



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88109030.1

[51] Int.Cl⁴
G01N 30/60

[43] 公开日 1989年4月19日

[22]申请日 88.10.4

[30]优先权

[32]87.10.5 [33]JP [31] 251323/87

[71]申请人 株式会社岛津技术研究

地址 日本国京都

[72]发明人 春木达郎

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 赵 越

G01N 30/26

说明书页数: 14 附图页数: 6

[54]发明名称 色谱柱

[57]摘要

带有衬垫的色谱柱,衬垫与入口滤器的向上流端面接触,滤器支撑装在柱管中稳定相的向上流端。且与出口滤器的向下流端面接触,滤器支撑装在柱管中稳定相的向下流端,衬垫提供一流通道,其流阻的阻值比滤器小得多,使衬垫的流通道能使引入色谱柱的流动相在入口滤器的整个表面瞬时散开,或从出口滤器的整个表面将流动相瞬时收集到流动相的排出管中。

1. 用于色谱仪的色谱柱，包括：

柱管；

装在柱管中的稳定相；

将流动相经过上述色谱柱的一个轴端引入柱管的装置；

流动相经过上述色谱柱相对的轴端排出柱管的装置；

滤器，它的一个端面和上述柱管中稳定相的一个或两个轴向端面相接触；以及

基本上能在所有的端面支撑滤器的装置，这些端面是除与上述稳定相接触并与之相对的其他端面，这样的装配不妨碍流体均匀流入上述滤器，也不妨碍流体从上述滤器均匀收集起来，并且能同时提供一个液流通道，这个通道使流动相在滤器如上述的其他整个端面散开或者从上述滤器其他的整个端面收集，上述流通道的流阻比滤器小得多，它的体积很小，因此其对所测得的色谱的影响可以忽略。

2. 权利要求 1 中的色谱柱，其中支撑滤器和提供流通道的装置包括一个网状结构物。

3. 权利要求 2 中的色谱柱，其中网状结构件是一个单层或多层结构，多层结构由单个或多个编织的平纹网构成。

4. 权利要求 3 中的色谱柱，其中上述编织物是由金属丝编成的。

5. 权利要求 3 中的色谱柱，其中上述编织物是由合成树脂制成的。

6. 权利要求 1 中的色谱柱，其中支撑上述滤器和提供流通道的装

置包括一个薄片，在其与滤器的其他端面接触的一个端面上具有许多槽，薄片中心有一个孔，它使这些槽与上述流动相的引入件或上述流动相的排出件连通。

7. 权利要求 6 中的色谱柱其中具有尽可能多的从上述中心孔向四周辐射延伸的槽。

8. 权利要求 7 中的色谱柱，其中上述薄片放在刻有许多同心槽和辐射延伸的槽的上述一端面上，这些槽是连通的。

9. 权利要求 6 中的色谱柱，其中上述槽排列成栅格状。

10. 权利要求 1 中的色谱柱，其中支撑滤器和提供流通道的装置与上述流动相的引入件或引出件的内表面合为一体，该内表面朝向滤器对着和上述稳定相接触的上述端面的其他端面。

11. 权利要求 2 中的色谱柱，其中上述滤器是一个网状结构。

12. 权利要求 11 中的色谱柱，其中构成上述支撑滤器和提供流通装置装置的网状物被固定到上述滤器上述的其他端面，形成一个整体。

13. 权利要求 11 中的色谱柱，其中上述滤器是单层或多层结构，它包括一个单网或许多编织的网叠堆起来并压成一个带孔的单件，孔的尺寸比构成上述支撑滤器和提供流通装置的装置的上述网状结构构件的孔小，也比稳定相的颗粒小。

14. 一个用在色谱柱中的衬垫，色谱柱包括一个柱管和填满柱管相当长一段的稳定相，一对装在色谱柱中固相的向上流和向下流末端的网状结构的滤器，上述衬垫可是单层的，也可是一个或多个编织成平纹的网组成的多层结构，具有其孔的尺寸大于上述滤器的孔，衬垫放在向上流滤器的向上流一端或向下流滤器的向下流一端，从而提

供一个流通道，使得流体在瞬时间内在上述向上流滤器的整个向上流表面散开或者在瞬时间内从上述向下流滤器的整个向下流表面收集起来。

15. 权利要求 14 中的衬垫，其中网丝为金属。

16. 权利要求 14 中的衬垫，其中上述网丝为合成树脂材料。

17. 一个用于在色谱柱中支撑稳定相的滤器，包括色谱柱由第一部分和第二部分组成，上述第一部分包括一个单网或许多编织的网叠堆起来加压后形成的带孔体，孔比稳定相的颗粒小，上述第二部分是一个单网或许多平纹编织网叠堆起来的带孔体，其孔比第一部分的大。

18. 权利要求 17 中的滤器，其中上述网织物由金属丝编织而成。

19. 权利要求 17 中的滤器，其中上述网织物由合成树脂材料制成。

20. 权利要求 17 中的滤器 1 其中上述第一部分和第二部份中的一个网状物由金属丝编织而成，而上述第一部分和第二部分的另一个网状物由合成树脂材料制成。

色 谱 柱

本发明涉及用于如色谱仪等分析仪器的园柱，这个园柱使样品流入该柱的状况和样品各组分流出的状况大大改进。

如图 7 所示，典型的色谱仪包括：贮放组成流动相液体的容器 R，泵 P，样品引入部分 S，园柱 C，探测器 D 以及依次连接上述各件的通道 a。如图 8 所示，园柱 C 主要由以下各部分组成：存放稳定相 S P 的管子 C P，分别装在柱管 C 端内的进口端和出口端的进口滤器和出口滤器 F，其作用是使稳定相存放在 C P 管内，分别连接到 C P 管进口端和出口端的进口管和出口管 T B，它们将流动相引入和排出色谱园柱，进口滤器和出口滤器 F 与 C P 柱管轴向管壁 E W 的里表面接触，进、出口管 T B 的进、出口端在 H 处闭口。

另外两个常规的色谱园柱端的装配如图 9 和图 10 所示，图中所用符号与图 8 A 中的相应部分相同。这些图只表示了园柱的下端或出口端，上端或进口端的结构是一样的。

在图 9 的装配中，在 F 滤器向下流的一端或出口端的表面 E S 和上述 C P 柱管内壁表面 I S 间有一空间或空隙 G A 以保证滤器的整个端面 E S 受压均匀。

在如图 10 的装配中，有一个园盘或分配器 D S，其中心有一个孔 C H，盘的一面有一定数量由中心向四周辐射延伸的槽 G R 如图 11 所示。园盘朝向 F 滤器，上述有辐射状槽 G R 的分配器 D S 的表

面与 F 滤器向下流的端面 E S 接触。图 10 表示分配器 D S 沿 Z - Z 线的剖视图。

对于图 8 A 所表示的结构，每个 F 滤器在接触稳定态 S P 的一个滤器端面及对面的端面 E S 之间，形成无限多不同压力梯度的液流道 F P，图中用带箭头的曲线表示出来。流体经过这些液流道流动。于是在园柱的入口端，这些聚集在 C P 柱管的 H 进口的流体分子，经过滤器中不同长度的和流阻的液流通道，不能同时到达接触稳定相的滤器的对面端面，在色谱园柱中开始分离的分子，其最终得到的带被展宽。

用电路模拟图解两端中的一端，即图 8 B 中色谱园柱的入口端进一步说明这个现象。图 8 A 中的入口管 T B 是一个单输入线 L，滤器剖面的液流通道被一个包括滤器轴的面剖切，它们用不同电阻值的电阻器 R_0 、 R_1 、 R_2 、…… R_n 表示，这些电阻器在 A 端与输入线 L 相连。接触稳定相 S P 的入口滤器 F 向下流端面液流通道的出口端可表示为电阻器 R_0 、 R_1 、 R_2 、…… R_n 的输出端 τ_0 、 τ_1 、 τ_2 、…… τ_n 。

液体沿滤器轴向流过滤器时，取阻值最小 R_0 的最短路径。由于液体的通道是由滤器中心向园周的辐射状，液体将依次与电阻值大的电阻器 R_1 、 R_2 、…… R_n 相遇，固通道沿滤器的方向逐渐变长，于是使得滤器的材料和疏松度大致均匀。由于疏松度不同，稳定相的电阻率值大大低于滤器，因此在接触稳定相的滤器的端面，其压力与整个滤器表面相等，在 A 端和图 8 B 中 $\tau_0 \sim \tau_n$ 各端之间的压降大致相同。

假设最大电阻值 R_n 是最小电阻值 R_0 的 100 倍。如液体流过

电阻器 R_0 的最短路程的周期为 T_0 ，流过电阻器 R_n 的液流道的周期为 T_n ，则 T 比 T_0 大 100 倍（即 $T_n = 100 \times T_0$ ）。于是，对通常具有不同长度的液流道和不同流阻值的滤器，在入口滤器向上流端面的同一点，样品的液体分子经过入口滤器后，将在园柱的径向方向散开。

对园柱的排出或出口端，情况相同。在与稳定相 S P 接触的出口滤器 E 的向上流端面处，聚集的液体分子不能同时到达滤器向下流一端的排出管 T B 的开口处 H。由于这个原因，在色谱柱中，当液流接近在向下流的通道的探测器时，样品各组分的带展宽，于是色谱的谱峰变宽，并出现带尾，这使得邻近的谱峰互相重叠，从而减低测量精度。

图 9 及图 10 的装配在工艺上是众所周知的。在图 9 的装配中，滤器必须能承受分析时作用于它的高压。这个压力在典型的高速液体色谱仪中为大气压占百倍的数量级。这个高压作用在滤器上使其挤压而变形，从而使滤器的功能变差，在这种情况下，滤器必须足够厚才能抗压。

这种类型的滤器一般用带细孔的烧结金属制成。滤器在制作过程中产生局部的不平整和不均匀。当滤器在工艺过程中熔化时，往往部分被粘住。这是使得探测的谱峰变宽的另一个有害因素。这种烧结金属制成的滤器越厚，越可能有害地增加峰宽。

对图 10 的装配，在园分配器 D S 的园周上，因分配器只有有限数目的槽，因此在相邻的槽 G R 间的间隙区 A R 是没有槽的。于是上面提到的问题在滤器的端面未得到解决。这个端面朝向分配器槽与槽间 G R 的间隙空间 A R。

因此，本发明的主要目的在于提供一个色谱柱，它能够将流体尽可能均匀地分布在整個园柱中稳定相的进口端面，使得液体尽可能同时在进口端面流入稳定相，并且（或者）尽可能同时从整个稳定相的出口端面收集流出的流体。

本发明的色谱柱包括一个管子，在它的一端有一个进口部分，可将流动相引入色谱柱，在与之相对的另一端，有一个出口部分，将柱中流的动相排出。稳定相充在该管相当长一段内。色谱柱还包括管中在稳定相向上流一端的一个进口滤器，它使进口滤器向下流的端面与稳定相向上流的端面相接触，并且（或者）有一个出口滤器放在稳定相向下流的相对端，它使出口滤器向上流的端面与稳定相向下流的端面相接触。

本发明的色谱柱的特点在于对不接触稳定相端面的入口滤器和出口滤器，在其一个或者两个端面或者靠近这个端面处有一个装置，它使滤器基本上由整个端面支撑，但在端面的滤器的小孔基本上未被堵塞。该装置提供一个液流通道，它可以基本上散开整个入口滤器端面的流体，这个入口滤器与稳定相不接触，或者收集来自基本上整个出口滤器的端面的液流，该滤器也与稳定相不接触。液流通道的流阻比滤器的小得多，并且所占体积很小以致散开或收集流体对分析得到的色谱的影响可以忽略。

发明色谱柱的目的在于使液流散开，这液流尽可能同时在柱的入口端的辐射方向，在柱的入口端的某一点引入柱内，使液流在整个柱的出口端的横截面散开，在液流流过滤器后聚集并尽可能同时流入出口流通道。既防止由于高压液流流入流出滤器引起滤器的形变，又避免干扰液流均匀流进或流出色谱柱。于是，被分析样品的组分的色谱

出现尖峰。

本发明的色谱柱不但适合用于液体色谱仪，特别是高速液体色谱仪，也可用于气体色谱仪。

在滤器的对立的端面或接近这个端面处，通向与稳定相端面接触的端面的液流道最好是网状的，尽管不是只限于这一种结构。流动道可以在滤器的端面内。流通道在柱形管的端壁内表面，流动相流入的流入道或流动相排出的流出道与柱形管相连。流通道在一个连接器的内壁内，它使柱形管和流动相的流入通道或排出通道相连。液流通道可以是网状的薄衬垫，它插在滤器和柱形管的内端壁之间，或者连到滤器或柱形管的内端壁。液流通道可用腐蚀、刻蚀、锻炼以及其他的方法形成。衬垫可用金属、陶瓷、塑料或其他材料制作。

衬垫可以用金属丝织成一网状物从而提供许多很细的通道，也可以是一个带有许多小孔或面上刻有细槽的薄片。从液流通道可能被堵塞的方面考虑，衬底最好是用金属织成的网。用金属丝织网时，金属丝在两个互相垂直的方向编织。垫衬也可以是由许多平纹网片组成的多层结构。垫衬上的细槽的网状图案是尽可能多的向圆周延伸的辐射状的槽组成，或者是延伸的辐射状与同心排列相结合的星形网状即蜘蛛状的槽组成。槽的图案也可以是格栅式的。

总之，衬垫可以是任何适当的网状结构，它能使滤器的整个端面承受高压而基本不堵塞小孔。这种网状结构能使流体很快地在整个滤器面上散开或者很快地从整个滤器面上收集。衬垫最好做得尽可能的薄，它要有足够抗高压的强度，因为在色谱柱工作时要产生高压。衬垫的孔或者网眼要尽可能的小，但要不妨碍装在它里面的流动相和所分析物质流过这些网眼。如果由金属丝编成的平纹网制成的衬垫有足

够的厚度，金属丝的直径大约为衬垫厚度的一半。例如金属丝的直径若为 $60\ \mu\text{m}$ ，衬垫的网眼约为 150 是适用的。

一般情况下，衬垫的直径与柱管中支撑稳定相的入口滤器和出口滤器大致相等。如果作为分析用，衬垫放在一个能起连接作用的位置，它将流动相引入通道或排出通道与色谱柱相连通，衬垫是园形的，其直径约为 2mm 到 20mm 。如果作为准备用，衬垫放在色谱柱中类似上述能起连接作用的位置，衬垫是园形的，其直径约为 20mm 到 1000mm 。

许多金属都可以作为衬垫的材料，这些金属必须有足够抗高压的强度，并且对流动相及流动相中要进行分析的物质不易起作用。不锈钢和钛属于这种金属。

本发明的园柱的其他组成部分有：盛放稳定相的柱管，支持稳定的入口滤器及出口滤器，连接供给色谱柱的流动相的通道和柱管入口的连接器，连接从色谱柱排出含有样品组分的流动相的通道和柱管的出口的连接器等等，这些部件都是在工艺上通常使用的常规类型。

入口滤器和出口滤器的设计 requirements 是稳定相要装在柱管内，并提供无限多的小孔，其直径小于组成稳定相的平均颗粒直径。例如，如果稳定相的平均颗粒直径为 $5\ \mu\text{m}$ ，滤器小孔的直径则为 $2\ \mu\text{m}$ 到 $3\ \mu\text{m}$ 的数量级。滤器可以是带孔的烧结金属或陶瓷材料。事实上得到直径基本一致的微孔烧结体是很困难的。

我们认为网状结构的滤器适用于本发明的色谱柱，滤器可以是一个或几个网状的片叠堆积起来然后一起压在一个单片上。每个网状片由金属丝制成，金属丝的直径小于上述网状衬垫用的金属丝。网状片也可以是一个金属片，片上有许多很细的流通道。网状片的网眼大约

为 $200\text{ }\mu\text{m}$ ，因此滤器上小孔直径的数量级为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。所用金属为不锈钢、钛等等。

通常使用的滤器，若是用金属烧结制成，其上的小孔是不均的。滤器的制作方法使得相当多的孔有堵塞部分，因此流体不能均匀流过滤器。网状金属滤器有许多形状相同且分布均匀的小孔，因此流体在滤器中的均匀分布不成问题。

本发明中由衬垫提供的流通道有助于消除上述缺点。衬垫在入口滤器和（或者）出口滤器及色谱柱相应的一个轴向端壁之间提供一个空隙或间隔。供给流动相的通道和（或者）排出流动相的通道都连到色谱柱上。在空隙或间隔中的流通道的功能是保持朝向供给和排出流动相通道的滤器表面在整个面上受压均匀以及促进流体在整个滤器表面的均匀分布和（或）从整个滤器表面聚集起来。

在高压下，液流经过供应流动相的通道引入。已装进需要分离的物质经过在色谱柱向上流端的内壁及入口滤器向上流的端面之间的空隙引到入口滤器向上流的端面。因为空隙的体积很小，它的流阻可以忽略，所以流体在入口滤器向上流的整个端面的分布便能在瞬间达到均匀。这样供给入口滤器向上流的整个端面的流体，经过滤器中无数沿轴向延伸的平行路线，几乎同时到达稳定相向上流的整个端面，稳定相是入口滤器向下流引入的。高压下流体通过稳定相的传输，到达稳定相向下流一端的出口滤器。在出口滤器向上流的端面，流体分子经过出口滤器中无数沿轴向延伸的平行路线，引入色谱柱向下流端的内壁和出口滤器向下流端面之间的空隙处，出口滤器放在稳定相向下流的一端。由于空隙的空间很小，其流阻的阻值可以忽略，液流从出口滤器排出后，基本上同时聚集到流动相的排出通道上，这些通道与

色谱柱的向下流端相连。

本发明中色谱柱入口和（或者）出口端之间的间隙的功能将模拟电路，用图 8 C 进一步详细说明。图 8 C 是以色谱柱的入口端的间隙为例的。图 8 B 中流动相的流进通道 T B 图解表示为仅仅是一条线 L。用包括滤器轴在内的平面横截入口滤器，将剖面上沿轴向延伸的平行流通道表示为许多电阻值相等的相互平行的电阻器 R_0 。由本发明中的空隙 S C 提供的流通道表示为连接 L 线及平行电阻器 R_0 的串联电阻器上。因为电阻器 r 的电阻值比电阻器 R_0 的阻值小得多，可以忽略不计，而且跨过每个电阻器 R_0 或入口滤器中互相平行的液流路线的压降大致相等，通过 L 线供给的流动相在入口滤器的整个向上流端面能瞬间展开，且几乎同时经过滤器中互相平行的路线，这样当送到色谱柱中的流动相经过滤器时，流动相中的样品带能避免变宽。

色谱柱出口端中间隙空间的功能与入口端中间隙空间的功能相同，故不再作解释。

图 1 为本发明色谱柱一个端头的放大纵剖面图。

图 2 A 为用于本发明色谱柱中的网状衬垫俯视图。

图 2 B 为图 2 A 中部分衬垫的放大。

图 2 C 为图 2 B 沿 X - X 线的剖面图。

图 2 D，2 E 及 2 F 是用于本发明色谱柱中不同衬垫的俯视图。

图 2 G 为滤器与衬垫组合的剖面图。

图 3 是用图 1 中的色谱柱得到的色谱。

图 4 是用没有衬垫但有网状结构的滤器的色谱柱得到的色谱。

图 5 是用一般色谱柱得到的色谱。

图 6 是用带有本发明的衬垫和金属烧结的滤器的色谱柱得到的色

谱。

图 7 为典型液体色谱仪的布局图。

图 8 A 为常用色谱柱的纵向剖面图。

图 8 B 为解释色谱柱中入口滤器操作的电路图。

图 8 C 为解释本发明色谱柱中衬垫操作的电路图。

图 9 及图 10 为常用色谱柱端部的纵向剖面图。

图 11 为图 10 所示色谱柱中分配器的俯视图。

图 1 展示一个色谱柱，它包括以下各部分：柱管 1 和装在其中的稳定相 10。从色谱柱排出流动相的薄管 2，将管 2 连接到柱管 1 的向下流端的连接器 3，夹住排出管 2 的套圈 4，夹住柱管 1 的套圈 5，将排出管 2 固定到连接器 3 的定位螺钉 6，将柱管 1 固定到连接器 3 的螺母 7，与固定相 10 的向下流端面 10a 相接触的出口滤器 8，与本发明滤器 8 的向下流端面相接触的钢状衬垫 9。在详细的说明中，“向上流”和“向下流”两词是假设流体沿图 1 中 Y 箭头的方向流动。

柱管 1 由不锈钢制成，内径为 4.0 mm，外径为 6.4 mm。排出管 2 也是由不锈钢制成的，内径为 0.3 mm，外径为 1.6 mm。

定向螺钉 6 的形状与螺栓相同，其轴和排出管 2 都穿过膛径 62。固定用的螺套 7 是一个帽套，在底壁中心有一个孔 71，柱管 1 穿过该孔伸出。夹住流动相排出管 2 的套圈 4 是一个截头圆锥体，管 2 穿过其中心的膛径 41。夹住柱管 1 的套圈 5 也是一个截头圆锥体，其中心和柱管 1 都穿过它的膛径 51。

连接流动相排出管 2 和柱管 1 的连接器 3 是螺栓的形状，它包括头部和基部两个部分。螺栓头部的中心有一个直径较小的凹形座 31，

流动相排出管2的一端放在座内。螺栓3基部中心有一直径较大的凹形座32，柱管1的向下流端放在座内。31和32两个凹形座是连通的，以后将有说明。

螺栓3头部的凹形座31分为接近轴心部分，中间部分和内螺纹部分三个部分。流动相排出管2的里端21装在接近轴心部分。中间部分为截头园锥形，在靠近里端管2上的套圈4装在这里。内螺纹部分的直径加大，定向螺钉6的螺纹基拧到这部分中去。

当定向螺钉6拧进螺栓3的内螺纹部分时，螺钉压住套圈4，从而夹住排出管2的端部21，使管2固定在连接器3的头部。

螺栓3基部的凹形座32包括一个装套圈5的园锥部分和一个装柱管1端部11的园柱部分。

螺栓3的基部在37处刻有外螺纹，这样螺母7便可拧到螺栓的基部，夹住并压紧套圈5，于是柱管1的末端部分11便牢固地固定在连接器3上。

连接器3上有一个使凹形座31与凹形座32相通的凹形座33。在凹形座31中，流动相排出管2的末端部分21是固定的。在凹形座32中，柱管1的末端部分11是固定的。凹形座33由以下几部分组成：一个直径很小的通道34，该通道从凹形座31的里端向内延伸。一个直径大一些的空间35和从凹形座32里端向里延伸的一个小的轴向距离。一个和空间35有同样直径的空间36，在这个空间中有一个小的轴向距离，将空间35和通道34连通，从而将柱管1及流动相排出管2连通。滤器8放在空间35内，衬垫9放在空间36内以提供流体会集的通道，以后将详细说明。通道34的直径大致与流动相排出管2的内径相等。例如，放衬垫9的空间36的形状

类似一个薄园片，其直径 d 为 4.2 mm ，片的厚度或片的轴向长度 e 为 0.1 mm 。3 5 和 3 6 空间具有能容下滤器 8 及衬垫 9 的形状。图 1 中滤器 8 和衬垫 9 都放在间空 3 5 和 3 6 内。在凹形座 3 3 中，放衬垫 9 的空间 3 6 和通道 3 4 之间流通道的截面积有个突变。

排出流动相的通道 3 4，放滤器 8 的空间 3 5，放衬垫的空间 3 2 以及放柱管 1 末端部分 1 1 的凹形座 3 2 在连接器 3 中的相互关系是 3 5 空间的滤器 8，3 6 空间的衬垫 9，均与柱管 1 和排出管 2 同轴。

放在空间 3 5 中支撑稳定相 1 0 向下流端的滤器 8 是一个由许多网组成的多层结构的多孔体，例如 (10) 个网眼约为 200 的不锈钢网烧结并压在一起，其有效的网眼大约为 $2\text{ }\mu\text{ m}$ 。滤器 8 是一个园片，直径为 4.2 mm ，厚为 0.45 mm ，滤器也是由单层不锈钢网制成的。

装在空间 3 6 的衬垫 9 是不锈钢丝编织成的平纹网状物，丝的直径 f 为 $60\text{ }\mu\text{ m}$ ，网眼大小为 150 如图 2 B 及 2 C 所示。在空间 3 6 内的衬垫可以是分离的，也可以是固定的，例如将其焊接到当作是色谱柱轴端壁内表面的空间 3 6 的底面。衬垫可为许多编织成的平纹网相互叠堆起来的多层结构，它可以是分离的，也可以是一个单体。例如衬垫的直径为 4.2 mm ，厚为 0.1 mm 。滤器和衬垫也可以用除不锈钢以外的其他材料制成。滤器 8 及衬垫 9 可以是分离的，也可以是在高压下形成的一个单体 F S 如图 2 G 所示。需要注意的是，在该图和其他图中，各部件的相对大小是不准确的，为了说明清楚，有些部件的尺寸放大了。

装在柱管中的稳定相在高压下的平均颗粒大小为 $5\text{ }\mu\text{ m}$ ，因此上

述滤器 8 能在其向下流端支撑柱管内组成稳定相的颗粒。放大了的稳定相颗粒表示在图 1 中。

根据以上的装配，因衬垫 9 在空间 3 6 中位的体积很小，而且衬垫提供的液流通道的流阻也很小，因此在辐射方向经过衬垫时流体的线速很大，于是经过滤器 8 的流体能在瞬间收集到排出管 2 中去。

在色谱柱的向上流端或入口端，与上述向下流或出口滤器 8 相似的向上流或入口滤器与稳定相向上流的端面接触。与上述向下流或出口衬垫 9 相类似的向上流或入口衬垫放在或靠近入口滤器向上流的端面。

图 2 D，2 E 及 2 F 表示用在本发明色谱柱中的不同衬垫。图 2 D 所表示的衬垫 9 是一个中心有孔 9 1 的园片，园片的一面刻有许多网状的槽。

图 2 E 所表示的衬垫 9 是一个中心有孔 9 1 的园片，园片的一面刻有许多辐射状的槽 9 3 和同心圆槽 9 4。

图 2 F 所表示的衬垫 9 是一个中心有孔 9 1 的园片。园片的一面刻有尽可能多的辐射状的槽 9 3，相邻两槽间的角空间尽可能小。

图 3 到图 6 表示同样的尿嘧啶的甲醇溶液，苯，萘和联苯基的样品，用不同结构的色谱柱在相同条件下分析时得到的色谱。分析时采用的实验条件是：稳定相为八癸基硅烷，柱管长为 5 cm，内径为 4 mm，流动相为 80 % 甲醇的水溶液，流动相的流速为 0.5 毫升/分。

图 3 的色谱是用图 1 所示结构的色谱柱测得的，以下称 1 号色谱柱。图 4 的色谱是用与图 1 结构相同的高速液体色谱仪的色谱柱（称为 2 号色谱柱）测得的，但不用衬垫 9。这种色谱柱以下称 2 号色谱

柱。图5的色谱是用结构与2号色谱柱相同的高速液体色谱仪的色谱柱（称为3号色谱柱）测得的，只是滤器属于一般类型，由烧结金属制成。这种色谱柱以下称3号色谱柱，3号色谱柱属于一般类型。图6的色谱是用结构如同1号色谱柱的高速液体色谱仪的色谱柱测得的，只是滤器由烧结金属制成（这种色谱柱以下称4号色谱柱）。

图4和图5所示的色谱是用无衬垫9的色谱柱得到的，与之相比较，图3和图6中色谱的峰比较尖锐，且峰尾有改进如箭头所示。比较图4和图5可以看出，用网状结构的滤器峰尾抑制得比用烧结金属的滤器好。

在上述用1、2、3及4号色谱柱分析时，样品组份之一的联苯基的分析结果如下：

组分：联苯基

色谱柱编号	N	(P a s)
1	3 2 0 0	1 . 1 6
2	2 7 0 0	1 . 4 9
3	2 5 0 0	1 . 8 1
4	2 7 0 0	1 . 2 5

上表中的N表示色谱柱的理论片数，(P a s)表示谱峰的不对称性，N可由下式计算一个谱峰。

$$N = 2 \pi (t_R h / A)^2$$

式中 t_R 是峰的滞留时间， h 是峰高， A 是峰面积。N值越大，峰越尖锐。

峰的非对称性 (P a s) 表示为前部分和后部分之比，它们是这样划分的：用一从峰顶到基线相连的垂直线将在谱高十分之一处的谱

宽分成两部分。比值越接近(1)，峰的对称性越好。

上表中的(P a s) 值表明，用有网状衬垫的 1 号及 4 号色谱柱，可以得到比用其他色谱柱更尖锐更对称的峰。将网状结构的衬垫和滤器结合使用，可以改善色谱柱的理论片数，并且能得到对称性强，峰尾很小的谱峰。

因此，本发明可以将要分析的样品在瞬间几乎同时引入色谱柱中稳定相的整个入口端面，可以从稳定相的整个出口端面在瞬间基本上同时收集样品的各组分而不致过分展宽各组分的谱带。本发明能增加色谱柱的理论片数，减小谱尾现象从而能改善分析的精度。此外，由于滤器在高压下不变形，分析的灵敏度可以持久。

图.1

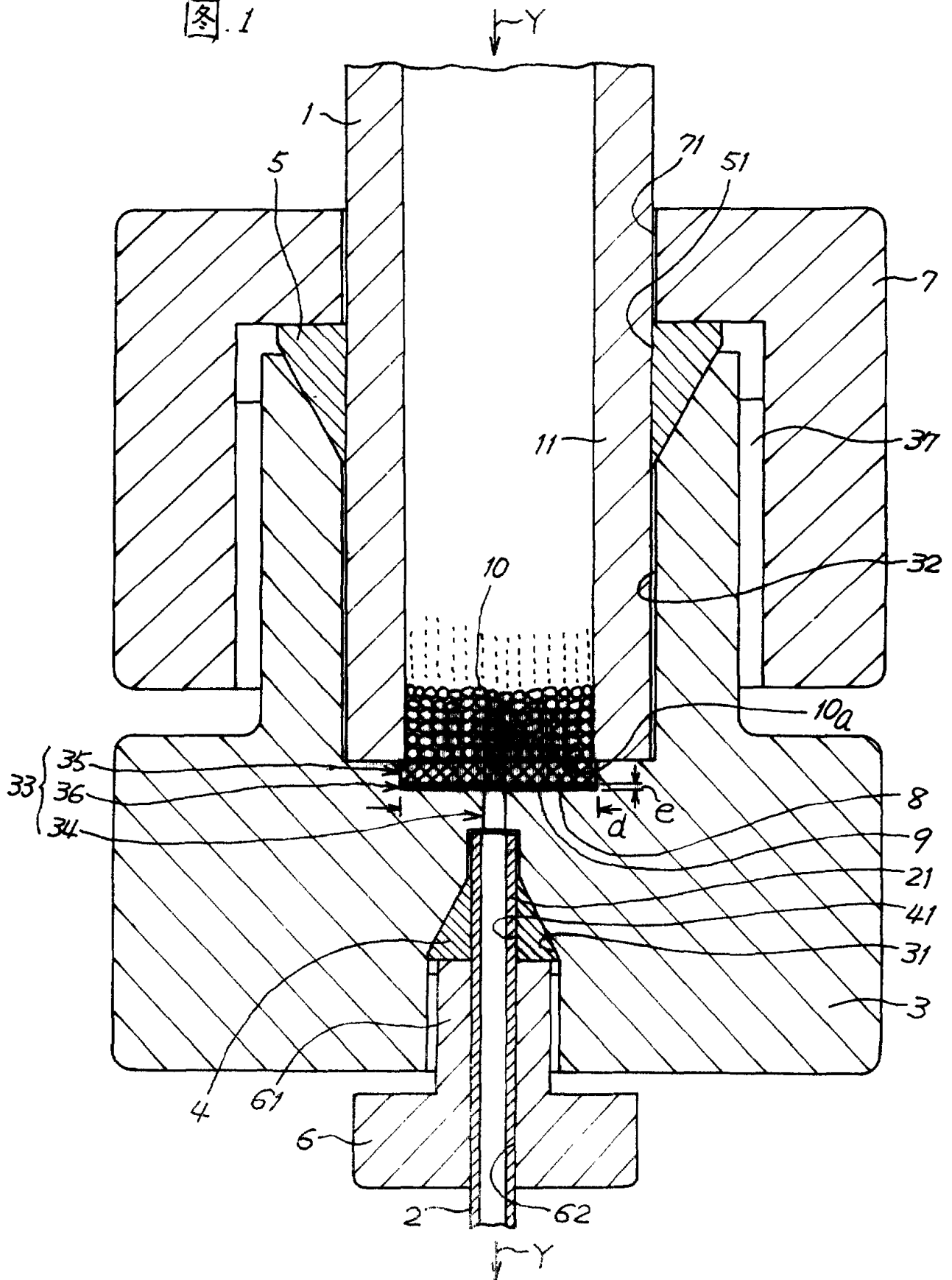


图. 2A

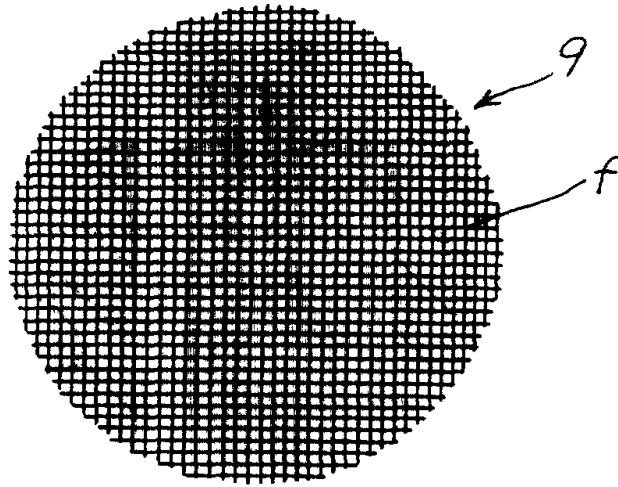


图. 2B

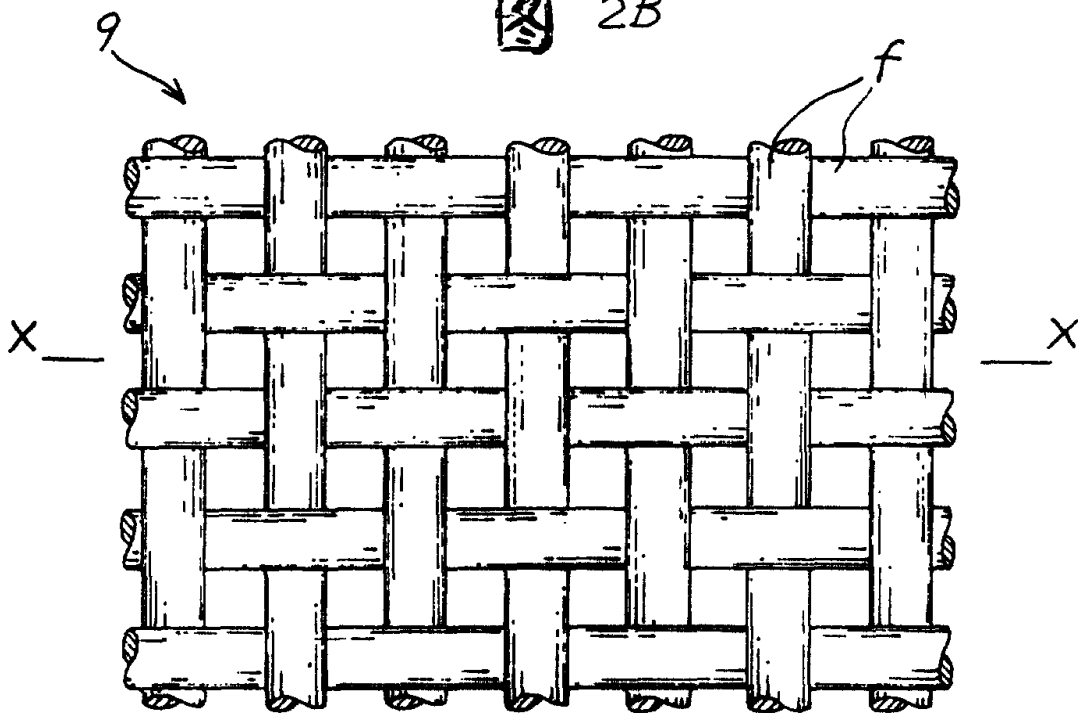


图. 2C

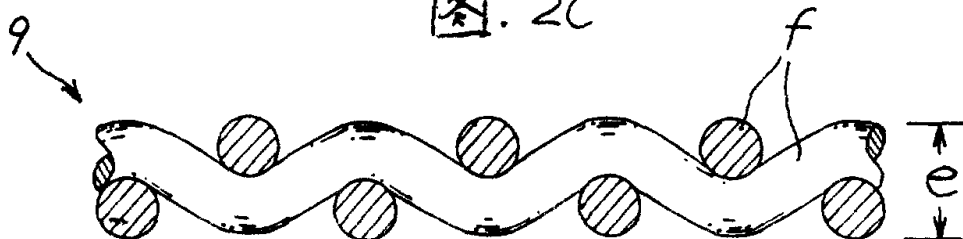


图. 2D

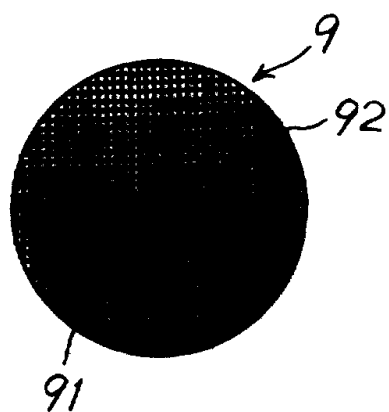


图 2E

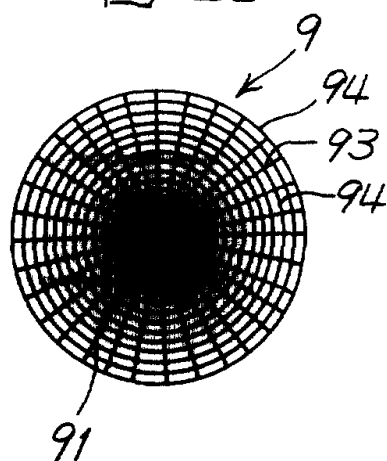


图 2F

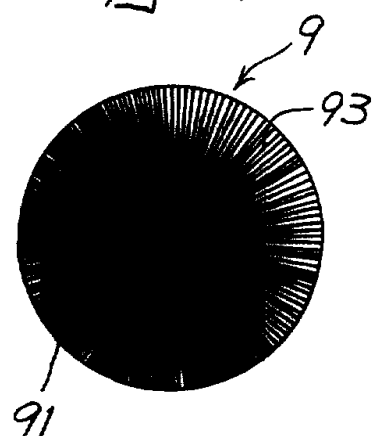
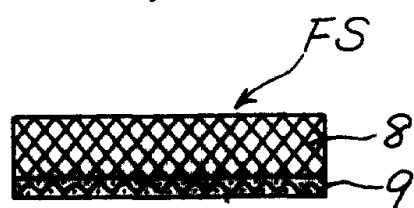


图. 2G



图

3

图

4

图

5

图

6

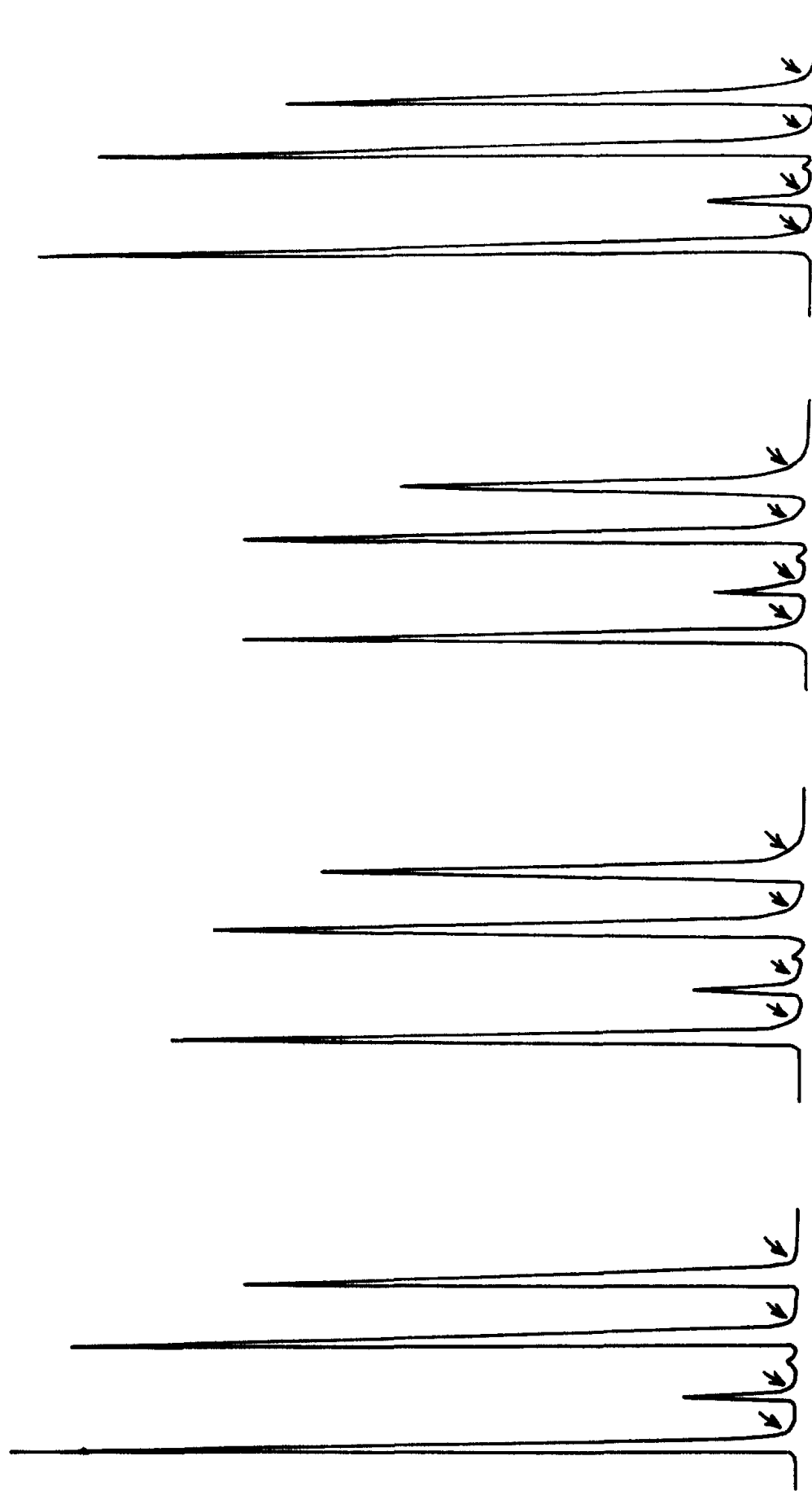


图 7

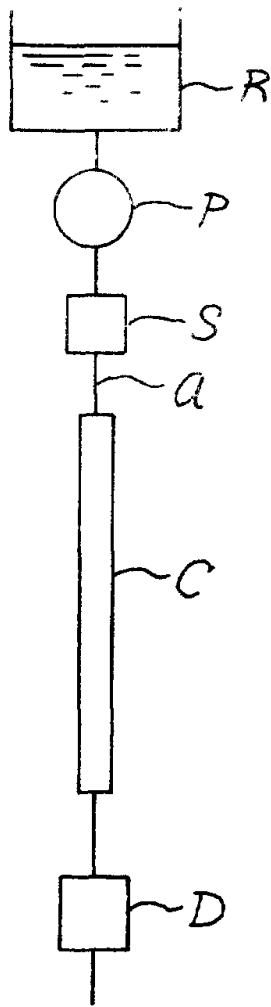


图 8A

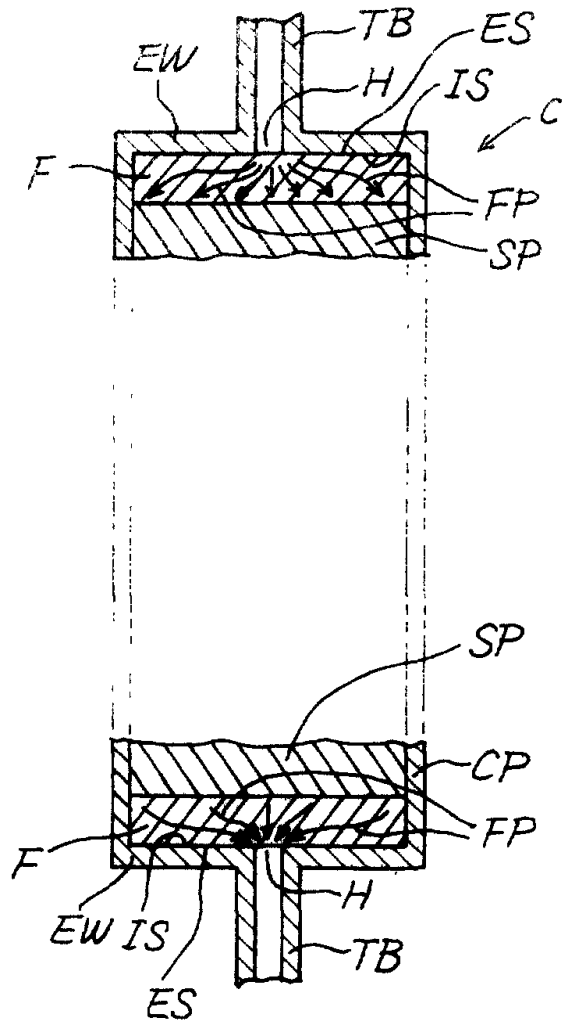


图 8B

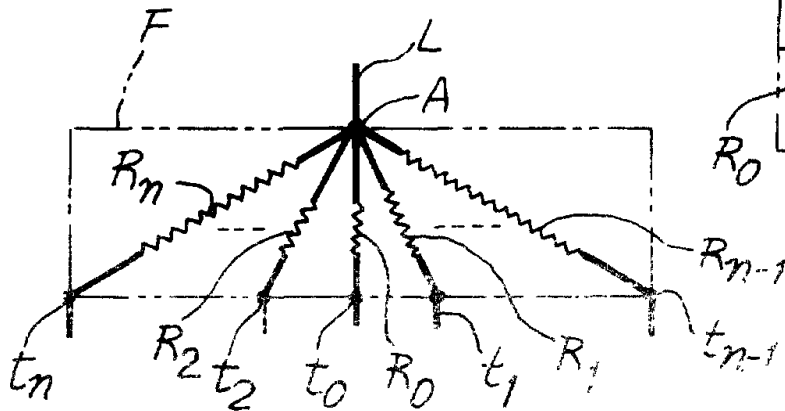


图 8C

