%を超える場合、例えば、非線形性のために、下流の分析装置でこれらの二次成分の定量測定に不正確が生じる可能性がある。これを改善するために、希釈液は、上述のように、流量制御装置により、さらなる液体入口ポートを通してチャンバに導入されてもよい。希釈液は、チャンバ内の液体サンプルを希釈するために使用され、好ましくは、上述のように、チャンバ内に存在する液体サンプルの“ゼロ物質”または主成分である。これにより、液体サンプルで検出される二次成分の濃度が15重量%以下に減少し、これらの二次成分の定量測定に関する問題が回避される。

【0097】

使用

【0098】

本発明はまた、すべての実施形態で上述したように、複数の成分を含む液体サンプルを気相に部分的に変換する方法におけるサンプル処理装置としてのすべての実施形態における上記の本発明に係る装置の使用に関する。

【0099】

本発明はまた、すべての実施形態で上述したように、複数の成分を含む液体サンプルの成分のオンライン決定および分析のための方法におけるサンプル処理装置としてのすべての実施形態における上記の本発明に係る装置の使用に関する。

【0100】

本発明の主題のさらなる詳細、特徴および利点は、本発明の好ましい実施形態が示されている添付図面の以下の説明から理解することができる。以下に示される。

【図面の簡単な説明】

【0101】

【図1】複数の成分を含む液体サンプルを気相に部分的に変換するための本発明に係る装置の実施形態の平面図である。

【図2】図1の線A-Aに沿った本発明に係る装置の断面図である。

【図3】図1の線B-Bに沿った本発明に係る装置の断面図である。

【図4】図2の線C-Cに沿った本発明に係る装置の断面図である。

【図5】本発明に係る方法の実施形態に係る燃料希釈のオンライン測定の測定結果である。

【図6】本発明に係る方法の実施形態に係る発酵プロセスのオンライン監視の測定結果である。

【発明を実施するための形態】

【0102】

図1は、複数の成分を含む液体サンプルを気相に部分的に変換するための本発明に係る装置(1)の実施形態の平面図を示している。装置(1)の右側には、液体サンプルの液体入口ポート(3)への流量を制御する装置(8)と、希釈液の液体入口ポート(6)への流量を制御する装置(9)が配置されている。この例示的な実施形態では、両方の装置(8, 9)はスピンドルバルブとして設計され、それにより、チャンバ(2)への液体サンプルまたは希釈液の流れを制御することができる。

【0103】

キャリア気体の出口は、装置(8, 9)の反対側の装置側に配置されている。

【0104】

図2は、図1の線A-Aに沿った本発明に係る装置の断面図を示している。装置(1)の内部に位置するチャンバ(2)は、上部領域(2a)と、上部領域(2a)に隣接する下部領域(2b)とを有する。上部領域(2a)は、真っ直ぐな円柱の形をしており、下部領域(2b)は、真っ直ぐな円錐の形をしており、液体出口ポート(4)は、円錐の先端に位置する。円柱の直径は、円錐の円形ベースの直径に対応する。

【0105】

加熱要素(10)は、チャンバ(2)の上部領域(2a)の上に配置され、チャンバ(2)内で所望の温度に到達するように、チャンバを区切る壁、特に、チャンバ(2)の上部領域(2a)を区切る壁を介してチャンバを加熱する。

【0106】

上部領域(2a)では、チャンバ(2)は、チャンバ(2)に気体を供給するための気体入口ポート(7)と、ポート(7)の反対側の気相出口ポート(5)とを有する。図2に示されるように、気相出口ポート(5)は、キャピラリーに接続されている。これは、次に、分析装置(図示せず)に接続することができる。図2からもわかるように、ポート(7)とポート(5)は、両方とも、チャンバ(2)の上部領域(2a)で同じ高さにある。チャンバ(2)は、チャンバ(2)への液体サンプルの入口のための液体入口ポート(3)と、チャンバ(2)への希釈液の導入のための液体入口ポート(6)とをさらに有する。両方の液体入口ポート(3, 6)は、チャンバ(2)の上部領域(2a)と下部領域(2b)との間の移行部に配置されている。これらの2つの液体入口ポート(3, 6)は

、液体サンプルまたは希釈液でチャンバ（２）の下部領域（２ｂ）を充填するために使用される。

【０１０７】

図３は、図１の線Ｂ－Ｂに沿った本発明に係る装置の断面図を示している。チャンバ（２）からのキャリア気体の出口用の気体出口ポート（１１）は、チャンバ（２）の上部領域（２ａ）に、チャンバ（２）から生成された気相を排出するための気相出口ポート（５）と同じ高さに配置されている。すでに図２に示されているように、気相に変換されない液体成分の排出のための液体出口ポート（４）は、下部領域（２ｂ）の円錐の先端に配置されている。図３には、液体入口ポート（３）と、この入口ポートに割り当てられたスピンドルバルブ（８）も示されている。

10

【０１０８】

図４は、図２の線Ｃ－Ｃに沿った本発明に係る装置の断面図を示している。図４を参照すると、この実施形態のチャンバ（２）は、装置（１）の中央に配置されていることが分かる。すでに図２および図３に示されているように、図４はまた、液体出口ポート（４）がチャンバ（２）の底部の中心にあることを示している。図４では、関連するバルブ（８，９）を備えた液体入口ポート（３，６）も見ることができる。

【０１０９】

例１

【０１１０】

例１は、エンジン油の燃料希釈に関するものであり、複数の成分を含む流体サンプルの成分のオンライン決定および分析のための本発明に係る方法の原理を説明するために提供される。ここでは、図１から図４に示されるように、上記の例による装置（１）が使用される。気相に変換される液体サンプルの成分の決定には、イオン分子反応質量分析計（IMR-MS、V & F Analyse- und Messtechnik GmbHから市販されている）が使用される。分析される液体サンプルは、５ｌのエンジン油に２０ｍｌのディーゼルを混ぜたエンジン油から採取する。図５では、典型的なディーゼル炭化水素“TS１”から“TS６”の経時的な濃度曲線が示されている。TS１からTS６は長鎖、すなわち、ディーゼル燃料のC₁₂～C₁₆の炭化水素である。図５を参照すると、２３秒で、液体サンプル１００μｌがスピンドルバルブ（８）を備えた液体入口ポート（３）を介して装置（１）のチャンバ（２）に導入される。チャンバ（２）に導入された液体サンプルを４０℃から１３０℃に加熱するには、約１分かかる。続いて、気相に変換された液体サンプルの成分は、気体成分の決定および分析のために、毛細管により装置（１）の気相出口ポート（５）を通して質量分析計に転送される。気体成分の濃度は、質量分析計で図５の約１分２１秒～３分５０秒測定される。測定の終了後、チャンバ（２）に残っているエンジン油は、ペリスタルティックポンプによって液体出口ポート（４）を通してチャンバ（２）から排出される。

20

30

【０１１１】

例２

【０１１２】

例２は、複数の成分を含む流体サンプルの成分のオンライン決定および分析のための本発明に係る方法の別の応用例である。この方法は、成分の決定と分析に使用できだけでなく、プロセス監視システムまたはプロセス監視方法としても使用できる。図６を参照して、オンラインプロセス監視は、トウモロコシの発酵プロセスの助けを借りて説明されている。例２では、例１と同じ質量分析計を含む同じ装置（１）が使用され、発酵槽からの発酵プロセスの液体サンプルが装置（１）に連続的に導入される。図６の測定された成分F１～F４は、装置（１）によって気相に変換され、発酵プロセスの特徴的な化合物であり、植物または発酵プロセスの正しい機能を示している。図６の最大約２時間３０秒まで、監視される発酵プロセスは正常に実行される。その後、気相中のこれらの特徴的な成分の濃度のかなりの変動が検出され、これは、プロセスの乱れを示している。

40

【０１１３】

50

上記の２つの例は、本発明に係る装置および成分のオンライン決定および分析のための本発明に係る方法が、オンライン、すなわち“リアルタイム”で連続プロセスを監視するのに適していることを実証することを意図する。言い換えれば、監視対象のプロセスの乱れは、非常に短い時間内、すなわち、数分以内に検出および診断が可能である。

【符号の説明】

【０１１４】

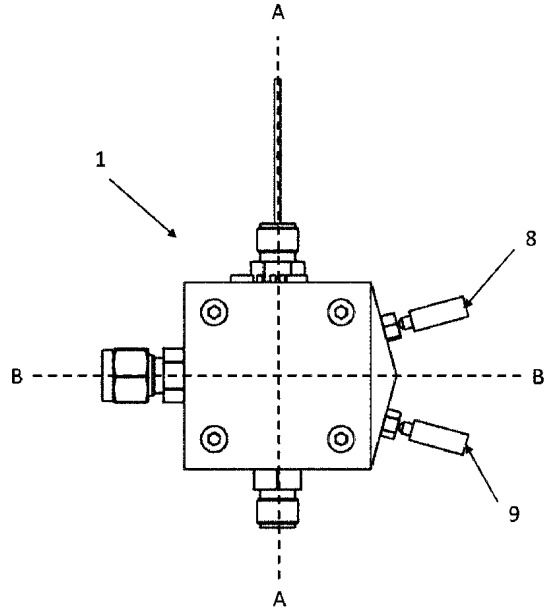
- １ 複数の成分を含む液体サンプルを気相に部分変換するための装置
- ２ 加熱可能なチャンバ
- ２ a チャンバ（２）の上部領域
- ２ b チャンバ（２）の下部領域 10
- ３ 液体サンプルをチャンバ（２）に注入するための液体入口ポート
- ４ 気相に変換されていない液体成分をチャンバ（２）から排出するための液体出口ポート
- ５ チャンバ（２）から生成された気相を排出するための気相排出ポート
- ６ 希釈液をチャンバ（２）に導入するための液体入口ポート
- ７ チャンバ（２）に気体を供給するための気体入口ポート
- ８ 液体入口ポート（３）への液体サンプルの流量を制御する装置
- ９ 液体入口ポート（６）への希釈液の流量を制御する装置
- １０ 加熱要素
- １１ チャンバ（２）からキャリア気体を排出するための気体出口ポート 20

30

40

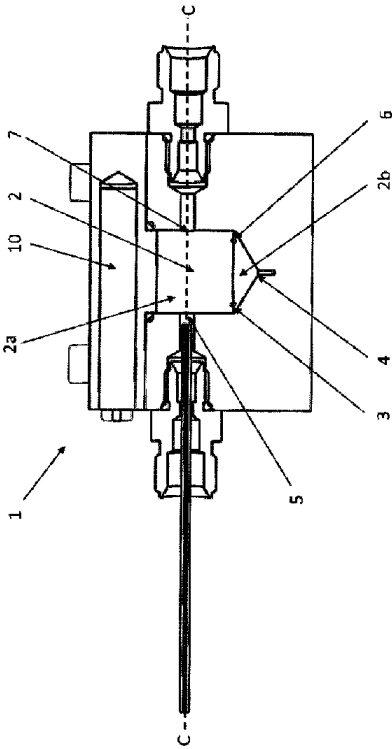
50

【図面】
【図 1】



Figur 1

【図 2】



Figur 2

【図 3】

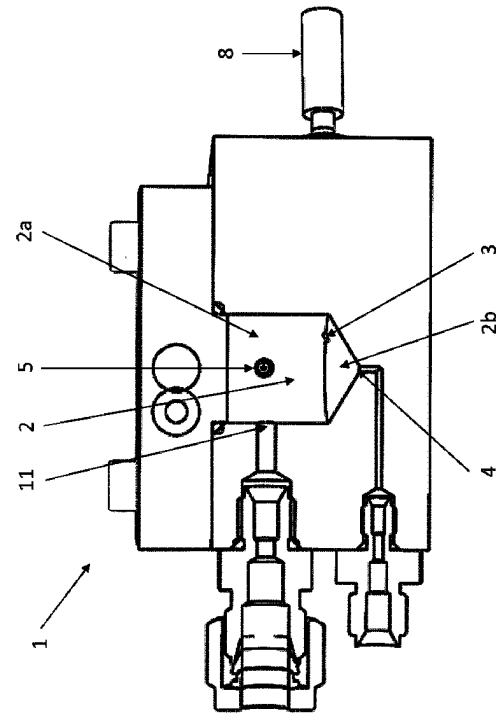


Figure 3

【図 4】

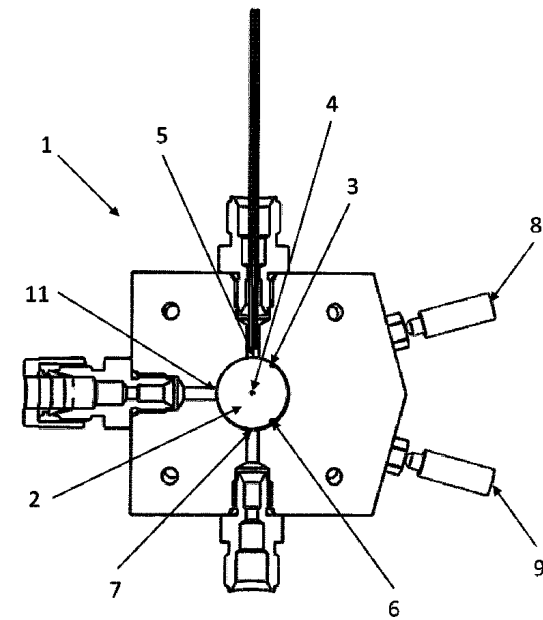
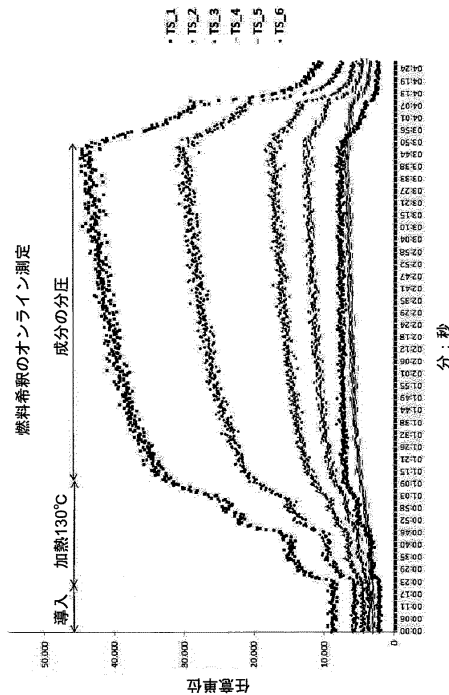
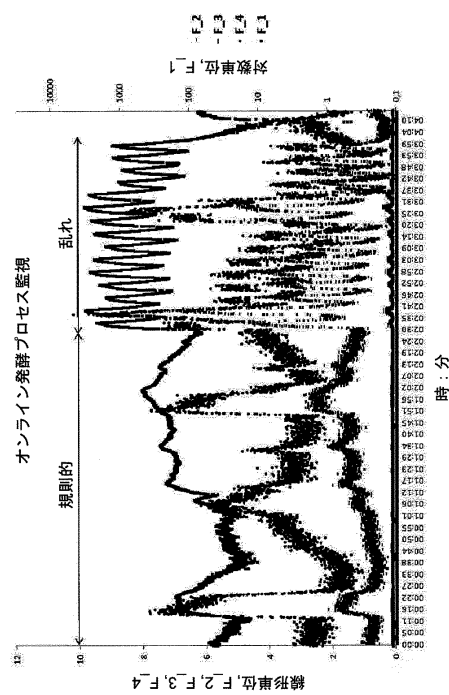


Figure 4

【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

弁理士 萩原 義則

(72)発明者 ヨハネス・フィリンガー

オーストリア、アー－６０２０インスブルック、レオポルトシュトラッセ５５アー番

(72)発明者 ヴェルナー・フェデラー

オーストリア、アー－６０６７アプサム、アンドレアス－ホーファー－シュトラッセ１７番

審査官 高田 亜希

(56)参考文献 米国特許出願公開第２０１４／００８４１５４（ＵＳ，Ａ１）

特開平０７－３０６１９３（ＪＰ，Ａ）

米国特許第０６１４７３４７（ＵＳ，Ａ）

特表２００１－５１２８２８（ＪＰ，Ａ）

米国特許第０６２８４５４７（ＵＳ，Ｂ１）

米国特許第０５１１０７４４（ＵＳ，Ａ）

実開昭６０－０４１８４５（ＪＰ，Ｕ）

実開昭５８－０６２２４８（ＪＰ，Ｕ）

実開昭４９－００２３８５（ＪＰ，Ｕ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｇ０１Ｎ １／００－１／４４

Ｇ０１Ｎ ２７／６０－２７／９２

Ｂ０１Ｂ １／００－８／００

Ｈ０１Ｊ ２９／３６－３３／０４

ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＭＥＤＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）