



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101784893 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 06

(21) 申请号 200880103664. 3

G01N 1/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 06. 18

G01N 1/22 (2006. 01)

G01N 30/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2007-160803 2007. 06. 18 JP

(56) 对比文件

JP 特开 2002-301367 A, 2002. 10. 15, 说明书第 [0024]-[0029] 段.

JP 特开 2007-15333 A, 2007. 01. 25, 说明书第 [0033]-[0040] 段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 02. 20

WO 2007/021037 A1, 2007. 02. 22, 说明书实施例 7.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2008/061507 2008. 06. 18

JP 特开 2007-145636 A, 2007. 06. 14, 说明书第 [0015]、[0021]、[0028] 段.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/156199 JA 2008. 12. 24

(73) 专利权人 技迹科学有限公司

地址 日本东京

审查员 李哲

(72) 发明人 佐藤睦 寺岛弘之 武井义之

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈昕

(51) Int. Cl.

G01N 30/88 (2006. 01)

B01J 20/28 (2006. 01)

B01J 20/281 (2006. 01)

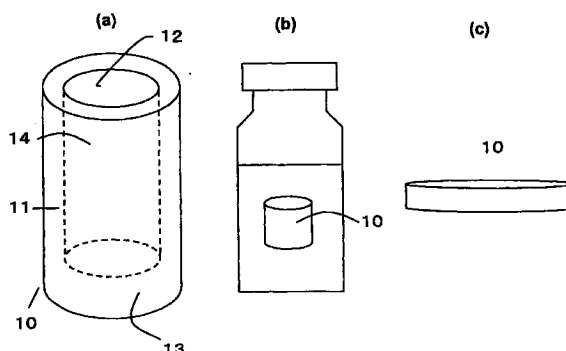
权利要求书3页 说明书20页 附图38页

(54) 发明名称

整体吸附件及利用其的试样吸附方法及装置

(57) 摘要

本发明的课题在于获得整体吸附件及利用所述整体吸附件的吸附、保持方法及装置,所述整体吸附件可简便地用较短时间或者即使是少量或过量的试样也能够捕集目标试样,可以用少量的溶剂萃取试样,容易确保分析所需的试样。作为其解决方法,本发明的整体吸附件的构成为:使整体结构体含有活性炭、石墨等吸附材料,使该吸附材料暴露 in 结构体表面部,进而,用疏水性乃至亲水性化合物或树脂对整体结构体表面进行表面处理。



1. 用于向分析装置导入试样的整体吸附件,其特征在於,使整体结构体含有吸附材料,且使该吸附材料暴露在该整体结构体表面部,同时将化学物质涂布或化学结合在该整体结构体上;

所述吸附材料是选自活性炭、石墨碳、碳纳米管、富勒烯、分子筛、沸石、硅藻土、二乙烯基苯共聚物、碳分子筛、活性氧化铝、弗罗里硅土中的一种或多种的混合的材料。

2. 如权利要求1所述的用于向分析装置导入试样的整体吸附件,其特征在於,将具有疏水性或亲水性的化学物质化学结合在所述整体结构体表面。

3. 如权利要求1所述的用于向分析装置导入试样的整体吸附件,其特征在於,使树脂涂布或化学结合在所述整体结构体表面。

4. 如权利要求2所述的用于向分析装置导入试样的整体吸附件,其特征在於,进而使树脂涂布或化学结合在所述利用具有疏水性或亲水性的化学物质进行了表面处理的所述整体结构体上。

5. 如权利要求2或4所述的用于向分析装置导入试样的整体吸附件,其特征在於,所述具有疏水性的化学物质含有具有选自十八烷基、甲基、乙基、辛基、环己基、乙烯基、苯基中的官能团的一种或多种的化合物。

6. 如权利要求2或4所述的用于向分析装置导入试样的整体吸附件,其特征在於,所述具有亲水性的化学物质是具有选自二醇基、氰丙基、乙基羧基、磺酸基丙基、丙基苯磺酸基、氨基丙基、乙二胺-N-丙基、三甲基氨基丙基、聚酰胺基中的官能团的一种或多种的化合物。

7. 如权利要求3或4所述的用于向分析装置导入试样的整体吸附件,其特征在於,所述树脂含有选自具有硅氧烷骨架的树脂、具有亲水性的树脂、具有疏水性的树脂中的一种或多种的混合物。

8. 如权利要求7所述的用于向分析装置导入试样的整体吸附件,其特征在於,所述具有硅氧烷骨架的树脂含有选自聚二甲基硅氧烷、硅亚苯基硅氧烷、二苯基硅氧烷、氰丙基苯基硅氧烷、氰丙基硅氧烷中的一种或多种的混合物。

9. 如权利要求7所述的用于向分析装置导入试样的整体吸附件,其特征在於,所述具有亲水性的树脂含有选自聚乙二醇、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、二醇、碳蜡、聚丙烯酸、多元胺中的一种或多种的混合物。

10. 如权利要求7所述的用于向分析装置导入试样的整体吸附件,其特征在於,所述具有疏水性的树脂含有选自二乙烯基苯共聚物、苯乙烯共聚物、丙烯共聚物中的一种或多种的混合物。

11. 试样吸附方法,其特征在於,在收纳有液体或气体试样的容器内,收纳用于向分析装置导入试样的整体吸附件,使其浸渍于试样中,

所述整体吸附件的构成为:使整体结构体含有吸附材料,且使该吸附材料暴露在该整体结构体表面部,同时在该整体结构体上将化学物质涂布或化学结合而进行表面处理,

所述吸附材料是选自活性炭、石墨碳、碳纳米管、富勒烯、分子筛、沸石、硅藻土、二乙烯基苯共聚物、碳分子筛、活性氧化铝、弗罗里硅土中的一种或多种的混合的材料。

12. 试样吸附方法,其特征在於,在收纳有液体或气体试样的容器内,收纳用于向分析装置导入试样的整体吸附件,搅拌试样和该整体吸附件,使其吸附试样中的对象成分,

所述整体吸附件的构成为：使整体结构体含有吸附材料，且使该吸附材料暴露在该整体结构体表面部，同时在该整体结构体上将化学物质涂布或化学结合而进行表面处理，

所述吸附材料是选自活性炭、石墨碳、碳纳米管、富勒烯、分子筛、沸石、硅藻土、二乙烯基苯共聚物、碳分子筛、活性氧化铝、弗罗里硅土中的一种或多种的混合的材料。

13. 试样吸附方法，其特征在于，在收纳有气体试样的容器内，收纳用于向分析装置导入试样的整体吸附件，进行被动采样，

所述整体吸附件的构成为：使整体结构体含有吸附材料，且使该吸附材料暴露在该整体结构体表面部，同时在该整体结构体上将化学物质涂布或化学结合而进行表面处理，

所述吸附材料是选自活性炭、石墨碳、碳纳米管、富勒烯、分子筛、沸石、硅藻土、二乙烯基苯共聚物、碳分子筛、活性氧化铝、弗罗里硅土中的一种或多种的混合的材料。

14. 试样吸附方法，其特征在于，将收纳有用于向分析装置导入试样的整体吸附件的管插入容器气相部，同时，从容器外部通过容器盖将 He、N₂ 等惰性气体吹入试样中，使试样中的目标成分向容器气相部移动，保持在所述整体吸附件上，

所述整体吸附件的构成为：使整体结构体含有吸附材料，且使该吸附材料暴露在该整体结构体表面部，同时在该整体结构体上将化学物质涂布或化学结合而进行表面处理，

所述吸附材料是选自活性炭、石墨碳、碳纳米管、富勒烯、分子筛、沸石、硅藻土、二乙烯基苯共聚物、碳分子筛、活性氧化铝、弗罗里硅土中的一种或多种的混合的材料。

15. 试样吸附装置，其特征在于，在液体或气体试样的收纳容器或通道上，设有具有整体结构体的过滤器和用于向分析装置导入试样的整体吸附件，

所述整体吸附件的构成为：使整体结构体含有吸附材料，且使该吸附材料暴露在该整体结构体表面部、同时在该整体结构体上将化学物质涂布或化学结合而进行表面处理，

所述吸附材料是选自活性炭、石墨碳、碳纳米管、富勒烯、分子筛、沸石、硅藻土、二乙烯基苯共聚物、碳分子筛、活性氧化铝、弗罗里硅土中的一种或多种的混合的材料。

16. 如权利要求 15 所述的试样吸附装置，其特征在于，将所述过滤器形成为容器形，将用于吸附目标成分的所述用于向分析装置导入试样的整体吸附件设置在其内部。

17. 如权利要求 15 所述的试样吸附装置，其特征在于，使形成的所述过滤器中的所述用于向分析装置导入试样的整体结构体的通孔大于所述整体吸附件的通孔。

18. 如权利要求 15 所述的试样吸附装置，其特征在于，使所述过滤器中的所述整体结构体通过亲水性或疏水性化合物或者离子性官能团进行反应。

19. 试样吸附装置，其特征在于，将用于向分析装置导入试样的整体吸附件配置在旋转搅拌器上，通过该搅拌器的旋转使目标成分吸附在该用于向分析装置导入试样的整体吸附件上，

所述整体吸附件的构成为：使整体结构体含有吸附材料，且使该吸附材料暴露在该整体结构体表面，同时在该整体结构体上将化学物质涂布或化学结合而进行表面处理，

所述吸附材料是选自活性炭、石墨碳、碳纳米管、富勒烯、分子筛、沸石、硅藻土、二乙烯基苯共聚物、碳分子筛、活性氧化铝、弗罗里硅土中的一种或多种的混合的材料。

20. 试样吸附装置，其特征在于，在液体或气体试样中的目标成分的吸附或萃取中，将用于向分析装置导入试样的整体吸附件安装在可密合的容器内，由此可提高试样接触效率，

所述整体吸附件的构成为：使整体结构体含有吸附材料，且使该吸附材料暴露在该整体结构体表面部，同时在该整体结构体上将化学物质涂布或化学结合而进行表面处理，

所述吸附材料是选自活性炭、石墨碳、碳纳米管、富勒烯、分子筛、沸石、硅藻土、二乙烯基苯共聚物、碳分子筛、活性氧化铝、弗罗里硅土中的一种或多种的混合的材料。

整体吸附件及利用其的试样吸附方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及整体吸附件及利用所述整体吸附件的试样吸附方法及装置。

背景技术

[0002] 作为向分析装置 (GC, LC 等) 导入试样用的试样萃取方法, 提案有固相微萃取 (solid phase microExtraction, SPME) 法和搅拌棒吸附萃取 (stir bar sorption extraction, SBSE) 法等。

[0003] 两者是应用将固定相设定为液相的溶剂萃取的原理的试样萃取方法, 利用根据分配系数进行的物质移动。因而, 在迅速进行高回收率的试样萃取的情况下, 存在固定相的种类・膜厚、萃取温度、盐析、萃取时间、试样量、pH 调整、夹杂成分的影响、搅拌速度等各种各样的因素, 使用起来有难度。

[0004] 如日本特许第 3081239 号所公开的那样, SPME 是为了通过相平衡保持溶液中的溶质成分和通过玻璃纤维、玻璃等包覆的 PDMS 等液相、或混合在液相中的吸附件保持溶质成分的浓缩方法。

[0005] 将用这种方法保持的溶质成分直接插入到 GC 注入口内部, 能够使其在 GC 注入口内部气化、解吸。

[0006] 另外, 如日本特许第 3462443 号所公开的那样, SBSE 还具有以下功能: 将 PDMS 等液相涂布在内置磁石的玻璃片的周围, 放入容器中, 可以在目标试样中搅拌。

[0007] 作为能够非常廉价、简单地实现浓缩分析的方法, 上述方法正在以食品、香气成分净水 VOC、空气、农药等的简便的浓缩分析器具的形式普及。

[0008] 利用相平衡实施的现行的 SPME 的溶液的试样的保持率通常为百分之几至 30% 左右。在 SPME 或 SBSE 中, 为了更好地萃取试样溶液中的物质 (提高分配系数) 而增加固定相体积, 因此, 需要增加试样捕集量。

[0009] 但是, 固定相体积的增加与其厚度相关联, 其结果, 为了使固定相中的浓度和试样溶液中的浓度达到平衡状态就要花费时间。

[0010] 另外, 为了用热或溶剂从试样溶液中萃取 (脱附) 吸附的目标物质也要花费时间, 色谱的峰就会变宽。

[0011] 进而, 由于长时间消耗热量, 还存在目标成分发生分解这样的缺点。而且, 在目标成分的捕集量低的情况下, 由于基质的存在而导致平衡状态崩解, 难以准确地吸附。

[0012] 另外, PDMS 等的涂布只是在玻璃纤维或玻璃表面实施, 表面积小。因此, 能够保持的液相量有限, 绝对回收率低。

[0013] 所以, 本发明的目的在于, 获得整体吸附件及利用其的吸附方法及装置, 所述整体吸附件能够简易地用较短时间吸附极微量或低浓度的试样溶液, 而且能够以少量的溶剂或短时间的加热来萃取保持成分, 极其容易地确保分析所需的试样。

[0014] 另外, 本发明的目的还在于, 获得比现有的固相萃取法中所使用的萃取材料吸附效率好的加热脱附、溶剂解吸效率好的可小型化的整体吸附件。

发明内容

[0015] 作为解决上述课题用的手段,本发明提供整体吸附件,其特征在于,使整体结构体含有吸附材料,且使吸附材料暴露在该结构体表面部,同时将化学物质涂布或化学结合在该结构体上。

[0016] 另外,提供整体吸附件,其特征在于,所述吸附材料是选自石墨碳、碳纳米管、富勒烯、分子筛、沸石、硅藻土、二乙烯基苯共聚物、碳分子筛、活性氧化铝、弗罗里硅土中的一种或多种的混合。

[0017] 另外,提供整体吸附件,其特征在于,将具有疏水性乃至亲水性的化学物质化学结合在所述整体结构体表面。

[0018] 还有,提供一种整体吸附件,其特征在于,使树脂涂布乃至化学结合在所述整体结构体表面。

[0019] 另外,提供整体吸附件,其特征在于,进而使树脂涂布乃至化学结合在所述利用具有疏水性乃至亲水性的化学物质进行了表面处理~~子~~的所述整体结构体上。

[0020] 另外,提供整体吸附件,其特征在于,所述具有疏水性的化学物质含有具有选自十八烷基、甲基、乙基、辛基、环己基、乙烯基、苯基中的官能团的一种或多种的化合物。

[0021] 另外,提供整体吸附件,其特征在于,所述具有亲水性的化合物是具有选自二醇基、氰丙基、乙基羧基、磺酸基丙基、丙基苯磺酸基、氨基丙基、乙二胺-N-丙基、三甲基氨基丙基、聚酰胺基中的官能团的一种或多种的化合物。

[0022] 另外,提供整体吸附件,其特征在于,所述树脂含有选自具有硅氧烷骨架的树脂、具有亲水性的树脂、具有疏水性的树脂中的一种或多种的混合物。

[0023] 另外,提供整体吸附件,其特征在于,所述具有硅氧烷骨架的树脂含有选自聚二甲基硅氧烷、硅亚苯基硅氧烷(silphenylenesiloxane)、二苯基硅氧烷、氰丙基苯基硅氧烷、氰丙基硅氧烷中的一种或多种的混合物。

[0024] 另外,提供整体吸附件,其特征在于,所述具有亲水性的树脂含有选自聚乙二醇、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、二醇、碳蜡、聚丙烯酸、多元胺中的一种或多种的混合物。

[0025] 另外,提供一种整体吸附件,其特征在于,所述具有疏水性的物质含有选自二乙烯基苯共聚物、苯乙烯共聚物、丙烯共聚物中的一种或多种的混合物。

[0026] 另外,提供试样吸附方法,其特征在于,在收纳有液体或气体试样的容器内,收纳整体吸附件,使其浸渍于试样中,所述整体吸附件的构成为:使整体结构体含有吸附材料,且使吸附材料暴露在该结构体表面部,同时对该结构体进行表面处理。

[0027] 另外,提供试样吸附方法,其特征在于,在收纳有液体或气体试样的容器内,收纳整体吸附件,搅拌试样和该整体吸附件,使其吸附试样中的目标成分,所述整体吸附件的构成为:使整体结构体含有吸附材料,且使吸附材料暴露在该结构体表面部,同时对该结构体进行表面处理。

[0028] 另外,提供试样吸附方法,其特征在于,在收纳有气体试样的容器内,收纳整体吸附件,进行被动采样,所述整体吸附件的构成为,使整体结构体含有吸附材料,且使吸附材料暴露在该结构体表面部,同时对该结构体进行表面处理。

[0029] 另外,提供试样吸附方法,其特征在于,将收纳有整体吸附件的管插入容器气相

部,同时,从容器外部通过容器盖将 He、N₂ 等惰性气体吹入试样中,使试样中的目标成分向容器气相部移动,保持在所述整体吸附件上,所述整体吸附件的构成为:使整体结构体含有吸附材料,且使吸附材料暴露在该结构体表面部,同时对该结构体进行表面处理。

[0030] 另外,提供试样吸附装置,其特征在于,在液体或气体试样的收纳容器或通道上,设有具有整体结构体的过滤器和整体吸附件,所述整体吸附件的构成为:使整体结构体含有吸附材料,且使吸附材料暴露在该结构体表面部、同时对该结构体进行表面处理。

[0031] 另外,提供试样吸附装置,其特征在于,将所述过滤器形成为容器形,将用于吸附目标成分的所述整体吸附件设置在其内部。

[0032] 另外,提供试样吸附装置,其特征在于,使形成的所述过滤器中的所述整体结构体的通孔大于所述整体吸附件。

[0033] 另外,提供试样吸附装置,其特征在于,使所述过滤器中的所述整体结构体通过亲水性乃至疏水性化合物或者离子性官能团进行反应。

[0034] 另外,提供试样吸附装置,其特征在于,将整体吸附件配置在旋转搅拌器上,通过该搅拌器的旋转使目标成分吸附在该整体吸附件上,所述整体吸附件的构成为:使整体结构体含有吸附材料,且使吸附材料暴露在该结构体表面,同时对该结构体进行表面处理。

[0035] 另外,提供试样吸附装置,其特征在于,在液体或气体试样中的目标成分的吸附或萃取中,将整体吸附件安装在可密合的容器内,由此可提高试样接触效率,所述整体吸附件的构成为:使整体结构体含有吸附材料,且使吸附材料暴露在该结构体表面部,同时对该结构体进行表面处理。

[0036] 虽然本发明与 SPME 或 SBSE 是相同体积的固定相,但是通过作成整体结构体,固定相本身的厚度变薄,表面积增大,其结果,可用较短时间捕集(达到平衡状态)、萃取(脱附)。

[0037] 除此之外,具有暴露在整体吸附件的表面部的吸附材料的效果和在整体结构体表面部 ODS(十八烷基硅烷)、SDB(苯乙烯二乙烯基苯共聚物)或二醇等疏水性乃至亲水性化合物进行反应的效果的协同效果,根据情况进而实施将树脂 PDMS(聚二甲基硅氧烷)、PEG(聚乙二醇)等涂布在整个整体吸附件上等的表面处理,由此能够增加吸附能力。

[0038] 另外,由于是整体结构体,因此,因具有连续的孔结构和具有许多介孔,故表面积大,目标溶液中的试样成分与吸附材料及 ODS 等烷氧基硅烷系试样的接触面积大,所以增加了吸附能力。

[0039] 利用如上所述的表面积、吸附材料、疏水性乃至亲水性化合物、试剂等的协同效果,可进一步改善对试样的吸附。

[0040] 洗提 PDMS 等所保持的试样成分时,用于通过相平衡进行解吸的表面积少的现有方法不理想。相对于现有方法,本方法因为整体吸附件表面积大,所以洗提时与脱附气体或溶剂的接触面积大,能解吸非常少量的气体或溶剂的溶质成分。

[0041] 另外,表面积大和吸附能力改善意味着整体吸附件本身的小型化,特别是在 GC、LC 分析中具有重要意义。例如,如果在现行的 GC 自动进样器样品瓶中收纳本发明吸附件,则可以用少量的溶剂解吸,直接用自动进样器进行自动分析,可非常简易、廉价地进行浓缩分析。

[0042] 在对环境水等进行浓缩分析的情况下,有时混合在环境水中的基质成分对于目标

试样有干扰。现行的方法是通过预先过滤等除去干扰成分后进行浓缩,但该工序大多费时、繁琐。

[0043] 然而,本方法可一次性完成除去其干扰成分和只对目标试样选择性吸附、保持。在盖部的整体结构体中除去基质,进而在内部吸附整体材料中只选择性吸附目标试样。

[0044] 另外,将 Disk 状(盘状)的基质除去机构 50(相当于上述盖部)、整体吸附件 51 可粘贴地设置在容器内也可得到同样效果(图 29)。

[0045] 通过向本发明整体吸附件正确地通入试样溶液,可得到吸附量及吸附时间、吸附的简易性(数次抽吸)更加提高的效果。通过将用于萃取目标成分的溶剂也同样通入,用少量的溶剂即可产生回收效果,结果可在高浓度下进行分析。

[0046] 另外,在热萃取中,产生缩短萃取时间的效果。利用这些效果,还产生如下效果:可得到色谱中的尖锐的峰,目标成分的热负荷受到抑制,可在不受基质存在的影响的条件下得到充分的吸附量。

[0047] 另外,利用本发明的整体吸附件,可将用该整体吸附件吸附的试样用溶剂、热洗提并直接导入分析装置,可省去象现有方法那样在容器中洗提试样并送到注入口的麻烦,可用少量的溶剂脱附,另外,也有加热脱附容易的效果。

[0048] 在本发明的装置、方法中,即使在大量流过低浓度的试样的情况下,目标试样也不会从吸附件中流出(穿透、突破),能够可靠地保持试样。结构体没有破损,能够可靠地保持试样。

[0049] 在本发明中,对于试样而言,液体或气体均可使用,作为液体试样,可以应用于抽吸、浸渍、溶液中的搅拌、顶空分析、动态顶空分析、搅拌器等,作为气体试样,可以应用于主动采样器、被动采样器等。

附图说明

[0050] 图 1 是含活性炭整体结构体的脱附性能比较图,图 2 是本发明一实施例的立体图,图 3 是本发明一实施例的一制成状态说明图,图 4 是本发明一实施例的增塑剂分析色谱图,图 5 是本发明一实施例的挥发性有机物分析色谱图,图 6 是本发明一实施例的四氯化碳分析色谱图,图 7 是本发明一实施例的四氯化碳分析色谱图,图 8 是本发明一实施例的保持试样色谱图,图 9 是本发明一实施例的保持试样色谱图,图 10 是本发明一实施例的保持试样色谱图,图 11 是本发明一实施例的保持试样色谱图,图 12 是本发明一实施例的保持试样色谱图,图 13 是本发明一实施例的保持试样色谱图,图 14 是本发明一实施例的保持试样色谱图,图 15 是本发明实施例保持比较色谱图,图 16 是本发明实施例的保持比较色谱图,图 17 是本发明一实施例的使用状态说明图,图 18 是本发明一实施例的使用状态说明图,图 19 是本发明一实施例的使用状态说明图,图 20 是本发明一实施例的使用状态说明图,图 21 是本发明一实施例的使用状态说明图表,图 22 是本发明一实施例的使用状态效果说明图表,图 23 是本发明的一实施例和目标样品的回收率比较图,图 24 是本发明一实施例的江河分析色谱图,图 25 是本发明一实施例的江河分析色谱图,图 26 是本发明一实施例的室内化学物质分析色谱图,图 27 是本发明一实施例的室内化学物质分析色谱图,图 28 是本发明一实施例的概略说明图,图 29 是本发明其他实施例的概略说明图,图 30 是本发明一实施例的色谱图,图 31 是本发明一实施例的色谱图,图 32 是本发明一实施例的色谱图,图 33 是本发明一

实施例的色谱图,图 34 本发明一实施例的色谱图,图 35 是本发明一实施例的色谱图,图 36 是根据本发明的采样效果图,图 37 是根据本发明的采样效果图,图 38 是本发明和目标样品的回收比较图,图 39 是本发明一实施例的吸附率和吸附时间的关系图,图 40 是本发明一实施例的温度和回收率的比较图,图 41 是本发明一实施例的盐析效果比较图,图 42 是本发明一实施例的平衡比较图,图 43 是本发明一实施例的平衡比较图,图 44 是本发明一实施例的与 pH 的关系图,图 45 是本发明一实施例的超声波照射比较图,图 46 是本发明一实施例的溶剂关系图,图 47 是本发明一实施例的吸附材料的性能试验图,图 48 是本发明一实施例的吸附材料的吸附比较图,图 49 是本发明一实施例的吸附材料的吸附比较图。

具体实施方式

[0051] 下面对本发明进行详细说明。作为用作整体吸附件时的表面积和通孔尺寸,通常使用范围如下。

[0052] 表面积自 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至理想 $1000\text{m}^2/\text{g}$ (实际 $350\text{m}^2/\text{g}$ 左右),

[0053] 通孔尺寸 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 为宜,

[0054] 用作预过滤器时,

[0055] 表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下,

[0056] 通孔尺寸 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 为宜。

[0057] 在本发明中,优选按下述条件实施,但并不限于此。

[0058] 关于活性炭

[0059] 粒径 : $3 \sim 10\mu\text{m}$

[0060] 表面积 : $800\text{m}^2/\text{g}$

[0061] 微孔容积 : $0.500\text{cc}/\text{g}$

[0062] 微孔径 : 24.00Å

[0063] 关于整体结构体

[0064] 通孔尺寸 : $5 \sim 15\mu\text{m}$

[0065] 关于整体吸附件

[0066] 吸附材料含量 : $1.5 \sim 3\%$

[0067] 表面积 : $600 \sim 700\text{m}^2$

[0068] 一般认为,整体吸附件 10 是一种筒状体 (a) :用多孔质体形成细长的筒状体 11,上端形成开口 12,在下端形成底部 13,从而具有收纳部 14,所述多孔质体是作为所谓整体结构体所知的三维网眼结构的具有连续的贯通孔的单一的结构体。此外,根据后来的嵌入形状,也可以选择盘状体 (Disk 状) 半管状体等形式。(图 2)

[0069] 作为该整体结构体,优选具有微孔、连续且规则整齐地形成网眼结构的结构体,但并不限于此。

[0070] 进而,在吸附时,为了固定整体吸附件,也可考虑其中心具有贯通孔的形状。在其贯通孔内,插入由金属或树脂构成的棒进行固定,所述棒嵌入了端面经弯曲加工的材料或直径大的管等。

[0071] 在本发明中所使用的多孔质体是具有如下所述的细孔、具有所谓整体结构的多孔质体,其细孔为自上端至下端连通的结构。而且,优选细孔的轴向截面为圆形或接近圆形

的材料,多孔质体的材质没有特别限制,但优选多孔质陶瓷、多孔质玻璃等无机质的多孔质体,例如多孔质玻璃。作为多孔质陶瓷的例子,有二氧化硅或钛、锆、钨等 IVB 族元素的化合物;硅酸铝质 A(将硬磁器颗粒烧结而成的物质)、硅砂质、氧化铝质、铝硅酸盐质 B(将耐火粘土颗粒烧结而成的物质)、多孔质莫来石质、硅藻土质的材料等。

[0072] 作为多孔质玻璃的例子,可举出组成为 $\text{NaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 系的物质,有时也用添加了 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 MgO_2 等各种氧化物的玻璃制造。提案有一种利用由硼硅酸玻璃的热处理产生的相分离现象,使其取得互相缠绕的相分离结构后,对其中一个相进行酸洗提,由此来制造多孔质玻璃的方法。例如,将硅砂、硼酸、纯碱及氧化铝混合,在 $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ 熔融。将其在 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ 成型后,得到没有相分离的硼硅玻璃,通过热处理使 SiO_2 相和 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$ 相进行相分离,通过酸处理制造残留有 SiO_2 骨架的多孔质体。对细孔直径而言,通过根据用途改变热处理时的条件,可根据用途制造 $0.1 \sim 10$ 微米的细孔分布均匀的材料。多孔质陶瓷可如下所述来制造,例如,将一定范围的粒径的陶瓷颗粒(硬磁粉、粉碎物、硅石、氧化铝、耐火粘土等)和气孔形成材料、例如结晶纤维素(旭化成:Apicella)和适当的分散溶剂混合、成型、烧结。可根据用途制造细孔直径为 500μ 左右 $\sim 0.1 \mu$ 左右或超出其范围的细孔分布均匀的材料。

[0073] 对上述微孔而言,应用适合于现有的填充剂所使用的分离试样的涂布剂及/或化学修饰剂,能够对细孔的表面进行修饰、改性。作为涂布剂,可举出例如聚乙二醇、硅油等。另外,作为化学修饰剂,可举出三甲基氯硅烷(TMS)、二甲基正辛基氯硅烷、二甲基正十八烷基氯硅烷(ODS)等烷基氯硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷等氨基烷氧基硅烷、其他环氧硅烷等各种硅烷处理剂等。进而,在表面修饰剂的修饰基上也可以键合蛋白质等高分子化合物或低分子化合物。

[0074] 另外,除了上述多孔质体外,推荐使用在上述多孔质体的细孔内填充了具有微孔的多孔质体的结构的多孔质体。对此进行说明。

[0075] 使用于制成微观多孔质体的单体浸渍在具有宏观细孔的骨架体的宏观细孔内,利用预先加入的溶剂等,使其在宏观细孔内聚合,由此制成小于宏观细孔、具有开放结构、填充了具有微孔多孔质体、具有整体化结构的多孔质体。这种情况下,所谓用于制成微观多孔质体的单体,可以是有机、无机的任一种材料,如果是无机类,将盐酸等催化剂加入四乙氧基硅烷中,浸渍制备的溶胶后,使其老化,由此能够形成具有微孔的多孔质石英玻璃。

[0076] 另外,在有机类的情况下,可以选择各种树脂,使其浸渍例如丙烯酸酰胺单体后,使其聚合,由此可以得到聚丙烯酸酰胺凝胶多孔质体。但是,因为在所述的树脂中,不具有耐受加热之类的耐热性能,所以优选使用耐热的树脂。该微孔的范围可根据分离目标成分在液体中的分子大小来确定。对化学物质而言,当其处于液体中时,即使是蛋白质等具有高阶结构的物质,如果最大为 1000nm ,就会利用液体亲和力充分进入细孔内部。优选为 $100 \sim 500\text{nm}$ 。

[0077] 另一方面,还已知有利用作为液相反应的溶胶-凝胶法制成无机质多孔质体的方法。所谓溶胶-凝胶法,是指生成所谓的可聚合的低分子化合物,最终得到凝集物或聚合物的方法,可以采用如下方法。

[0078] 具体方法是,将水溶性高分子或非离子性表面活性剂溶解在酸性水溶液中,在其中添加具有水解性的官能团的金属化合物进行水解反应,生成物固化后,接着进行干燥加

热或溶剂置换的方法。利用的是均匀溶解的水溶性高分子或非离子性表面活性剂在金属醇盐或其低聚物的水解、聚合的过程中发生相分离的现象。

[0079] 将非离子性表面活性剂、热分解性化合物溶解在酸性水溶液中,在其中添加具有水解性官能团的金属化合物进行水解反应,生成物固化后,接着加热湿润状态的凝胶,由此使制备凝胶时预先使其溶解的低分子化合物热分解,接着进行干燥加热。在此,作为金属醇盐或其低聚物,优选甲氧基、乙氧基、丙氧基等碳数少的物质。

[0080] 另外,作为其金属,通常使用最终形成的氧化物的金属,例如 Si、Ti、Zr、Al。作为这种金属,可以是 1 种或 2 种以上。特别优选硅醇盐,作为硅醇盐,可以使用四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷,但并不限于这些。

[0081] 另一方面,作为低聚物,只要是能够均匀地溶解分散在醇中的物质即可,具体而言,可以使用至 10 聚体左右。优选以有机高分子相对于金属醇盐或其低聚物 1 重量份为 0.03 ~ 0.40 重量份的比例进行混合。

[0082] 水溶性有机高分子只要是在水解的过程中发生相分离、均匀地溶解在通过金属醇盐或低聚物水解生成的醇盐或者通过其低聚物水解生成的含醇的液体中的物质即可。具体而言,优选作为高分子金属盐的聚苯乙烯磺酸的钠盐、作为高分子酸的分解成为聚阴离子的ポリアイリル酸等、作为高分子碱的在水溶液中生成聚阳离子的聚烯丙胺及聚乙烯亚胺等或作为中性高分子的主链具有醚键的聚环氧乙烷等、侧链具有 γ -内酰胺的聚乙烯吡咯烷酮等。

[0083] 非离子性表面活性剂是具有同时引起溶胶-凝胶转移和相分离过程的作用的物质,由此,在分离成富溶剂相和骨架相的同时凝胶化。非离子性表面活性剂优选包含聚氧乙烯等亲水部和主要由烷基构成的疏水部的物质,例如聚氧乙烯壬苯基醚、聚氧乙烯辛苯基醚、聚氧乙烯烷基醚,作为亲水部包含聚氧丙烯的物质,例如聚氧丙烯烷基醚等,但并不限于这些。添加的非离子性表面活性剂的量也受表面活性剂的种类、金属醇盐的种类、量的影响,相对于 10g 金属醇盐为 1.0 ~ 10.0g、优选为 1.5 ~ 6.0g。

[0084] 当将非离子性表面活性剂、热分解性化合物溶解在酸性水溶液中,在其中添加具有水解性的官能团的金属化合物进行水解反应时,生成分离为富溶剂相和骨架相的凝胶。生成物(凝胶)固化后,经过适当的熟成时间后,加热湿润状态的凝胶,由此可使预先溶解在反应溶液中的热分解性化合物进行热分解,接触骨架相的内壁面的溶剂的 pH 值上升。

[0085] 于是,溶剂侵蚀其内壁面,可改变内壁面的凹凸状态,由此将细孔直径逐渐扩大。此时,作为所使用的酸性水溶液,通常优选盐酸、硝酸等矿酸 0.001 当量以上的酸。当水解时,通过将这样的溶液放入密闭容器中,在温度 40 ~ 80℃保持 0.5 ~ 5 小时来完成。水解经过最初透明的溶液发生混浊而与有机高分子发生相分离、终于凝胶化的过程。在此水解过程中,有机高分子或其聚合物处于分散状态,实质上没有产生这些的沉淀。如此凝胶化的物质在 40 ~ 80℃放置数小时~数十小时左右进行熟成后,用水清洗除去有机高分子,在 800 ~ 1000℃左右煅烧得到多孔质玻璃。

[0086] 作为使整体吸附件自身含有的吸附材料,可举出活性炭、石墨碳、碳纳米管、富勒烯、分子筛、硅胶、沸石、硅藻土、二乙烯基苯共聚物(苯乙烯二乙烯基苯等)、碳分子筛、活性氧化铝、氟罗里硅土(硅酸镁)等。将这些吸附材料单独或数种混合,添加在溶胶-凝胶

溶液中,使其均匀分散。

[0087] 关于制法

[0088] (吸附材料的添加)

[0089] 在溶胶-凝胶溶液中,适量(0.1~20%)加入吸附材料(活性炭、分子筛、苯乙烯二乙烯基苯等树脂系吸附材料、石墨、沸石、硅藻土等),用搅拌子·超声波清洗机搅拌,将该溶液适量迅速地流进模型。需要说明的是,加入所述溶液之前,将上述吸附材料粉碎,尽量减小粒径成为提高吸附能力的因素之一。优选预先制成平均直径 $5\mu\text{m}$ 以下。将活性炭等粉碎变细后,与分子筛或硅石等具有坚硬的性质的细颗粒一起混合,进行粉碎,由此可得到细颗粒。

[0090] 另外,在该吸附材料中,上述分子筛或硅石等没有必要在以后除去,相反使之混合能够增强吸附能力。

[0091] (凝胶化及固化处理)

[0092] 在模型中装满溶胶-凝胶溶液并密闭,在适当温度的恒温箱中使其凝胶化(1小时~1天以上)。其后,将从模型中取出的整体结构体用纯水中和,浸渍在碱性水溶液(增多介孔时)或纯水(不需要作成介孔时)中,加热促进固化。

[0093] (煅烧处理)

[0094] 上述处理后,进行中和(纯水)、脱水、使其干燥。其后,将整体结构体放入金属管中,从一侧通入惰性气体(He 、 N_2 等)。

[0095] (吸附材料的暴露工序)

[0096] 煅烧后,为了使许多吸附材料暴露在表面,浸渍在适当浓度的碱性水溶液(例如氢氧化钠、氢氧化钾、氨水)中,进行加热处理(40~200℃)。其后,进行中和(纯水),使其干燥。

[0097] 另外,除了上述方法以外,有时也用锉等研磨表面。

[0098] (整体结构体表面部的表面处理)

[0099] 作为对整体结构体进行化学处理的方法,一般推荐进行亲水化和疏水化处理。

[0100] 作为疏水化的方法,干燥后,进行酸处理、中和(纯水),干燥后,使其浸渍在具有十八烷基、甲基、乙基、辛基、环己基、乙烯基、苯基等的烷氧基硅烷、氯硅烷等富于反应性的试剂中,通过热使其反应。各官能团单、二、三均可应用。

[0101] 例如,对于甲基而言,二甲基、三甲基或四甲基均可应用。反应后,用有机溶剂清洗、干燥,边通入惰性气体边加热。

[0102] 进而,为了提高疏水性,还推荐进行2次疏水化处理。通过实施该2次处理,能够提高惰性度,减少表面吸附。对于二次处理而言,在上述疏水性化合物中,十八烷基、辛基等侧链长时,有时不能彻底修饰表面,所以优选再次修饰。

[0103] 此时,使其浸渍在包含侧链短的甲基、乙基、苯基、乙烯基的烷氧基硅烷试剂中,通过热使其反应。反应后,用有机溶剂清洗、干燥、边通入惰性气体边加热。

[0104] 进而,通过重复操作,也可调整疏水性,但由于3次以后效果降低,因此推荐至2次处理。

[0105] 通过上述疏水化,能够浮在水中,适于捕集水中的微量成分或选择性捕集疏水性化合物或高惰性,也可通过变更结合基种类或次数调整疏水性,根据目的进行处理。

[0106] (整体结构体表面部的表面处理)

[0107] 另外,作为亲水化的方法,干燥后,进行酸处理、中和(纯水),干燥后,使其浸渍在具有二醇基、氰丙基、乙基羧基、磺酸基丙基、丙基苯磺酸基、氨基丙基、乙二胺-N-丙基、三甲基氨基丙基、聚酰胺基等亲水性的富于反应性的试剂中,通过热使其反应。反应后,用有机溶剂清洗,干燥,边通入惰性气体边加热。

[0108] 这样,通过实施亲水性处理,可适于捕集油、汽油或己烷等非水性溶剂中的亲水性化合物的微量成分或选择性捕集亲水性化合物等。

[0109] (整体结构体表面部的树脂的涂布·化学结合)

[0110] 进而,推荐在这些实施过疏水性乃至亲水性的化学处理的整体结构体的表面进一步实施涂布树脂或化学处理。

[0111] 就树脂而言,作为具有硅氧烷骨架的树脂,有选自聚二甲基硅氧烷、硅亚苯基硅氧烷、二苯基硅氧烷、氰丙基苯基硅氧烷、氰丙基硅氧烷中的一种或多种的混合物。

[0112] 作为具有亲水性的树脂,有选自聚乙二醇、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、二醇、碳蜡、聚丙烯酸、多元胺中的一种或多种的混合物,具有疏水性的树脂有选自二乙烯基苯共聚物、苯乙烯共聚物、丙烯共聚物中的一种或多种的混合物。

[0113] 使整体结构体浸渍在用溶剂将上述树脂稀释到适当的浓度的溶液中,通过除去溶剂或热反应使其涂布乃至化学结合。由此,可以对整体结构体用树脂涂布乃至化学结合。

[0114] 通过使树脂涂布乃至化学结合,整体结构体表面上的化学物质质量增加,其结果,可使其更多地负载目标成分。

[0115] 实际上,通过向整体结构体表面直接涂布树脂或化学结合,也可吸附目标成分。

[0116] 但是,在从包含基质的试样中选择性吸附时,一般推荐利用具有如上所述的亲水性或疏水性的化学物质进行处理后的树脂处理。

[0117] 关于模型

[0118] 使用图3所示的模型,制成整体结构体。

[0119] 模型的基材使用亲水性树脂材料1(PEEK材料等),在该树脂材料1上开设不贯通的孔2,将其末端制成圆锥形状3,加工成适合GC自动进样器样品瓶的形状,将树脂棒4配置在其中心,承接侧的末端部开设该棒的逸孔5。

[0120] 整体吸附件的形状不限于上述形状,可容易地制成适合用途的盘状、杆状、杯状等。

[0121] <实施例1>

[0122] 通过图1对仅有整体结构体和使该结构体含有活性炭的情况下的吸附的比较进行说明。

[0123] 1) 含活性炭的整体结构体(未进行ODS化·涂布处理):实线

[0124] 2) 仅有整体结构体(未进行ODS化·涂布处理):虚线

[0125] (实验方法)

[0126] 将整体吸附件1)及2)设置于5ml螺旋管的上部(顶部空间)(固定在气相部),将挥发性有机化合物(25 μ g/mL)注入在该螺旋管内,将该管密封并放置10分钟,其后,将各个整体吸附件用100 μ L甲醇洗提,用1 μ LGCMS进行分析,求出面积值的比较值。

[0127] 在该试验中,设定活性炭的含量为1.5%(重量比)、粒径为3~10 μ m、通孔尺寸

为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、整体吸附件的表面积为 $60 \sim 700\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0128] (结果)

[0129] 使其含有活性炭时,可以看到整体性良好的回收效果。特别是在 1,1-二氯乙烯 $\sim$ 1,2-二氯乙烷(沸点达到 $32^\circ\text{C} \sim 83.5^\circ\text{C}$ 的低沸点成分)中,含活性炭的效果明显(图 1)。

[0130] <实施例 2>

[0131] 挥发性有机化合物试样的分析

[0132] 实验方法

[0133] 在 40mL 的水中,添加 15% 的盐,调整到 2ppb/40mL 的浓度。

[0134] 将含有粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下的活性炭的通孔 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 的整体硅石 19.4mg 放入容器中,搅拌 10 分钟。

[0135] 其后,用 $100 \mu\text{L}$ 甲醇萃取(萃取时间 10 分钟,施加超声波)。

[0136] 取 $1 \mu\text{L}$ 萃取液,在不分流条件下以 GCMS、SIM 模式进行分析。向 GCMS 的绝对注入量为 $0.8 \mu\text{g}$ 。

[0137] (结果)

[0138] 如图 5 所示,得到了非常良好的效果。灵敏度也完全没有问题。

[0139] <实施例 3>

[0140] 低浓度挥发性有机化合物试样的分析

[0141] 低浓度 0.2ppb($0.2 \mu\text{g/L}$) 的四氯化氮的分析,在低浓度中,确认用本方法能否测出。

[0142] (实验方法)

[0143] 在 40mL 的水中,添加 15% 的盐,调整到 0.2ppb/mL 的浓度。

[0144] 将含有粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下的活性炭的通孔 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 的整体硅石 22mg 放入容器中,搅拌 10 分钟。

[0145] 其后,用 $100 \mu\text{L}$ 甲醇萃取。

[0146] 取 $1 \mu\text{L}$ 萃取液,在不分流条件下以 GCMS、SIM 模式(selectedionmonitor) 进行分析。向 GCMS 的绝对注入量为 0.08ng。

[0147] (结果及研究)

[0148] 筛选性地接近极限,但可确认测出。(图 6、图 7)。

[0149] 要筛选性地判断是否测出,从本实验能够判断即使溶剂萃取也可以确认。当然,为了进一步提高精度、灵敏度,只要用加热脱附法实施,注入 $1 \mu\text{L}$ 即可以得到其 100 倍的灵敏度,具有充分的性能。

[0150] <实施例 4>

[0151] 在活性炭、石墨、只进行 ODS 处理的保持的比较中,用同浓度 2ppb 挥发性有机化合物的洗提量的比较试验的条件设定为:活性炭的粒径为 $10 \mu\text{m}$ 以下、石墨表面积大约为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、整体结构体的通孔尺寸为 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 。

[0152] a. 含活性炭硅石整体 ODS 处理

[0153] b. 含石墨硅石整体 ODS 处理

[0154] c. 硅石整体 ODS 处理

[0155] (试样 1)

[0156] ①:1,1-二氯乙烯、②:二氯甲烷、③:反式1,2-二氯乙烯在低沸点区域(上述3试样)中,活性炭的优势明显。(图8)

[0157] (试样2)

[0158] ①:顺式1,2-二氯乙烯、②:氯仿、③:1,1,1-三氯乙烷、④:四氯化碳、⑤:1,2-二氯乙烷、⑥:苯(图9)

[0159] (试样3)

[0160] ①:三氯乙烯、②:1,2-二氯丙烷、③:一溴二氯甲烷(图10)

[0161] (试样4)

[0162] ①:顺式1,3-二氯-1-丙烯、②:甲苯、③:反式1,3-二氯-1-丙烯、④:1,1,2-三氯乙烷、⑤:四氯乙烯、⑥:二溴一氯甲烷

[0163] 在环状结构的甲苯中,可以确认含有石墨的保持不逊色于活性炭。如石墨碳的特性所示(图11)。

[0164] (试样5)

[0165] ①:间二甲苯、对二甲苯、②:邻二甲苯

[0166] 可以确认环状结构强的石墨碳的保持强。(图12)

[0167] (试样6)

[0168] 溴仿

[0169] 活性炭、石墨无差别。(图13)

[0170] (试样7)

[0171] 1,4-二氯苯

[0172] 在环状中强的石墨碳的优势明显(图14)。

[0173] 就活性炭、石墨碳2种而言,分别有其特性,活性炭有利于低沸点成分,石墨有利于具有环状结构的成分,对于本挥发性有机化合物分析而言,可以预测以通过复式投注使2种混合为宜。

[0174] 只要根据目的在整体结构中混合某种吸附材料,就可以方便地制成符合目标之物,而且,因ODS的缘故而有防水性,徒劳的干燥清洗也可简便化,可以说是蕴藏了非常可能性的捕集方法。另外,由于具有作为整体结构的优点的通孔的结构,因此,试剂因容易通过吸附材料内部而容易吸附,由于溶剂也同样通过,因此,即使较少的溶剂量也能萃取。

[0175] <实施例5>

[0176] 挥发性有机化合物试样

[0177] 1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、反式1,2-二氯乙烯、顺式1,2-二氯乙烯氯仿、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷苯、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、一溴二氯甲烷、顺式1,3-二氯-1-丙烯、甲苯、反式1,3-二氯-1-丙烯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯、二溴一氯甲烷、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、溴仿、1,4-二氯苯

[0178] 将上述各成分添加在添加15% NaCl的40mL水溶液中,调制为2ppb的浓度,在其水中放入下述的整体吸附件,搅拌30分钟。

[0179] 1) 整体结构体,用ODS处理过表面之物

[0180] 2) 使整体结构体含有活性炭,用ODS处理过表面之物

[0181] 3) 使整体结构体含有活性炭、石墨,用ODS处理过表面之物

[0182] 4) 使整体结构体含有活性炭、石墨、分子筛,用 ODS 处理过表面之物

[0183] 其后,取出上述整体吸附件,用 100 μ L 的溶剂洗提,以 GCMS、SIM 模式注入 1 μ L。将各成分的绝对保持容量设定为 40mL,因为 80ng 是所保持的计算之量,所以用 100 μ L 稀释,若注入 1 μ L 则为 0.8ng。

[0184] 因而,调整用于比较回收率的标准试样,使其 1 μ L 中为 0.8ng,注入,得到面积值。

[0185] 特别是,作为低沸点成分的 1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、反式 1,2-二氯乙烯、顺式 1,2-二氯乙烯、氯仿的回收率,含有吸附材料的整体吸附件最大,可得到 5 倍以上的高值,因此可知得到了添加吸附材料的效果(图 15)。

[0186] <实施例 6>

[0187] 作为表面处理之一,在吸附件整体上涂布液相的 OV1 的图表

[0188] 试样成分·浓缩方法与实施例 5 相同,搅拌时间为 60 分钟。

[0189] C, G, ODS(使整体结构体含有活性炭、石墨,用 ODS 进行表面处理)

[0190] C, G, ODS, OV1(在上述吸附件整体上涂布 OV1)

[0191] 可知,通过使用本申请技术,在间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯等芳香系烃中,可以得到 80%左右的回收率,没有相平衡,以完全吸附进行保持(图 16)。

[0192] <实施例 7>

[0193] 在自动进样器 21 的容器 22 的内部设置整体吸附件 23 及溶剂 24,由于整体吸附件 23 是内部具有贯通孔 25 的结构 17,因此可以在其容器 22 内萃取试样,直接用自动进样器向 GC 注入,所以非常简易、简便。

[0194] 首先,用溶剂 24 萃取保持在整体吸附件 23 中的试样。只通过将整体吸附件 23 浸渍在溶剂 24 中进行萃取,根据情况有时也照射超声波。用注射器 26 抽吸萃取好的成分,用 GC 进行分析(图 17,18)。

[0195] <实施例 8>

[0196] 在通常的涂布 PDMS 的 SPME(非整体吸附件)中,试样的保持大多需要时间。特别是在高沸点成分(增塑剂等)的情况下,一般的方法是,还需要加热至试样水温为 60~70 度左右,使其浸渍,用 30 分钟~60 分钟左右的时间使试样向 PDMS 保持部保持·吸附。

[0197] 然而,在快速分析中,该时间成为问题。因此对在短时间内使其吸附的方法进行了研究。

[0198] 1) 吸附方法 1

[0199] 将本发明的整体吸附件(含活性炭 1.5%)32 成型为适合容器 31 的圆锥状的形状,将一端成型为圆锥状,制成其顶端设置开口的容器,收纳在该容器 31 中,将增塑剂(二丁基羟基甲苯(BHT 抗氧化剂)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、己二酸二酯(DOA))按 20ppb 的浓度制备 5mL 的试样(室温),在外周部用加工了螺纹的固定器具 35 将整体吸附件 32 推压固定。用注射器 33 在整体吸附件 32 中通入试样,使其保持。所通入的溶液用烧杯 34 等承接,反复抽吸 5 次,以使通入后的试样都抽吸、保持。

[0200] 保持目标成分后,在整体吸附件 32 中通入 100 μ L 溶剂(二氯甲烷),与上述同样用烧杯 34 等承接,反复抽吸进行洗提(图 19)。

[0201] 吸附方法 2

[0202] 作为与上述吸附方法 1 的比较,将 5mL 的试样注入如图 20 所示的 20mL 的容器中,

使 Disk 状（盘状）的整体吸附件浮起，在 70 度搅拌 30 分钟使其保持。保持后，取出盘状整体吸附件，用 100 μ L 的二氯甲烷用超声波使其洗提。

[0203] 将通过用上述 1 及 2 的捕集方法进行的增塑剂的回收用各个面积值①、②表示（图 21）。

[0204] 相对于如吸附方法 2 的 30 分钟的搅拌，在吸附方法 1 中，通过 5 次抽吸试样溶液这样的短时间、简易的捕集，可得到如上所述的结果（在增塑剂（BHT • DBP • DOA）中的高回收率）。

[0205] 另外，通常的固相用 5mL 左右的溶剂洗提，使其再浓缩成 1mL 左右，相对于此，在本发明中，将所吸附的目标成分用溶剂洗提时，如本吸附方法 1 所述，用 100 μ L 左右的少量溶剂，而且即使没有再浓缩也能够良好地洗提。可以认为这是抽吸及整体结构的通孔的效果。

[0206] 此外，通过利用抽吸反复向吸附材料通入试样，与现有方法相比，即使是少量的试样溶液也可以有效地吸附。

[0207] 2) 使用本发明吸附方法 1 的含活性炭的效果

[0208] 关于上述利用抽吸的捕集方法中的含活性炭的效果，将水中的 TCEP（磷酸三（2-氯乙基）酯）的分析结果表示如下。

[0209] a：将整体硅石表面 ODS 化之物

[0210] b：将含有 3% 活性炭的整体硅石表面 ODS 化之物

[0211] 由面积值得知，通过含有活性炭产生了 10 倍左右的效果（图 22）。

[0212] 如上述结果所述，可知只用整体硅石 ODS 保持低沸点成分不能得到满意的结果，含有活性炭等吸附材料依然是有效的方法。

[0213] < 实施例 9 >

[0214] 霉臭分析

[0215] 霉臭浓度非常低，用 2-MIB、Geosmin 通过固相萃取法的定量下限值为 0.002 μ g/L = 0.002 ng/mL = 2 pg/mL = 2 ppt 这样的低浓度。

[0216] 另外，由于夹杂成分的影响大、盐析的空白盐、江河水的污染成分等原因，霉臭分析很困难。

[0217] 实际上，即使用 GCMS、SIM 法，有时相同质量数的污染物大多也无法与目标试样成分区分。

[0218] 对使用本发明的方法进行说明。

[0219] （分析流程）

[0220] 1. 对于样品水，结束老化，添加 25% NaCl

[0221] 2. 将 3 张盘状的含活性炭整体吸附件放入装有 100mL 的样品的容器中

[0222] 3. 在 65℃ 的带搅拌功能的恒温水箱中搅拌 60 分钟

[0223] 4. 对取出的盘状的含活性炭的整体吸附件用低尘擦拭纸拭去附着的水分。

[0224] 5. 浸渍在 1mL 的二氯甲烷中，施加超声波用 15 分钟左右使其洗提。

[0225] 6. 将 1mL 的试样用氮气吹扫浓缩至 100 μ L，最终样品量为 100 μ L。

[0226] （实验 1 回收率试验）

[0227] 在 100mL 的矿泉水中添加 25% NaCl、添加 1 μ L 2-MIB、Geosmin 200 ng/mL 的浓度，保持在圆盘中，进行浓缩，最终得到 100 μ L 的样品试样。当以 200 pg/100 μ L 注入 1 μ L 时，

绝对量为 2pg/ μ L。

[0228] 为了比较,将 200ng/mL 的标准试样稀释 100 倍,对照绝对量 (2ng/mL、以 1 μ L 计为 2pg/mL),对该试样直接用 GCMS、SIM 法得到面积值,与上述圆盘所保持的试样的面积值比较,求出回收率。

[0229] (实验结果 1)

[0230] 回收率,2-MIB :76.95%、Geosmin :72.05% (图 23)

[0231] 重复性 (n5) 2-MIB :6.22%、Geosmin :6.57%

[0232] (实验 2 江河水的污染物的影响的确认)

[0233] 在江河水中有污染物的状况下,2-MIB、Geosmin 能否确认的实验

[0234] 1. 添加 NaCl 以使其浓度为 25%,将霉味标准试样添加到 100mL 江河水中,以使其浓度为 2ppt。

[0235] 2. 作为比较,在纯水中添加 NaCl 以使其浓度为 25%

[0236] 3. 用二氯甲烷溶剂,按照绝对量与 200ppt 相同浓度的方式制备的标准试样

[0237] 研究在实际的江河水中能否确认。在冬季,由于没有产生藻类,因此 2-MIB、Geosmin 产生的可能性低,在江河水中添加霉臭 STD 使其浓度为 2ppt,用污染物多的江河水,比较 2-MIB(图 24)、Geosmin 能否确认。江河水中的 2-MIB 难确认,但能够确认。Geosmin(图 25)没有问题。

[0238] <实施例 10>

[0239] (室内化学物质的分析)

[0240] 由于住宅的高度密闭和使用释放化学物质的建筑材料和室内装饰材料等,在新建、改建后的住宅或大楼中,因为由化学物质产生的室内空气污染等而导致的居住者发生各种各样的健康状况不良的情况(所谓病屋综合征)屡有报道。

[0241] 在厚生劳动省的准则中,提出有各种化学物质,也设定有指标值。因此,需要重复性良好地定量空气中化学物质的技术。

[0242] (分析方法)

[0243] 挥发性有机化合物用固相吸附/溶剂萃取法、固相吸附/加热脱附法、容器采集法三种方法中的某种方法采集,用气相色谱-质谱分析法(GC-MS)进行分析。

[0244] 抽吸方式(主动法)一般使用灵敏度最高的加热脱附法,扩散方式(被动法)一般使用利用加热脱附法的溶剂萃取法(二硫化碳)。

[0245] 以下记录本实验流程。

[0246] 1. 采样

[0247] 抽吸流量 :1.0L/分钟

[0248] 2. 试样导入

[0249] PTV :40 $^{\circ}$ C、16 $^{\circ}$ C / 秒、280 $^{\circ}$ C (5 分钟)

[0250] 3. 色谱柱

[0251] InertCap 5MS、0.25mmID $\times$ 30M、df = 0.25 μ m

[0252] 4. 烘箱温度

[0253] 40 $^{\circ}$ C (3 分钟)、20 $^{\circ}$ C / 分钟 280 $^{\circ}$ C (5 分钟)

[0254] 在现有的利用固相吸附/加热脱附的毛细管 GC 试样导入法中,利用专用的加热脱

附装置实施试样导入,进而,对于甲苯、二甲苯异构体(邻位体、间位体、对位体),为了得到高分离,需要使用液氮的冷阱,因此,相对于1分析有花费成本、时间这样的缺点。

[0255] 相对于此,在利用整体吸附件的分析中,利用PTV注入口,即使不施用冷阱,甲苯、二甲苯异构体也可充分得到分离。这种方法与现有方法相比,分析成本降低,分析时间缩短,而且还可提高分析精度(图26,27)。

[0256] <实施例11>

[0257] 利用被动取样的整体吸附件的效果。

[0258] 将袋盖在瓶子上,其中使整体吸附件、SPME暴露,进行被动取样(暴露3小时)。整体吸附件暴露后,用1mL二氯甲烷进行溶剂萃取,浓缩至100 μ L的容量,向GCMS注入1 μ L。SPME暴露后,直接向GCMS注入。

[0259] 根据利用本发明的整体吸附件的取样,能够良好地确认吡啶(图36中①)(图36)。

[0260] 可知因整体吸附件的捕集能力大,故即使用溶剂萃取稀释100倍,得到的灵敏度也不逊色于全量注入的加热脱附(SPME)。

[0261] <实施例12>

[0262] 通过向整体吸附件通入水,确认能否充分萃取试样的实验

[0263] 1. 试样制备

[0264] (1) 试样水溶液

[0265] 制备包含10ng/L的2-甲基异茨醇(2-MIB)和Geosmin的水溶液。

[0266] (2) 回收率确认用试样

[0267] 制备包含1ng/ μ L的2-甲基异茨醇(2-MIB)和Geosmin的甲醇溶液。

[0268] 2. 萃取方法

[0269] 用注射筒采样100mL试样水溶液,手动直接向作为本发明整体吸附件的硅石整体型固相萃取剂通入水。

[0270] 3. 装置

[0271] (1)GC. MS:TraceGC, PolarisQ(赛默飞世尔科技公司)

[0272] 离子化法:EI,离子源温度:200 $^{\circ}$ C,界面温度:280 $^{\circ}$ C,扫描范围(m/z):50~450

[0273] (2) 试样导入法:PTV不分流进样法(ATAS GL OPTIC3)

[0274] 注入口温度:初期温度40 $^{\circ}$ C、升温速度16 $^{\circ}$ C/秒,最终温度280 $^{\circ}$ C(5分钟)

[0275] (3) 分析柱:InertCap 5MS,0.25mmID $\times$ 30M,df=0.25 μ m(GLS公司制)

[0276] (4)GC烘箱温度程序:40 $^{\circ}$ C(3分钟)-20 $^{\circ}$ C/分钟-280 $^{\circ}$ C(10分钟)

[0277] 4. 结果与研究

[0278] 图30,31和图33,34的下方所示的质谱(图32、图35)测出基峰m/z 95、分子离子峰M⁺168、可以确认为2-MIB,另外,测出基峰m/z112、m⁺182、可以确认为Geosmin。

[0279] 图30、图33是利用硅石整体型固相萃取材料通入试样水溶液100mL,用PTV不分流注入法全量导入吸附成分的色谱图,图31、图34是注入1 μ L回收率确认用试样(1ng/ μ L的2-MIB和Geosmin)的色谱图。图32、图35分别是2-MIB、Geosmin的色谱图。

[0280] 在图30和31、图33和34中,填充的上下的色谱峰面积值显示出良好的一致。这说明本发明整体吸附件对霉臭成分具有高吸附性。

[0281] 另外,因为峰值形状也良好,所以也说明作为吸附在本发明整体吸附件上的霉臭成分的加热脱附试样导入方法,可使用 PTV 不分流注入方法。

[0282] < 实施例 13>

[0283] 与 SBSE 的比较。

[0284] 在本发明整体吸附件和 20mL 的 15% NaCl 水溶液中,添加相当于 5ng 的下述的标准试样,用整体吸附件及 PDMS 基质的 SBSE 进行捕集。在恒温振荡水箱中在 60 度、以 90rpm 搅拌 30 分钟。

[0285] 整体吸附件用二氯甲烷萃取 200 μ L、SBSE 用乙腈萃取 200 μ L,进行测定。

[0286] 使试样的水-辛醇分配系数 (LogP) 为横轴,表示绝对回收率 (图 38)。

[0287] LogP 值低的试样为亲水性,从水中回收会非常困难,但即使是这样的试样,整体吸附件也可得到整体比 SBSE 高的回收率。即使水-辛醇分配系数为 1 以下 (甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪),也可得到 19% 以上的回收率。

[0288] (水-辛醇分配系数:试样)

[0289] 0.21:甲基吡嗪

[0290] 0.54;2,6-二甲基吡嗪

[0291] 1.39:香豆素

[0292] 2.14:吡啶

[0293] 2.74:桉油酚

[0294] 2.85:橙色水晶 (Orange crystal)

[0295] 2.97:芳樟醇

[0296] 3.05:辛酸

[0297] 4.20:柠檬油精

[0298] < 实施例 14>

[0299] 关于吸附时间和回收率的关系 (气体试样)

[0300] 在盖严的容器 (容量 40mL) 中添加相当于气中密度 125ppb 的标准气体试样 (与沸点一起记录于图中),用整体吸附件 (盘状) 进行吸附 (60℃)。

[0301] 将吸附率与保持时间的关系示于图 39。为了得到可靠的吸附,需要 30 ~ 60 分钟左右的吸附时间,但随着试样的不同,即使少于该时间也可充分回收。

[0302] 利用 PDMS 的液相从吸附、液体中萃取因相平衡而需要较长时间,但由于整体吸附件利用在键合在二氧化硅骨架表面部的相邻的 ODS 基的缝隙间通入试样的吸附发挥了较大的作用,所以可容易地缩短吸附时间。

[0303] < 实施例 15>

[0304] 关于温度和吸附率的关系 (气体试样)。

[0305] 比较在上述实施例 14 中吸附时的温度 30℃、60℃的吸附率 (吸附时间 30 分钟)。

[0306] 因为气体的扩散系数依存于温度,所以可通过加温缩短吸附时间。将使用试样活性低的芳樟醇和橙色水晶的实验结果示于图 40。

[0307] < 实施例 16>

[0308] 关于盐析

[0309] 将 25 μ L 标准试样 (200 μ g/mL) 添加在 20mL 的 15% NaCl 水溶液中,用 1 张盘状

整体吸附件吸附。在恒温振荡水箱中在 60℃、以 90rpm 搅拌 30 分钟。其结果,如图 41 所示,利用盐析效果使整体吸附率增加了。

[0310] < 实施例 17>

[0311] 关于吸附时间和吸附率的关系(液体试样)。

[0312] 将 25 μ L 标准试样(200 μ g/mL)添加在 20mL 的 15% NaCl 水溶液中,用 1 张盘状整体吸附件吸附。在恒温振荡水箱中在 60℃、以 90rpm 搅拌 30 分钟。顶空分析也在 60℃ 加温静置。

[0313] 在顶空分析法的情况下,为了利用扩散作用达到平衡而需要时间。在(图 42)搅拌的情况下,用 30 分钟左右达到平衡(图 43)。

[0314] 但是,在酸性试样辛酸的情况下需要 60 分钟左右。

[0315] < 实施例 18>

[0316] 关于 pH 调节和回收率的关系(液体试样)。

[0317] 将 25 μ L 标准试样(200 μ g/mL)添加在 20mL 的 15% NaCl 水溶液(用 1M- 磷酸调节 pH 为 2)中,用一张盘状整体吸附件吸附。在恒温振荡水箱中在 60℃、以 90rpm 搅拌 30 分钟。顶空分析(HS)也在 60℃加温,静置 30 分钟。

[0318] 将有无调节试样(辛酸)的 pH 的差别、HS 及搅拌的结果示于图 44。

[0319] a :HS

[0320] b :调节了 pH 的 HS

[0321] c :搅拌

[0322] d :调节了 pH 的搅拌

[0323] 可知通过控制水试样的 pH,吸附率提高,盐析对水试样的吸附有效,提高进一步控制试样的 pH,可进一步提高吸附率。

[0324] 对吸附·萃取效率而言,在液体试样的情况下,大大依存于试样的特性或基质的影响等,因此,为了提高吸附率,同时使用盐析·pH 调节等手段是有效的。

[0325] < 实施例 19>

[0326] 关于超声波照射和吸附率的关系

[0327] 在盖严的容器(容量 40mL)中,添加相当于气中密度 125ppb 的标准试样,用盘状整体吸附件吸附(60℃)。改变溶剂萃取时的超声波处理时间,进行测定。

[0328] 使用 500 μ L 二氯甲烷,将用超声波照射的不同时间的吸附率的变化示于图 45。可知用 1 分钟左右的超声波照射可得到充分的吸附率。

[0329] < 实施例 20>

[0330] 关于萃取用溶剂

[0331] 在盖严的容器(容量 40mL)中,添加相当于气中密度 100ppb 的标准试样,用盘状整体吸附件吸附(60℃),其后用 500 μ L 溶剂萃取。

[0332] 萃取时使用的溶剂根据目标试样进行选择。可使用普通的丙酮(图 46 中①)、二乙基醚(图 46 中②)、C6(图 46 中③)、甲醇(图 46 中④)、二氯甲烷(图 46 中⑤)、乙醇、己烷(图 46 中⑥)等。在本实验中,二氯甲烷可平衡良好地萃取。

[0333] a :柠檬油精、b :桉油酚、c : β - 芳樟醇、d :甲基吡嗪、e :2,6- 二甲基吡嗪、f :吡啶、g :樟脑、h :辛酸、i :香豆素、j :橙色水晶(图 46)

[0334] < 实施例 21>

[0335] 对以除去基质成分 43 等为目的的整体结构体（整体预过滤器 41）而言，使可除去、保持对象成分的试剂在整体结构体表面反应或使其包含在整体自身中。主要的物质可举出离子交换相（SAX、SCX 等）、特殊结合相（PBA 等）、极性相（S1、FL 等）、非极性相（SDB、C18 等）、顺相吸附（活性炭、石墨碳离子交换体系、C1、CN）。

[0336] 这些当然也可以同样使整体吸附件 42 含有、修饰。使其选择性更高地保持时，使例如整体预过滤器 41 含有活性炭，不进行 ODS 处理使其处于有亲水性的状态，用内部的整体吸附件 42 可以选择性地保持（图 28）。

[0337] < 实施例 22>

[0338] 对于有机磷系农药，通过在整体预过滤器 41 中不进行 ODS 处理使其处于有亲水性的状态，使内部的整体吸附件 42 有疏水性，该农药的水分被外部的预过滤器吸收，可以在内部吸附该农药的疏水性成分（马拉硫磷、杀螟硫磷、MEP、三氯磷酸酯、DDVP、敌敌畏、甲噻硫磷、乙酰甲胺磷、异恶唑磷等 44）

[0339] 对于由有机磷系农药引起的中毒，在确定治疗原则上需要迅速使用解毒剂 PAM。确立迅速分析呕吐物或其他活体试样中的有机磷系农药的方法十分重要，通过使用本发明，缩短吸附、萃取时间对其效果相当有用。

[0340] 另外，因为有机磷系农药有挥发性，所以在溶剂萃取的目标成分的浓缩中要谨慎，而用如本发明的封闭系统进行目标成分的吸附，可直接用 GC 或 LC 进行分析，解决了此问题。

[0341] < 实施例 23>

[0342] 在作为判断亲水性、疏水性的指标的水-辛醇分配系数（LogP）的数值低为 1 以下左右的试样（亲水性）中，难以从水中萃取。

[0343] 例如，醋酸的 LogP 为 0.09，作为萃取法，可举出使溶液为酸性或盐析等手段，但繁琐且困难。

[0344] 这样，相对于水中的脂肪酸（特别是醋酸、丙酸、丁酸）等亲水性质的整体吸附件，由于其表面为疏水性而不沾水分，因此，硅石骨架内部的孔（介孔）不参与，造成吸附困难。

[0345] 因此，通过使整体吸附件表面为亲水性，试样和吸附件的亲合性变得良好，容易吸附目标成分。为了使其为亲水性，对吸附件表面进行酸处理或使用具有二醇基的烷氧基硅烷等反应试剂。

[0346] 在本实施例中，为了吸附水中的脂肪酸（下述 C2～C7），用反应试剂使吸附件为亲水性，使所述吸附件浸渍在试样溶液中。将所述整体吸附件加热到 60℃，吹入吹扫气体除去水分，其后用二乙基醚实施溶剂萃取。（图 47）

[0347] C2：乙酸

[0348] C3：丙酸

[0349] C4：丁酸

[0350] C5：戊酸

[0351] C6：己酸

[0352] C7：庚酸

[0353] 将上述各试样的用亲水性表面（a）/疏水性（b）的吸附件的比较示于图 48。另外，

将以水-辛醇分配系数(logP)为横轴的情况的比较示于图49。由根据这些的结果可知,对于水-辛醇分配系数低的亲水性试样有用。

[0354] 产业上的可利用性

[0355] 根据本发明,尽管是与SPME或SBSE相同体积的固定相,但是通过制成整体结构体,固定相自身的厚度变薄,表面积增大,其结果,可在较短时间内捕集(达到平衡状态)、萃取(脱附)。

[0356] 除此此外,具有暴露在整体结构体的表面部的吸附材料的效果和在整体结构体表面部ODS(十八烷基硅烷)、SDB(苯乙烯二乙烯基苯共聚物)或二醇等疏水性乃至亲水性化合物进行反应的效果的协同效果,根据情况进而实施将树脂PDMS(聚二甲基硅氧烷)、PEG(聚乙二醇)等涂布在整体吸附件整体上等的表面处理,由此能够增强吸附能力。

[0357] 另外,由于是整体结构体,因此,因具有连续的孔结构和具有许多介孔,故表面积增大,目标溶液中的试样成分与吸附材料及ODS等烷氧基硅烷系试样的接触面积大,所以增加了吸附能力。

[0358] 利用如上所述的表面积、吸附材料、疏水性乃至亲水性化合物、试剂等的协同效果,可进一步改善对试样的吸附。

[0359] 洗提PDMS等所保持的试样成分时,用于通过相平衡进行解吸的表面积少的现有方法不理想。相对于现有方法,本方法因为整体吸附件表面积大,所以洗提时与脱附气体或溶剂的接触面积大,可解吸非常少量的气体或溶剂的溶质成分。

[0360] 另外,表面积大和吸附能力改善意味着整体吸附件本身的小型化,特别是在GC、LC分析中具有重要的意义。例如,如果在现行的GC自动进样器样品瓶中收纳本发明吸附材料,则可以用少量的溶剂解吸,直接用自动进样器进行自动分析,可非常简易、廉价地进行浓缩分析。

[0361] 在对环境水等进行浓缩分析的情况下,有时混杂在环境水中的基质成分对目标试样有干扰。现行的方法是通过预先过滤等除去干扰成分后进行浓缩,但该工序大多费时、繁琐。

[0362] 然而,本方法可一次性完成除去其干扰成分和仅对目标试样选择性吸附、保持。在盖部的整体结构体中除去基质,进而在内部吸附整体材料中只选择性吸附目标试样。

[0363] 另外,将盘状的基质除去机构50(相当于上述盖部)、整体吸附件51可粘贴地设置在容器内,也可得到同样效果(图29)。

[0364] 通过向本发明整体吸附件正确地通液试样溶液,可得到吸附量及吸附时间、吸附的简易性(数次抽吸)更加提高的效果。通过将用于萃取目标成分的溶剂也同样通液,用少量溶剂即可产生回收效果,结果可在高浓度下进行分析。

[0365] 另外,在热萃取中,产生缩短萃取时间的效果。利用这些效果,还产生如下效果:可得到在色谱中的尖锐的峰,目标成分的热负荷受到抑制,可不在受基质存在的影响的条件下得到充分的吸附量。

[0366] 另外,利用本发明的整体吸附件,可将用该整体吸附件吸附的试样用溶剂、热进行洗提并直接导入分析装置,可省去如现有方法那样在容器中洗提试样再送到注入口的麻烦,可用少量的溶剂洗提,另外,也有加热洗提容易的效果。

[0367] 在本发明装置、方法中,即使大量地流过低浓度的试样的情况下,目标试样也不会

从吸附材料中流出（穿透、突破），能够可靠地保持试样。结构体没有破损，能够可靠地保持试样。

[0368] 在本发明中，对于试样而言，液体或气体均可使用，作为液体试样，能够应用于抽取、浸渍、溶液中的搅拌、顶空分析、动态顶空分析、搅拌器等，作为气体试样，可以应用于主动采样器、被动采样器等。

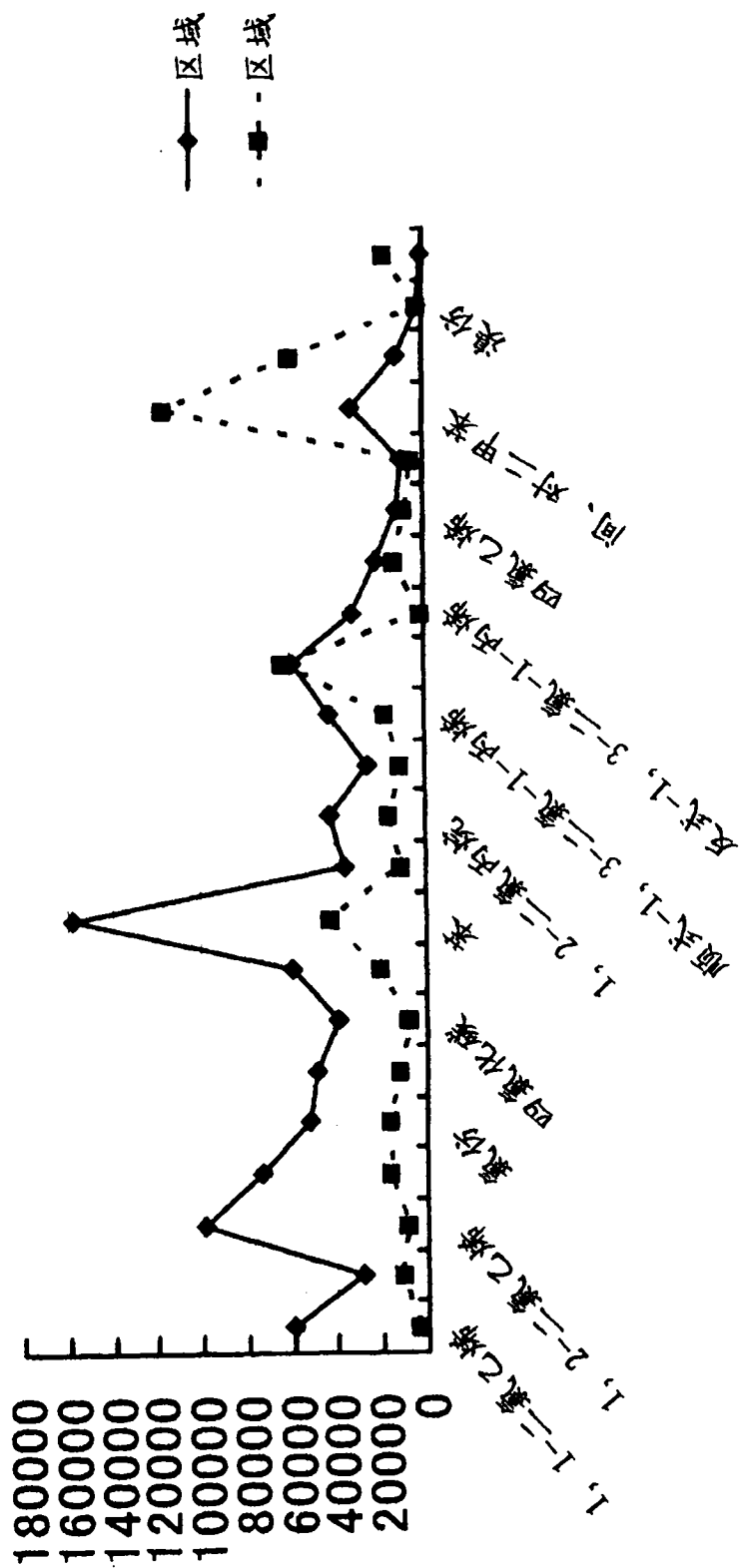


图 1

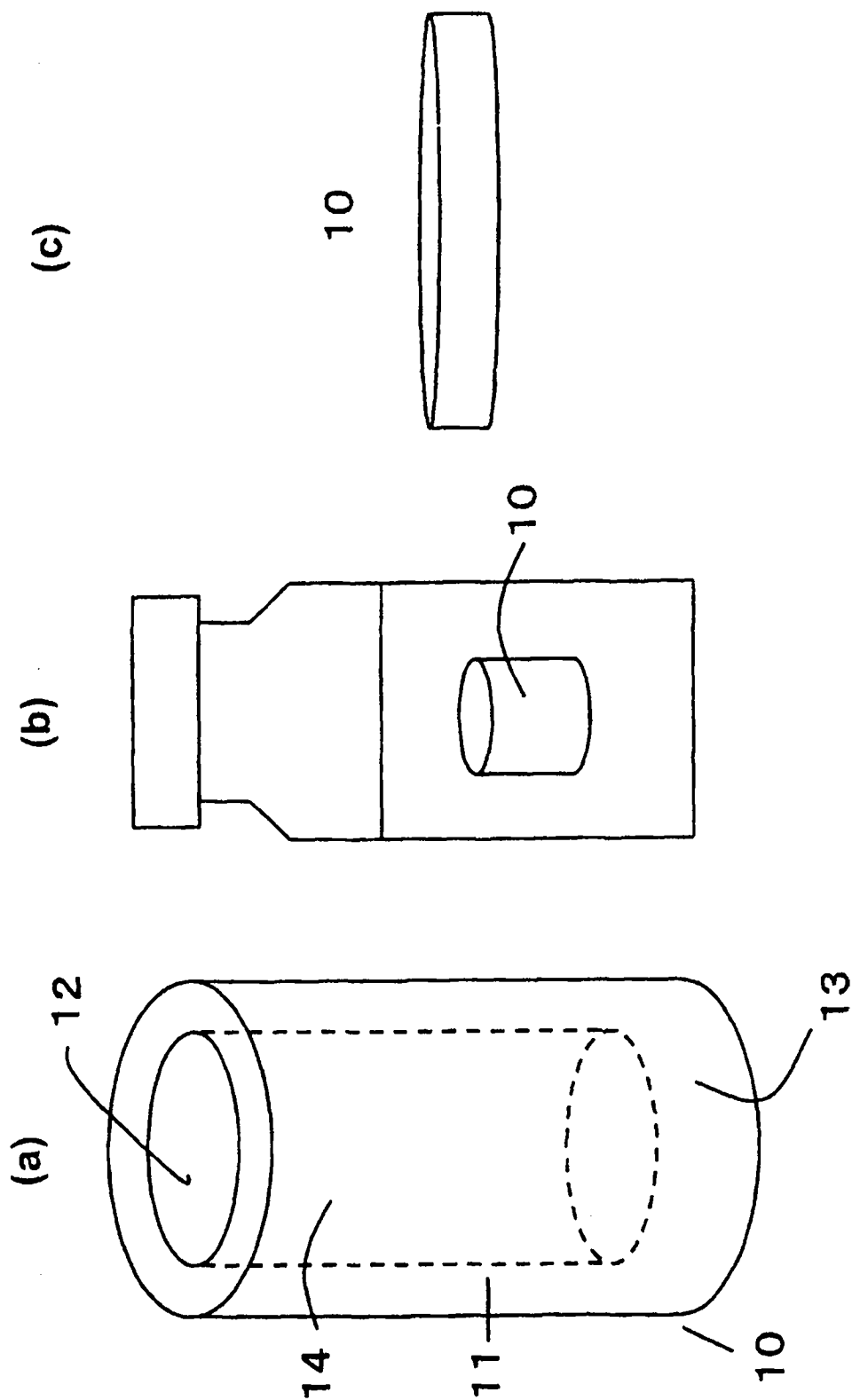


图 2

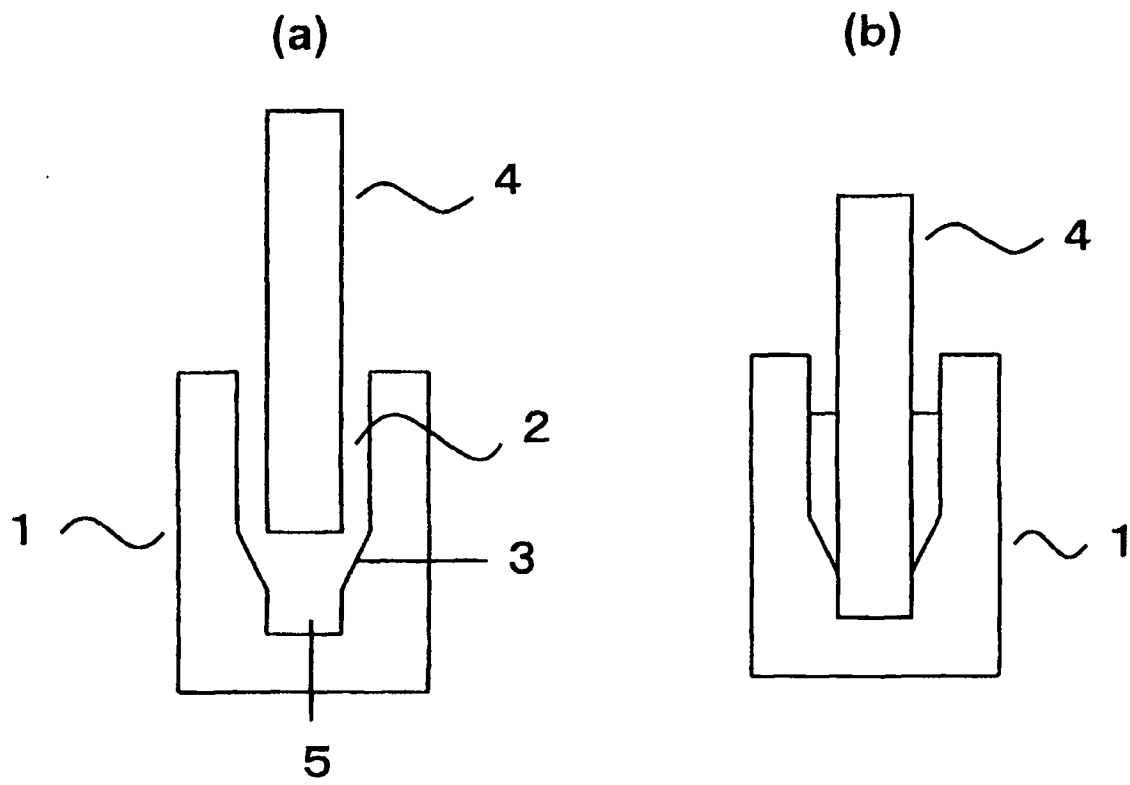


图 3

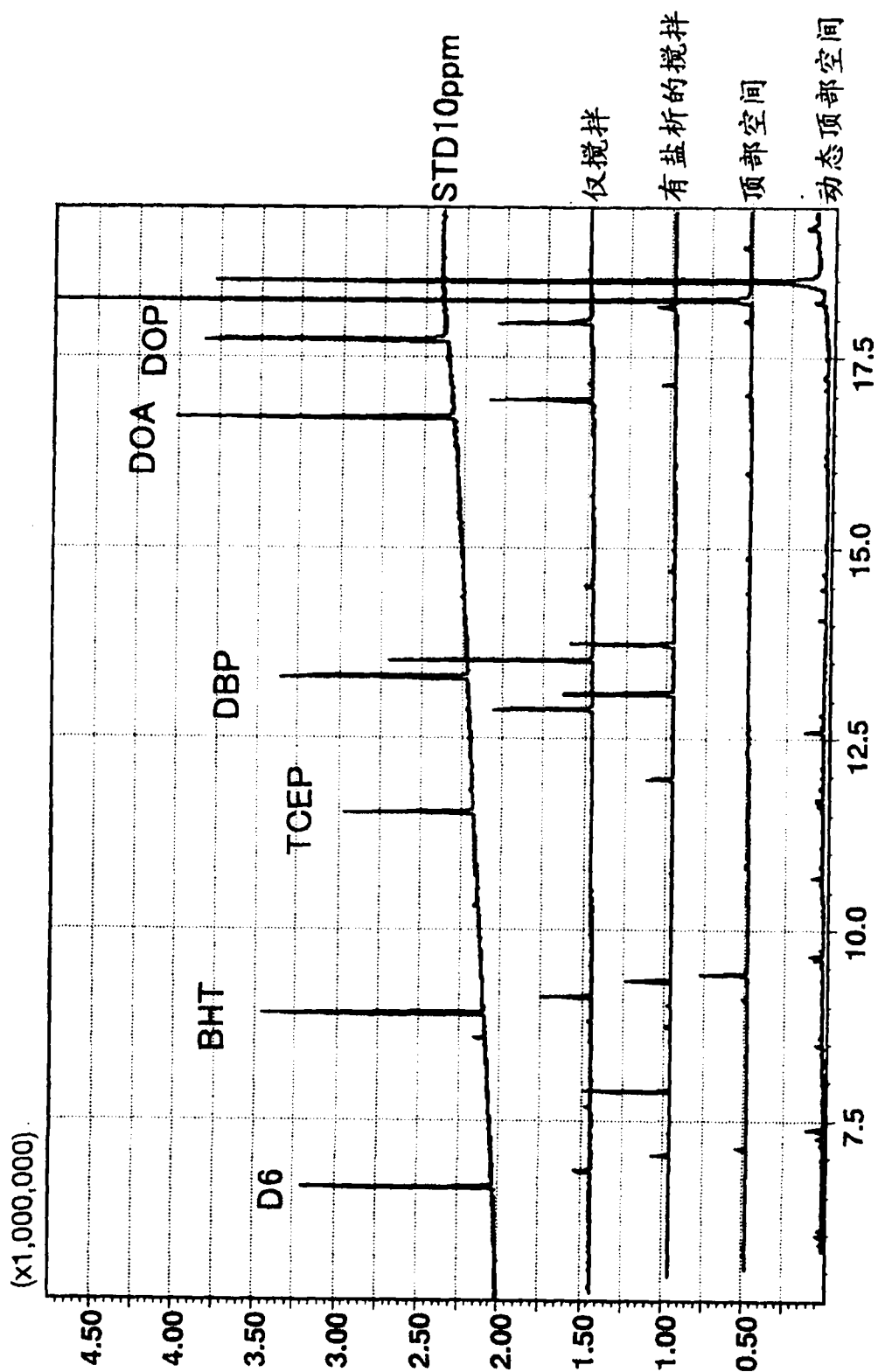


图 4

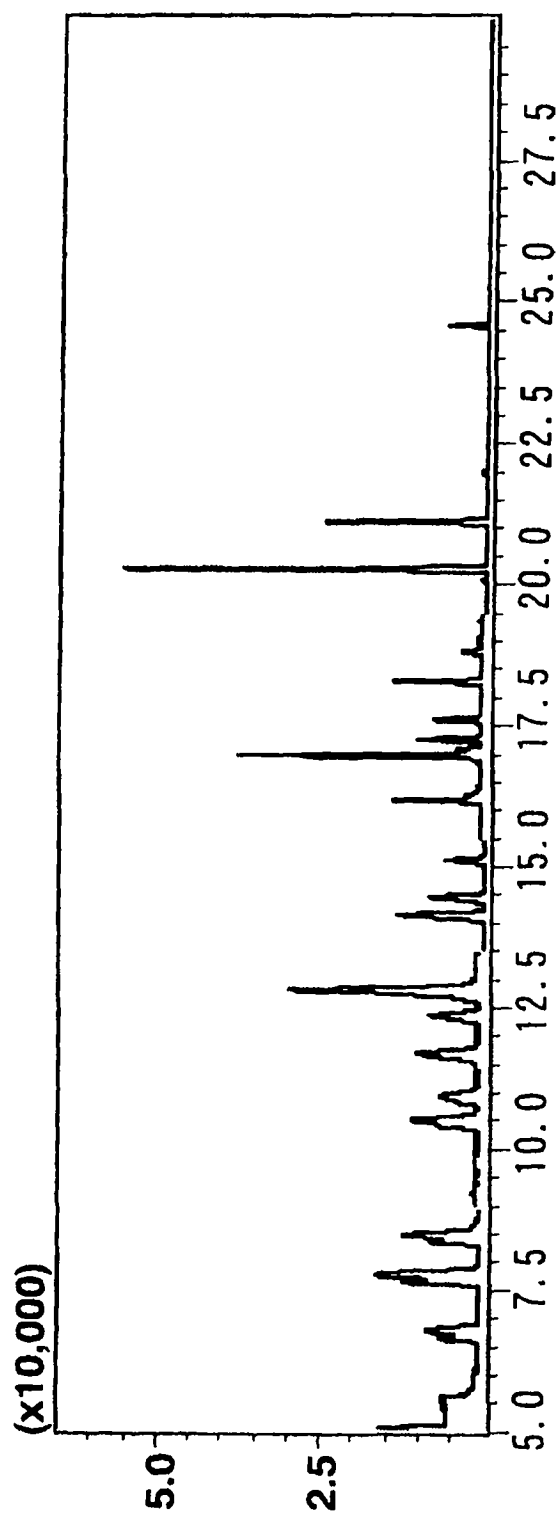


图 5

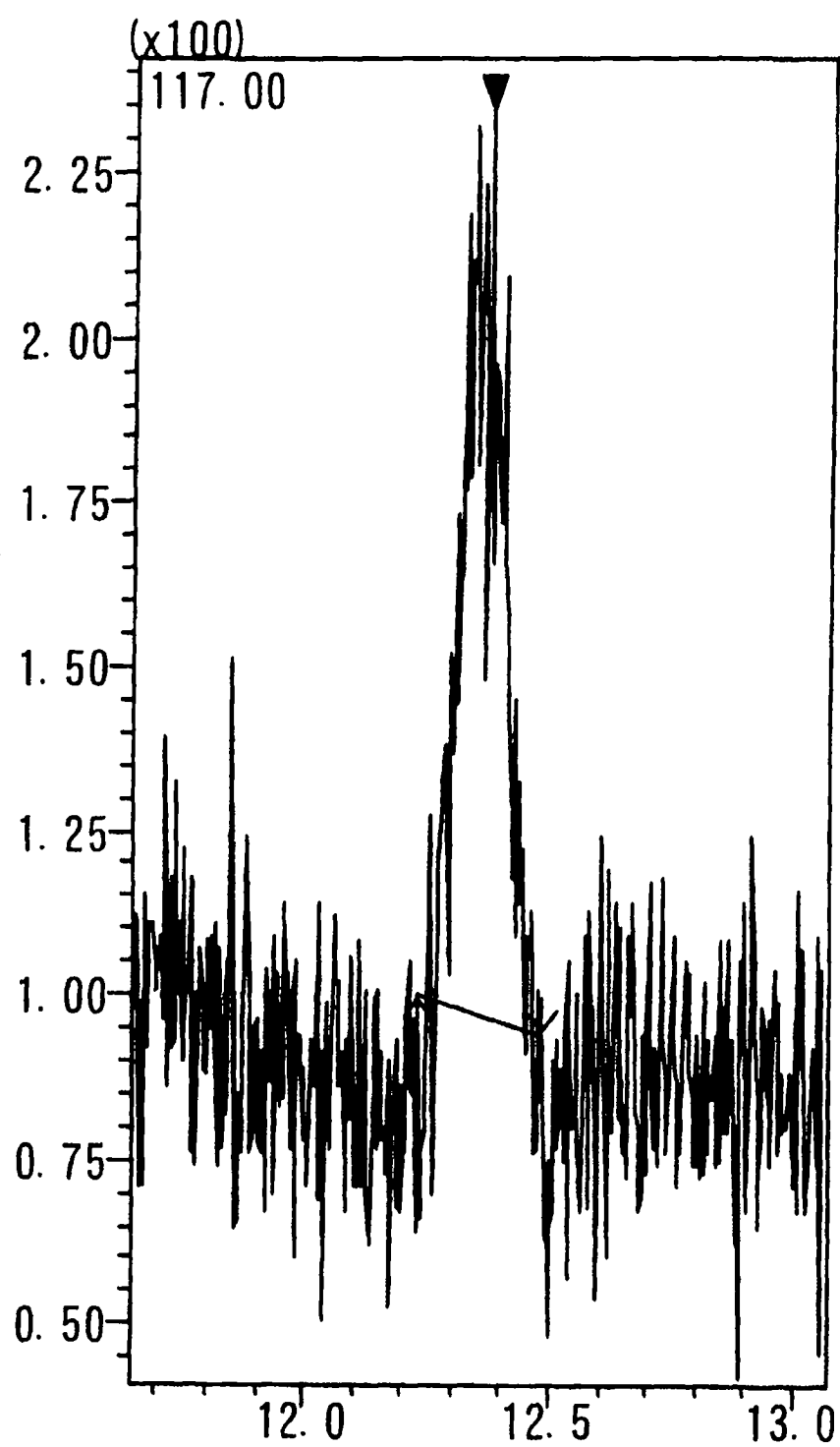


图 6

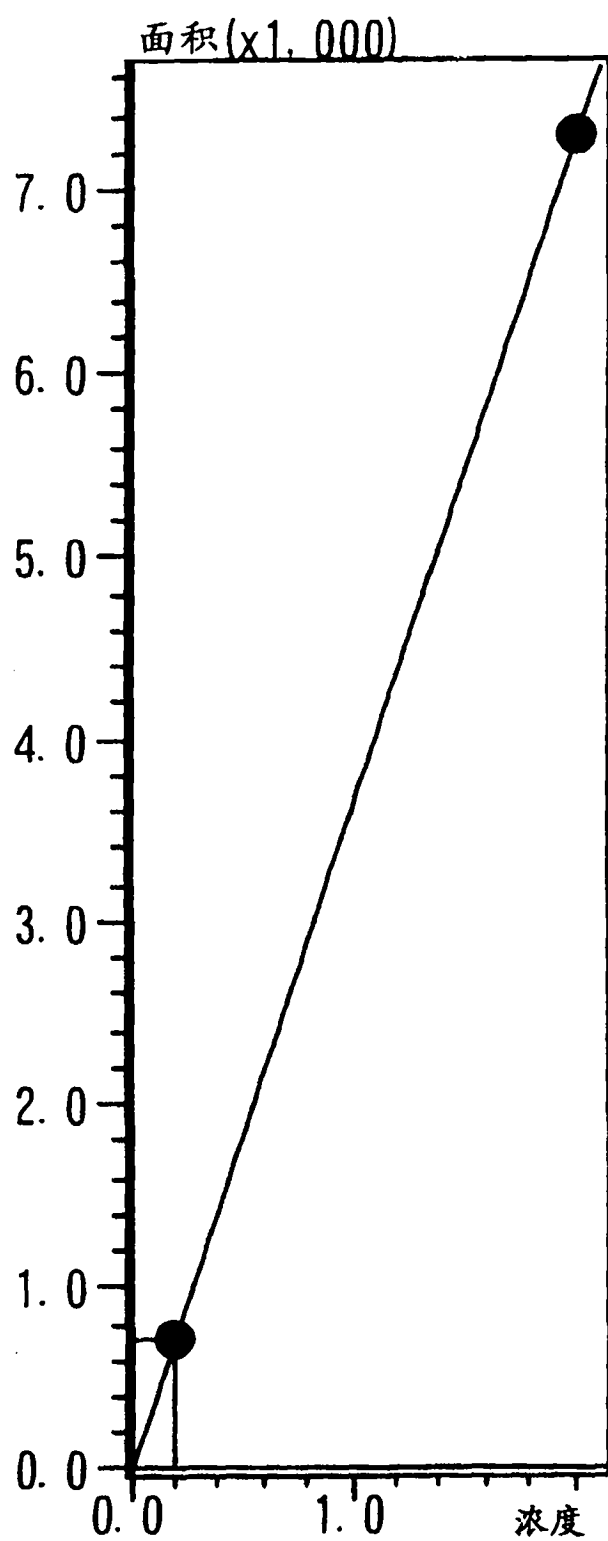


图 7

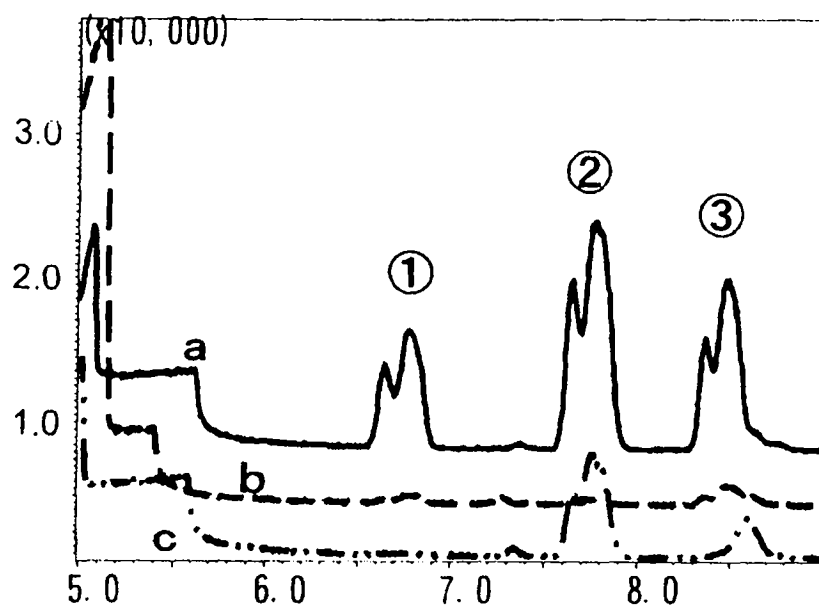


图 8

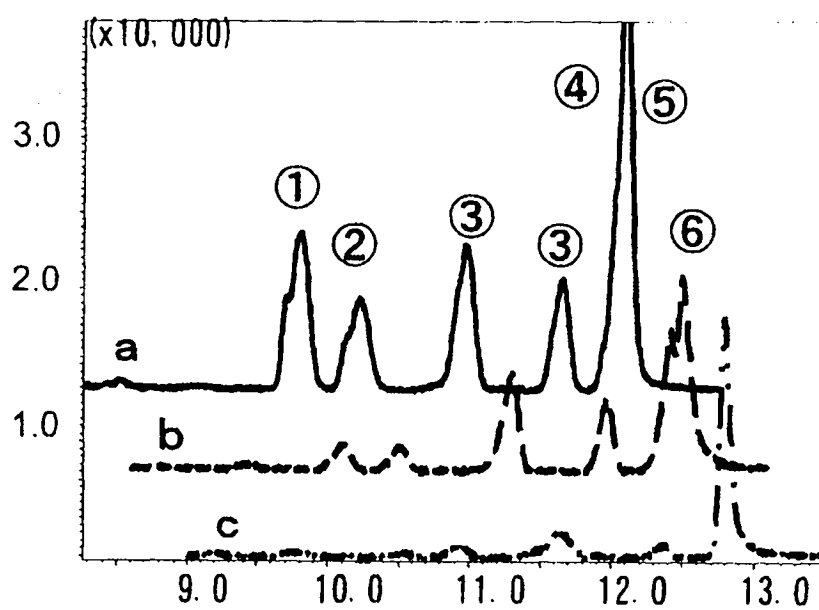


图 9

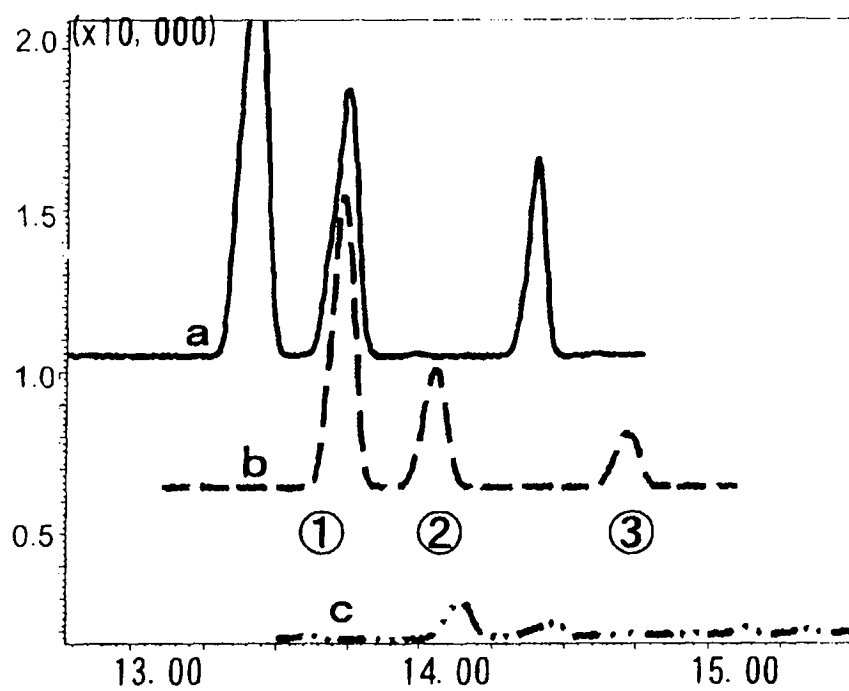


图 10

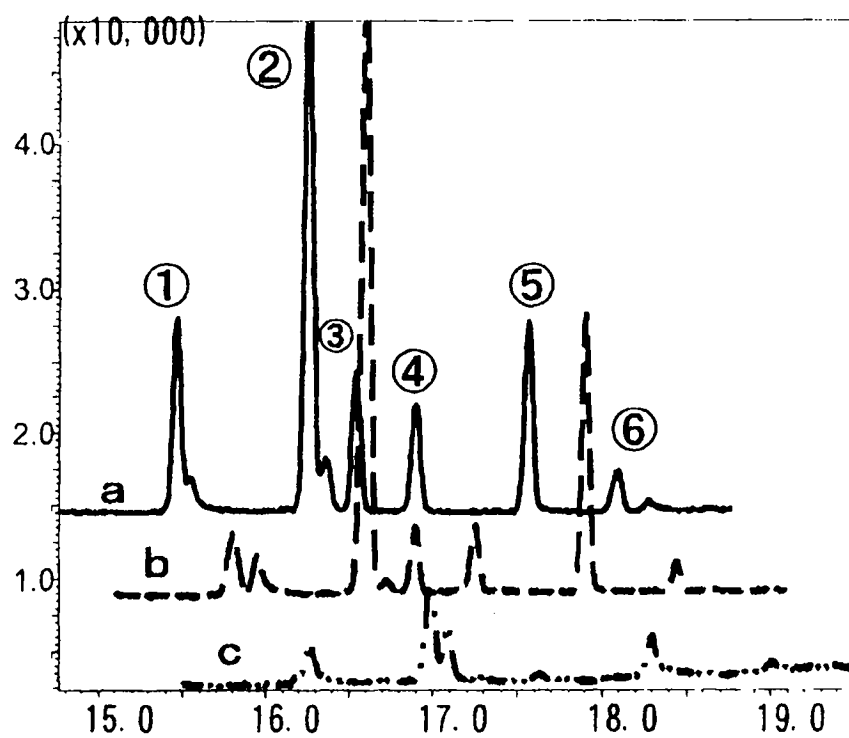


图 11

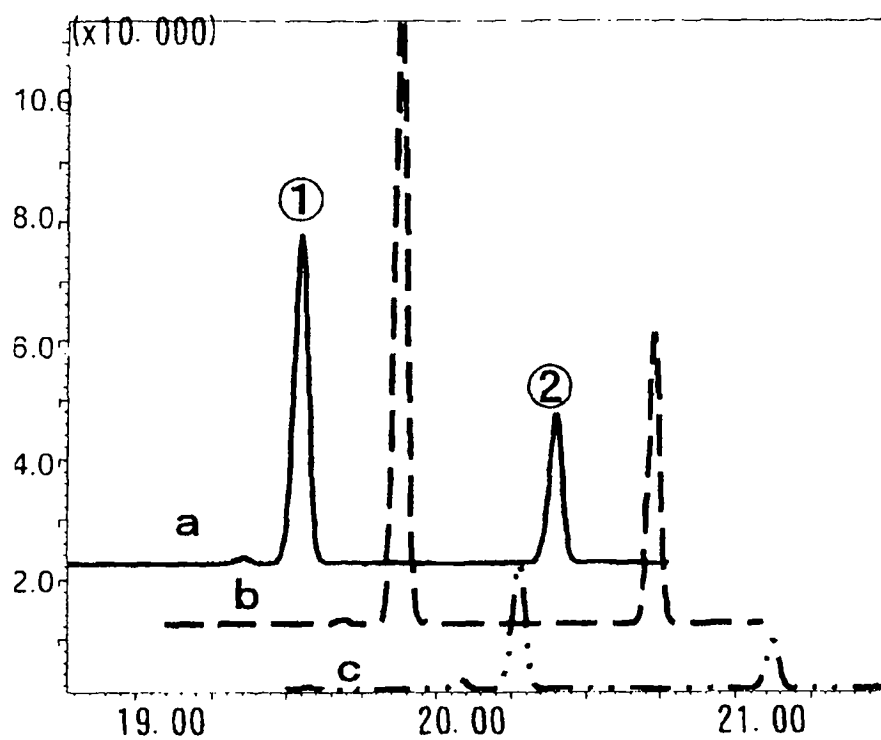


图 12

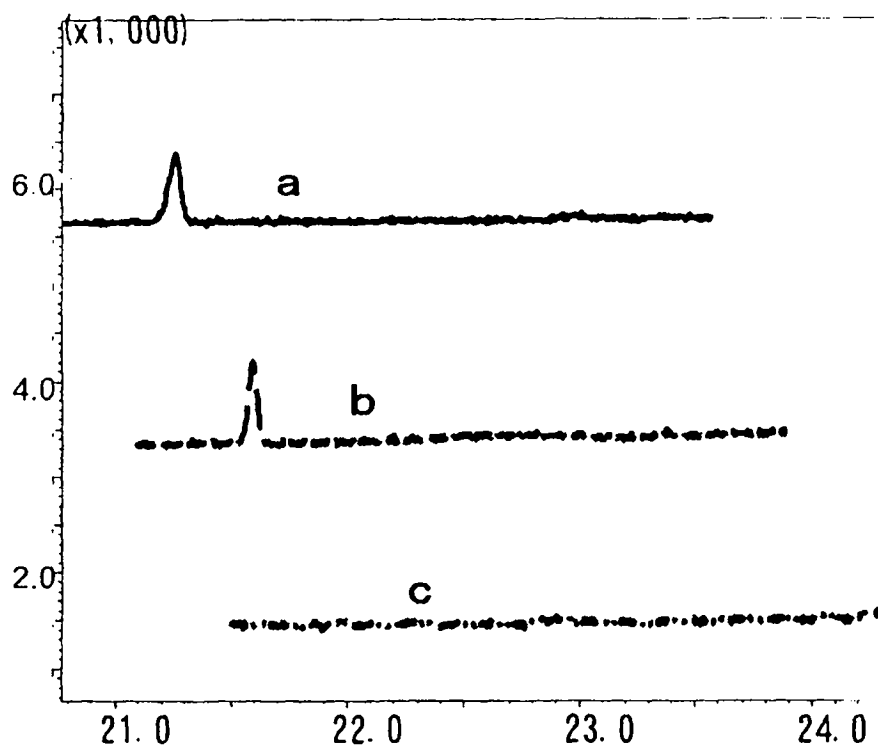


图 13

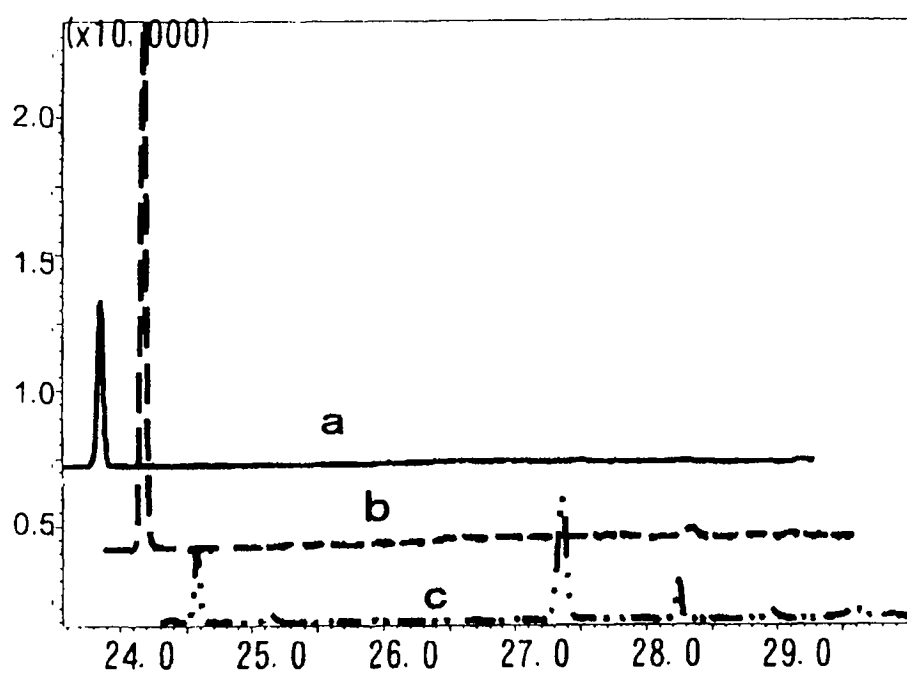


图 14

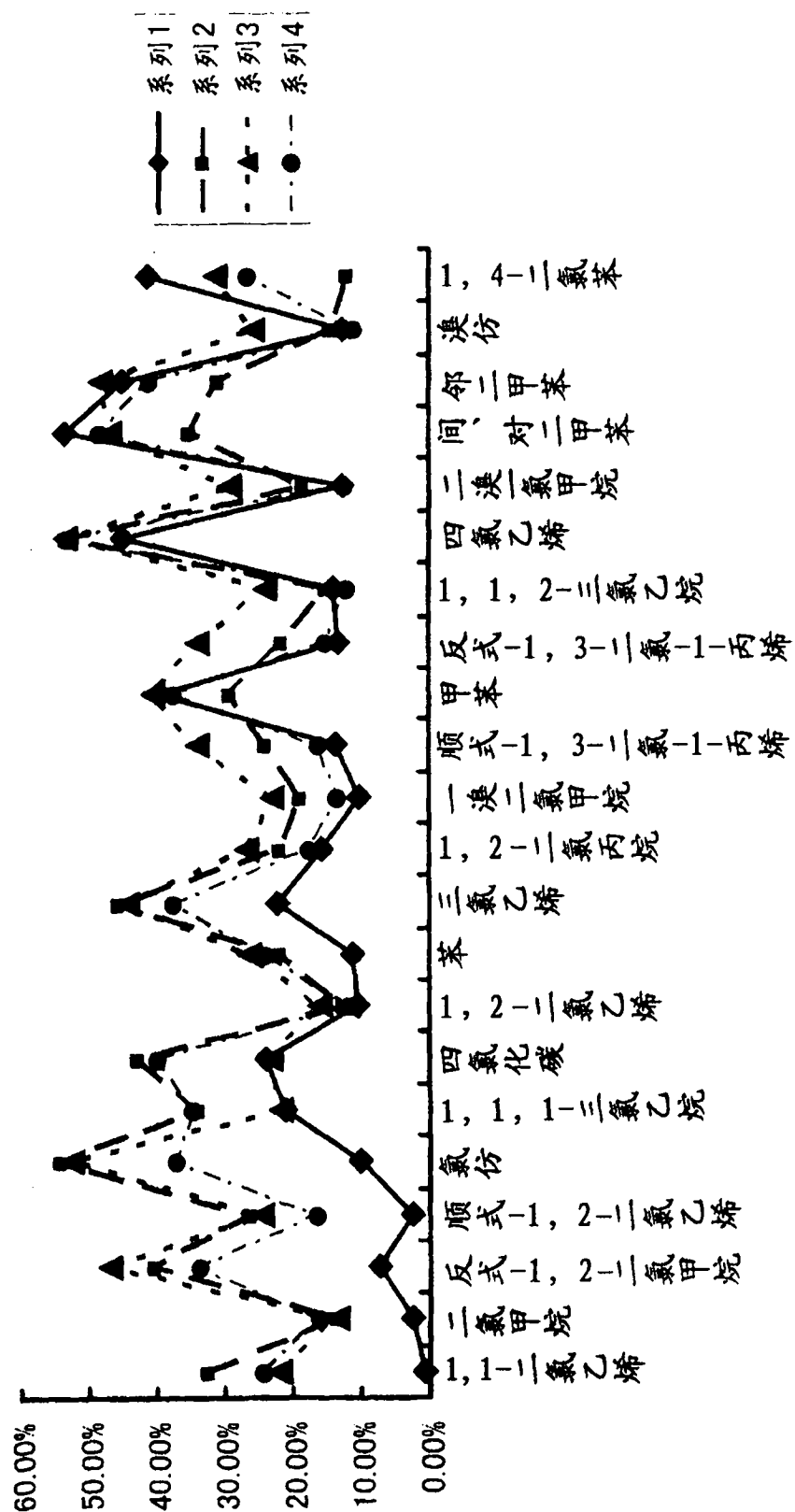


图 15

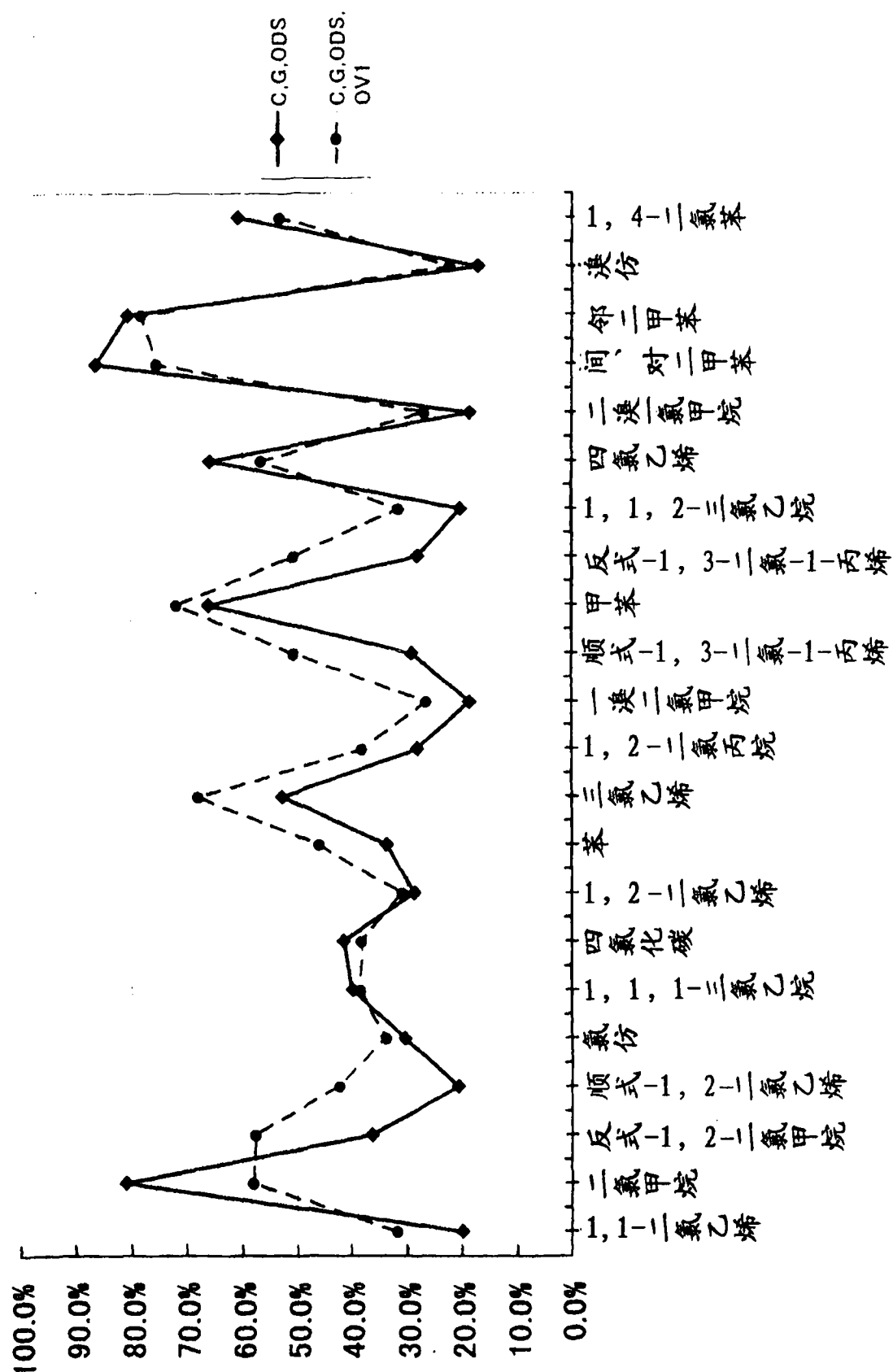


图 16

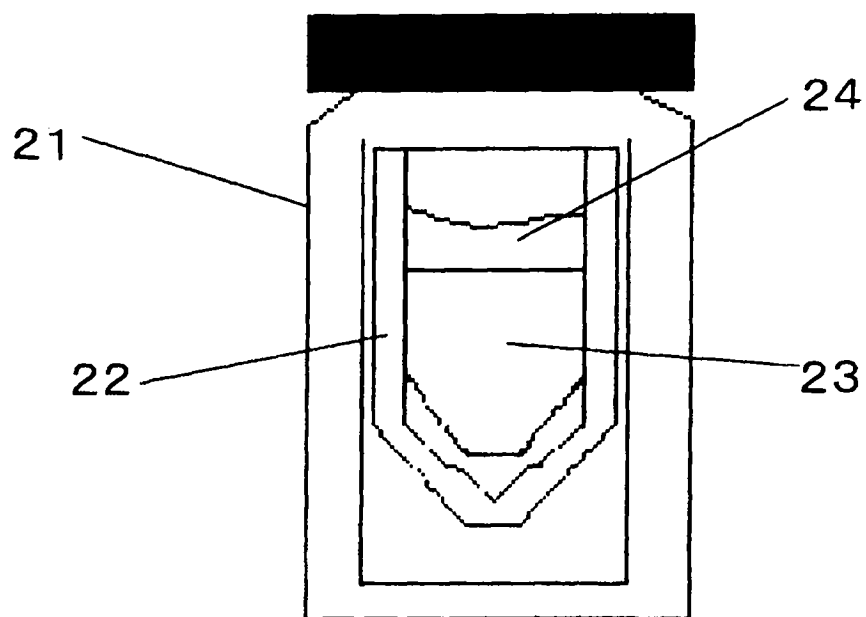


图 17

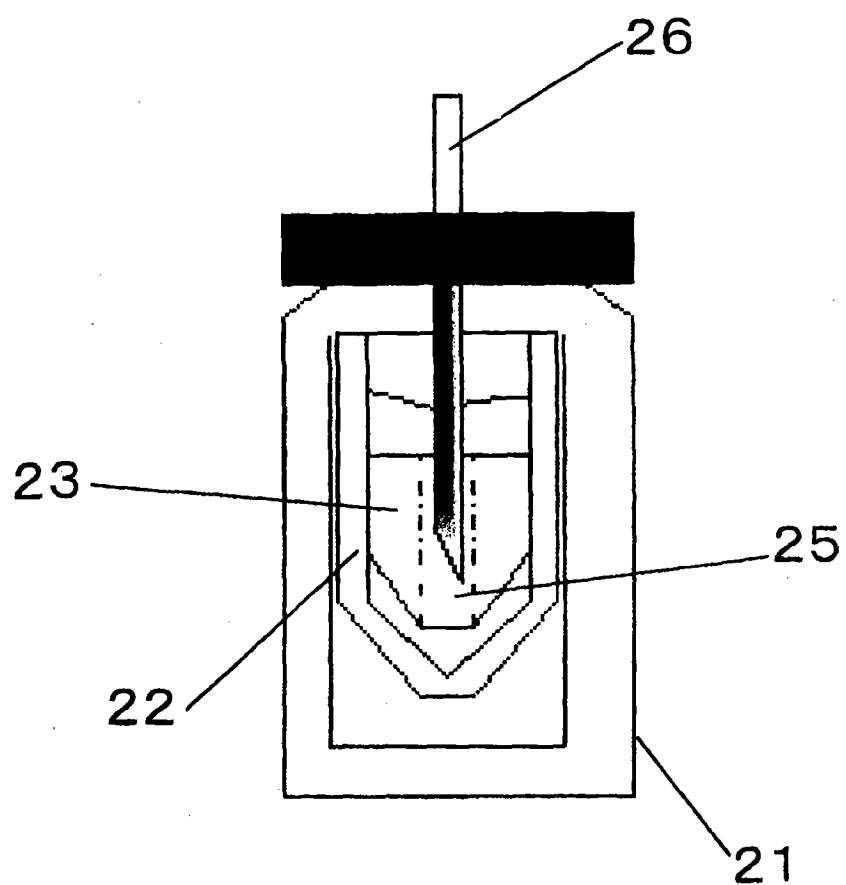


图 18

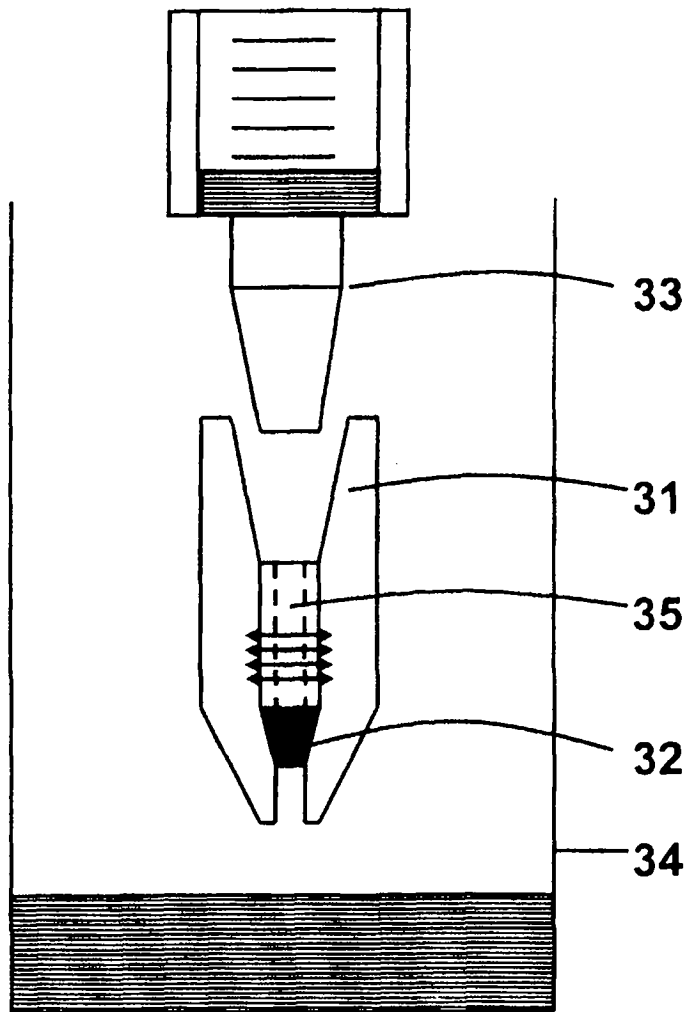


图 19

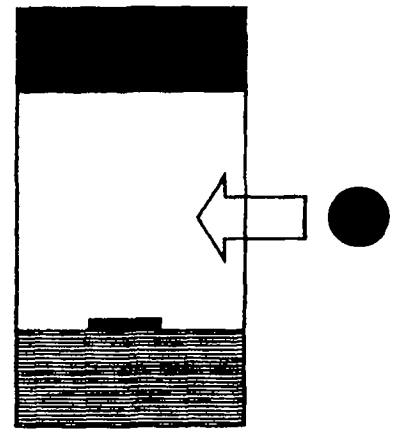


图 20

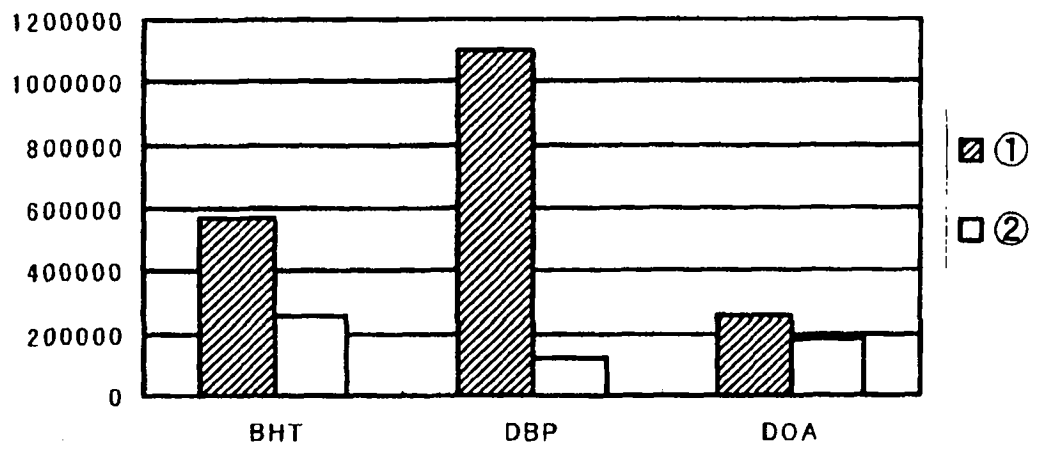


图 21

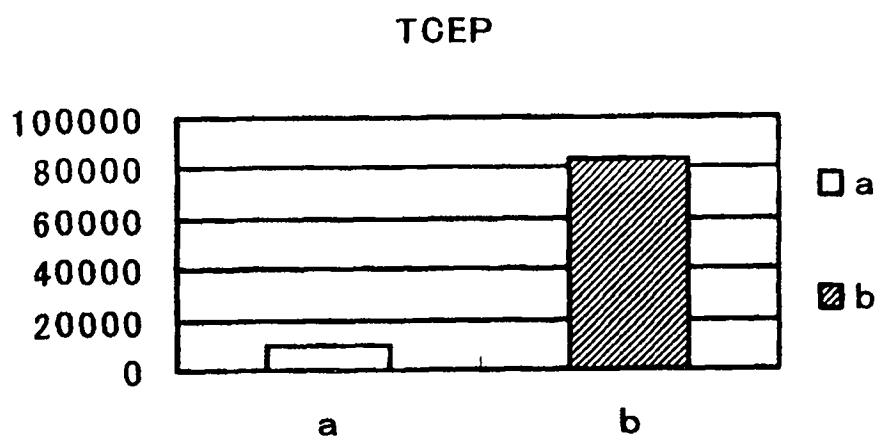
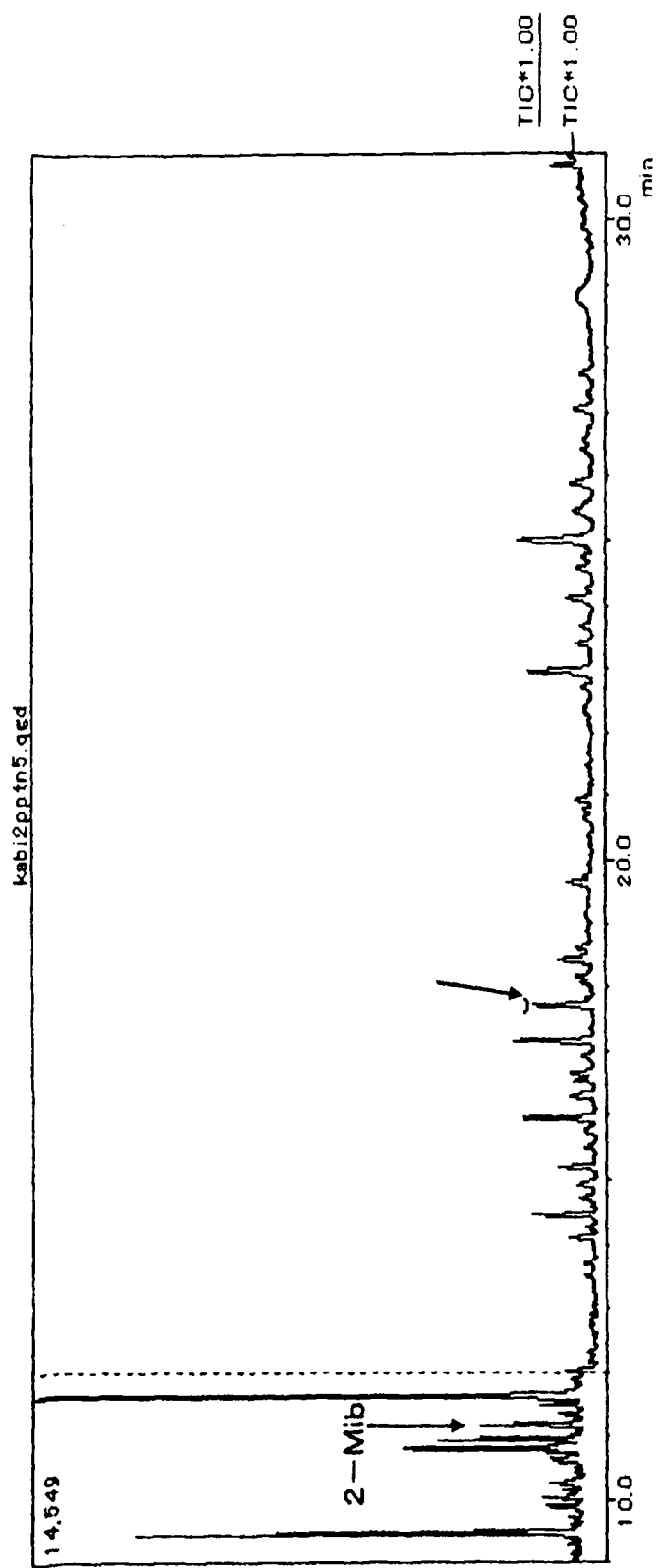


图 22



项目	2-Mib	Geosmin
kabi2pptn1.qgd	1.575	1.339
kabi2pptn2.qgd	1.640	1.487
kabi2pptn3.qgd	1.493	1.536
kabi2pptn4.qgd	1.396	1.340
kabi2pptn5.qgd	1.591	1.505
平均	1.539	1.441
RSD	6.226	6.570
最大值	1.640	1.536
最小值	1.396	1.339
标准偏差	0.096	0.095

图 23

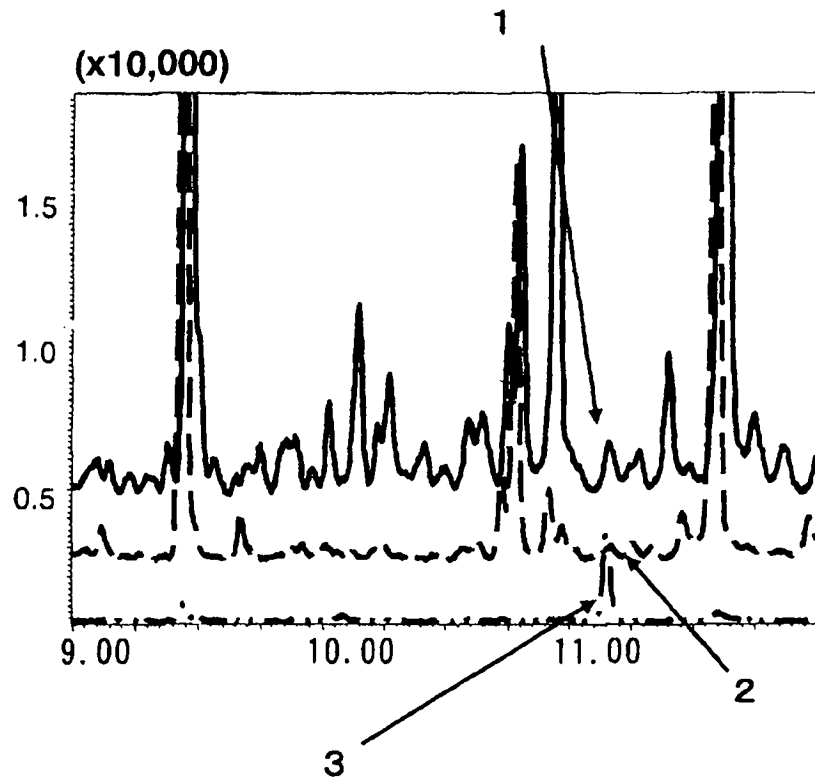


图 24

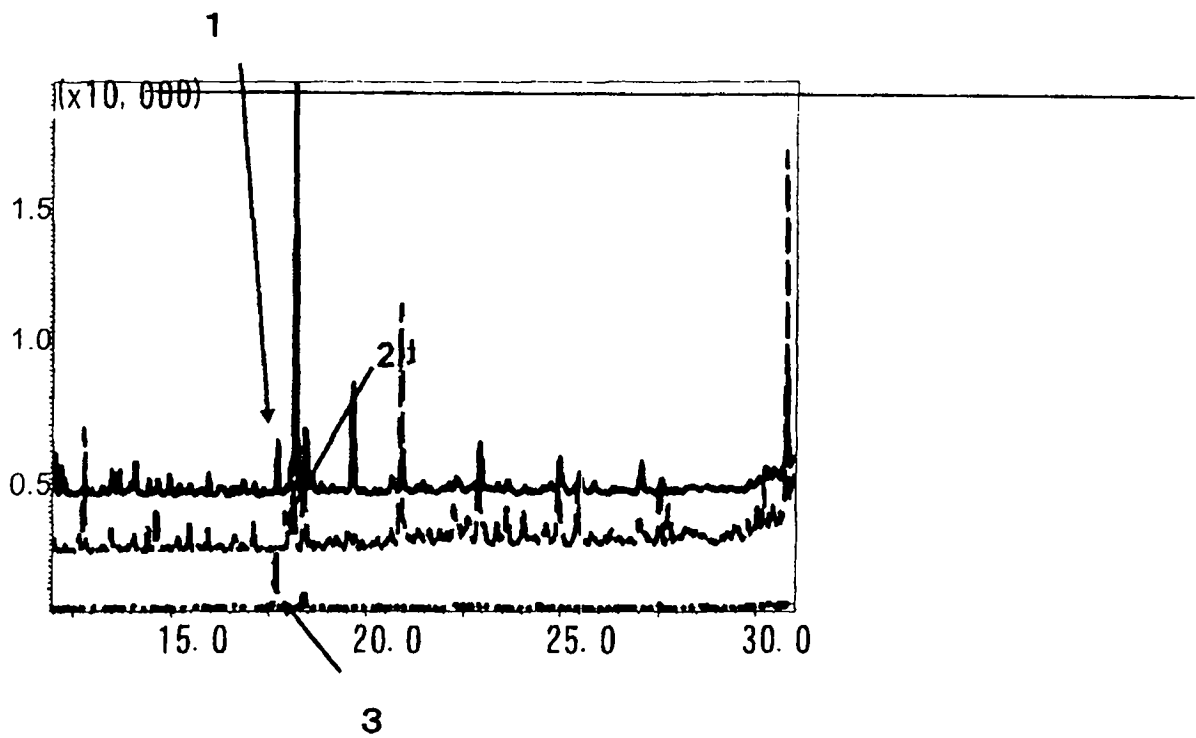


图 25

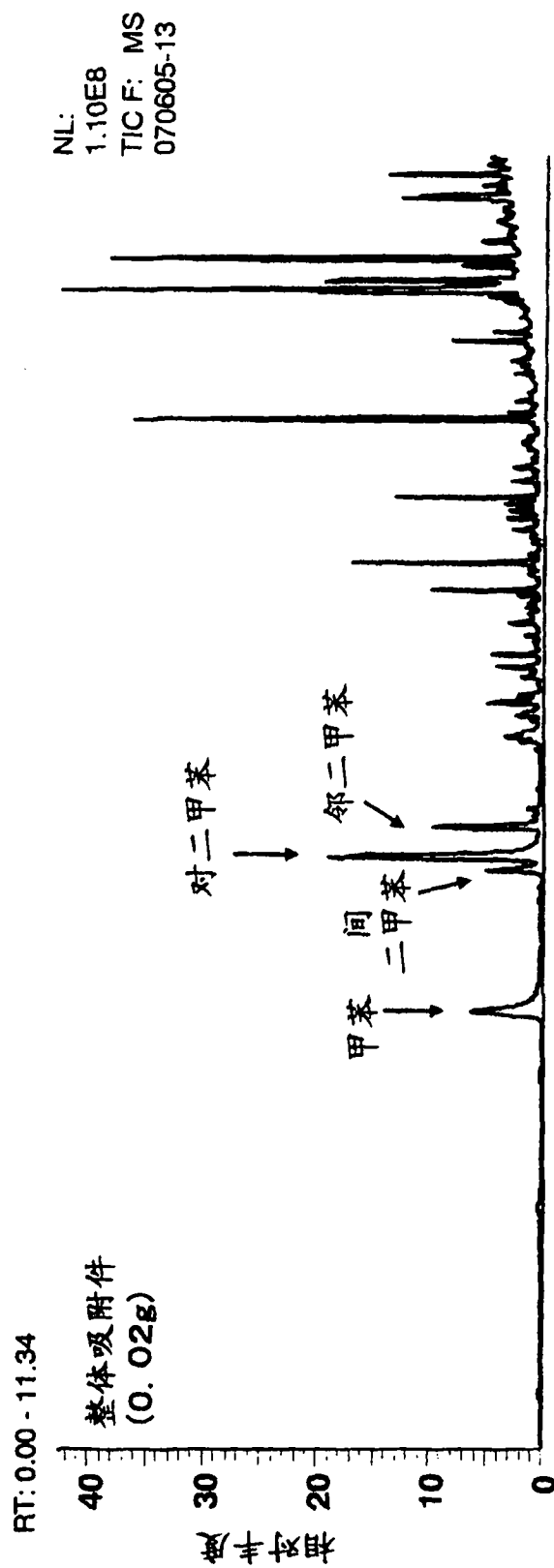


图 26

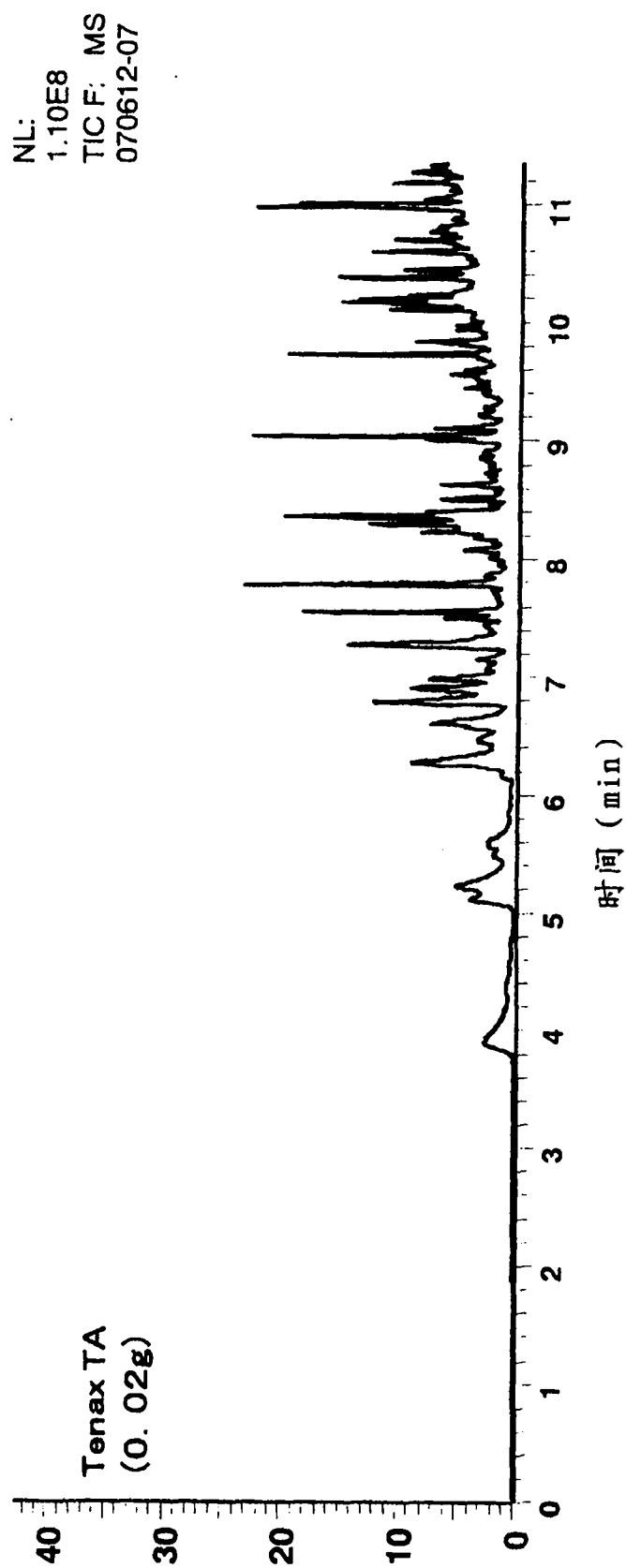


图 27

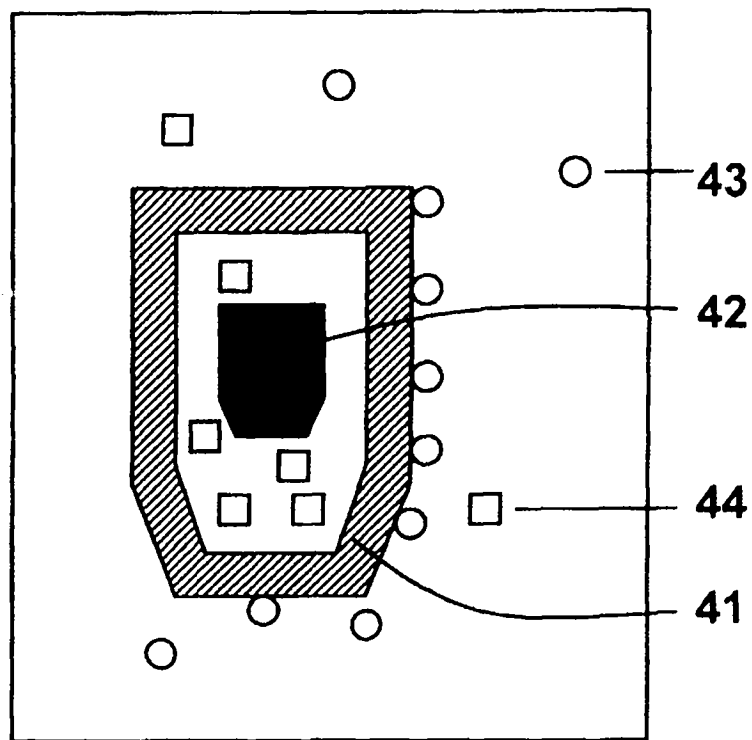


图 28

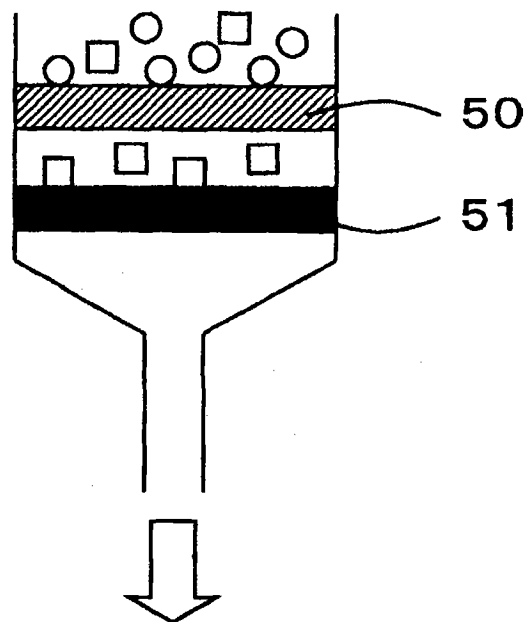


图 29

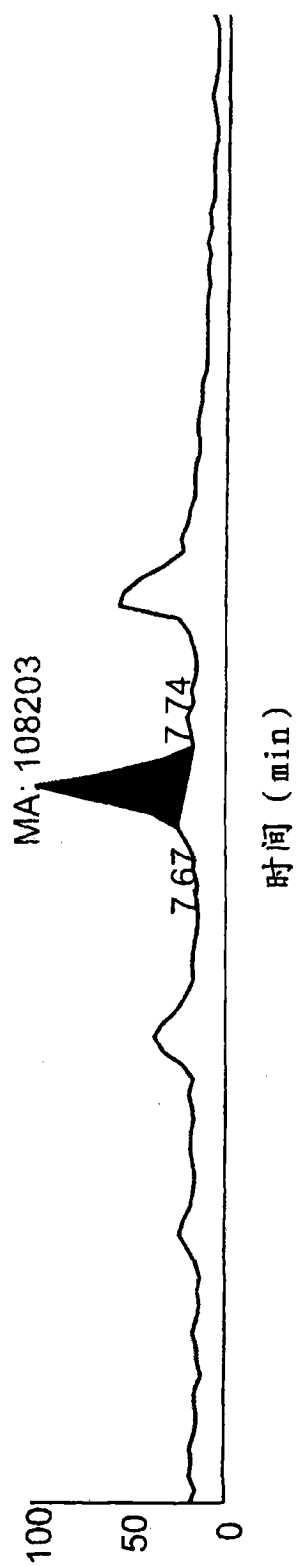


图 30

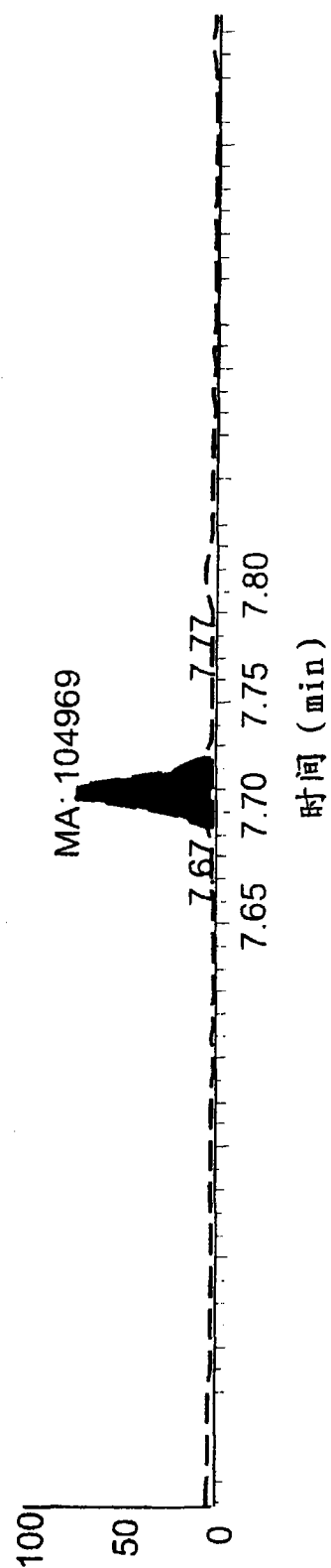


图 31

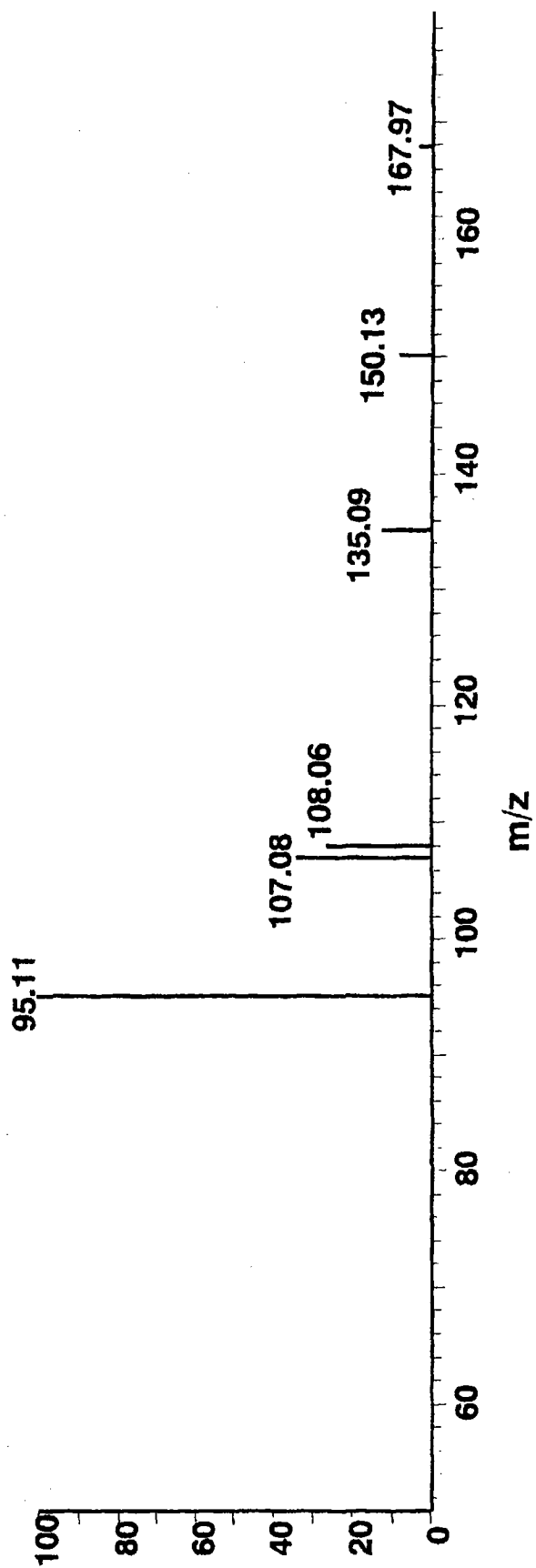


图 32

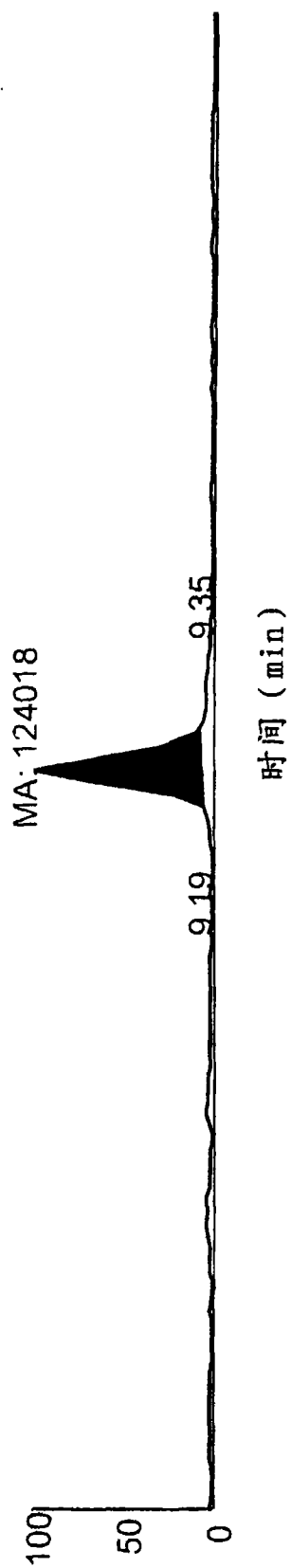


图 33

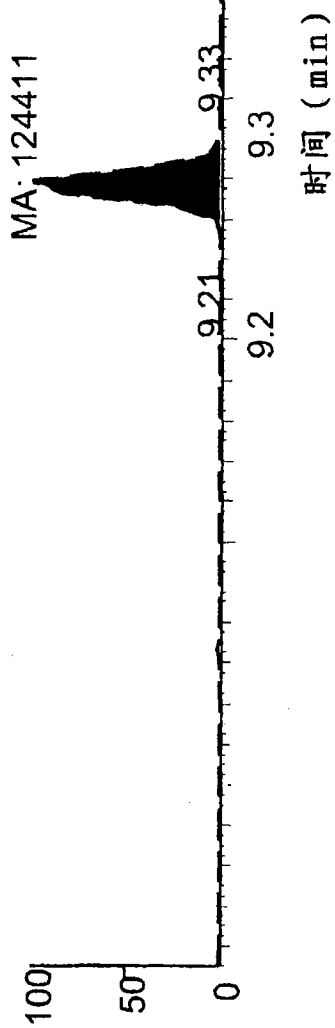


图 34

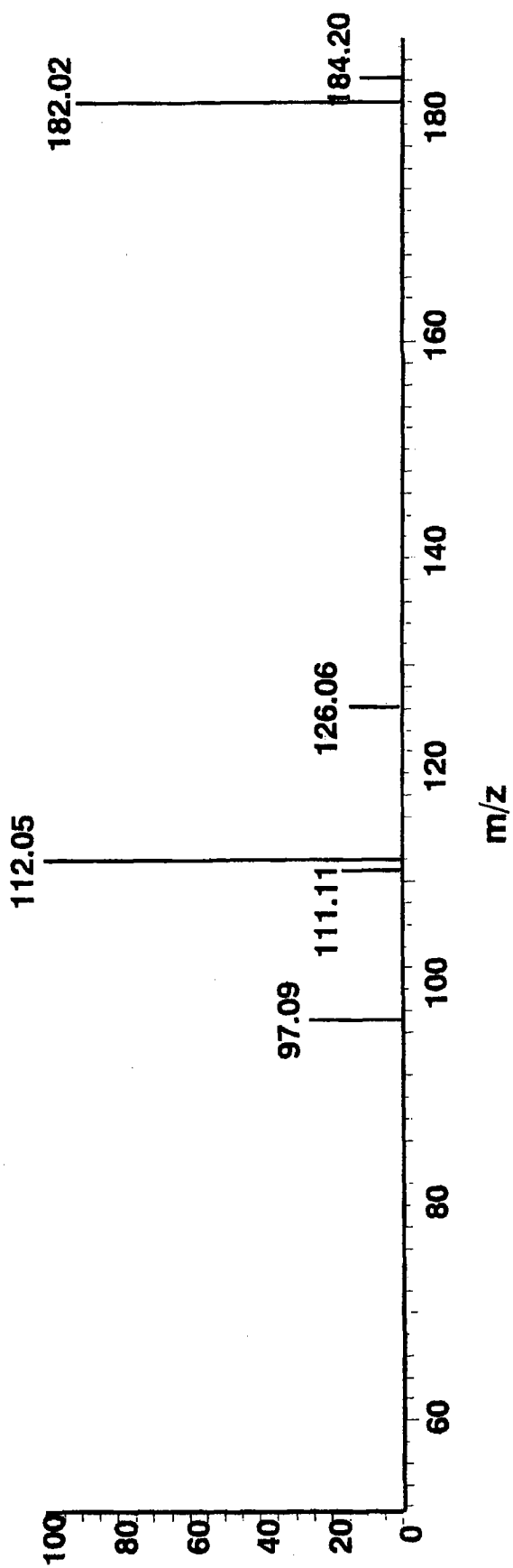


图 35

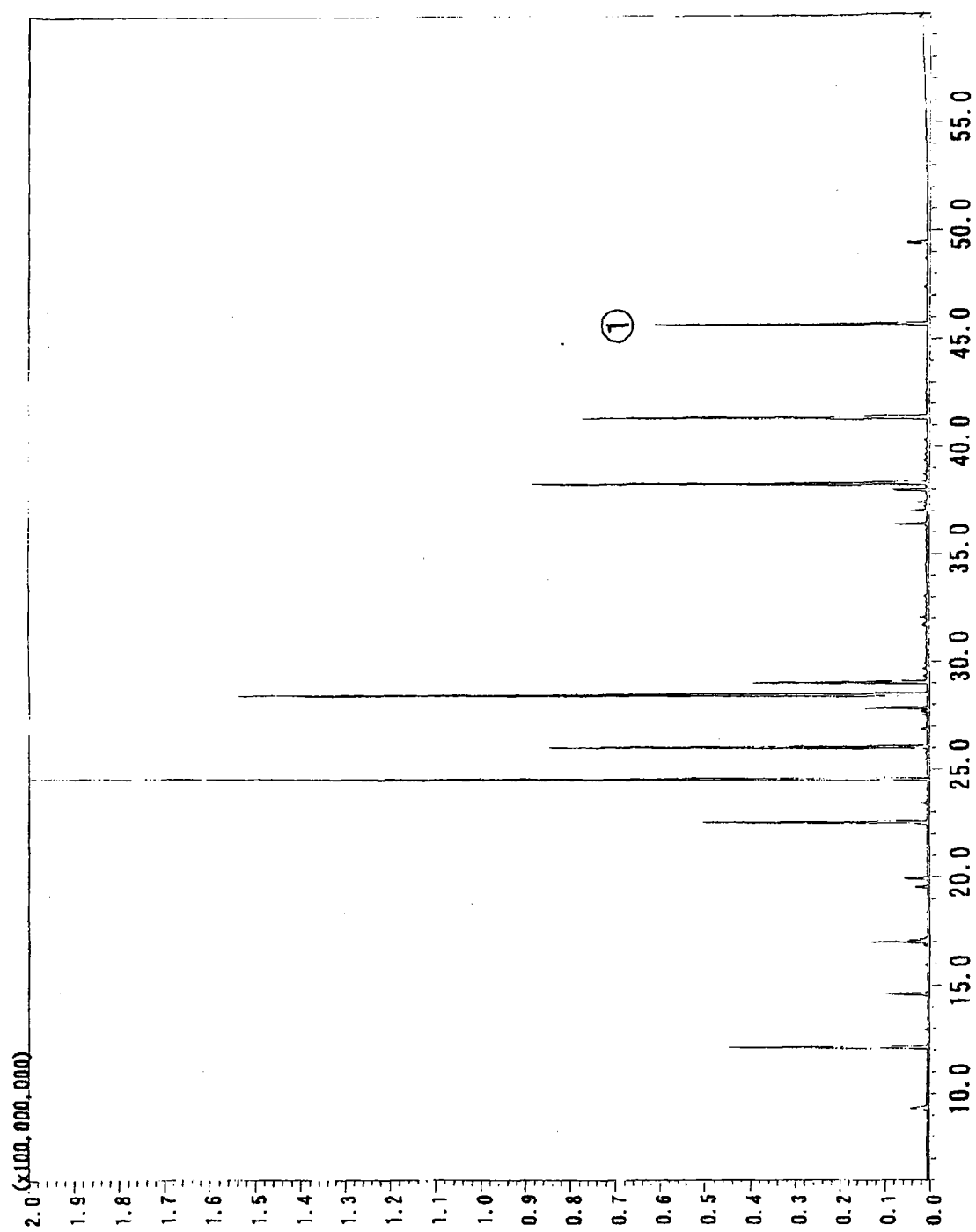


图 36

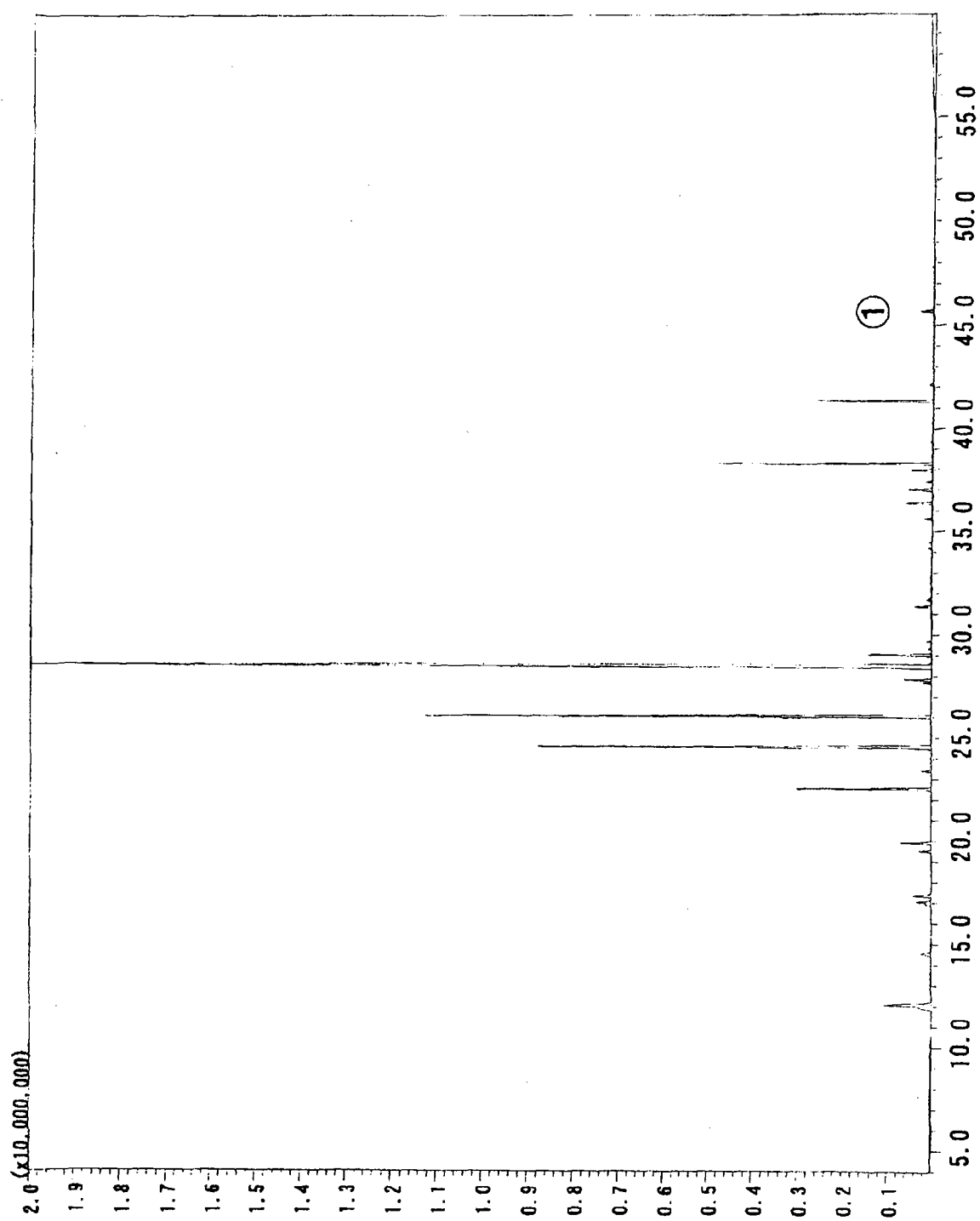


图 37

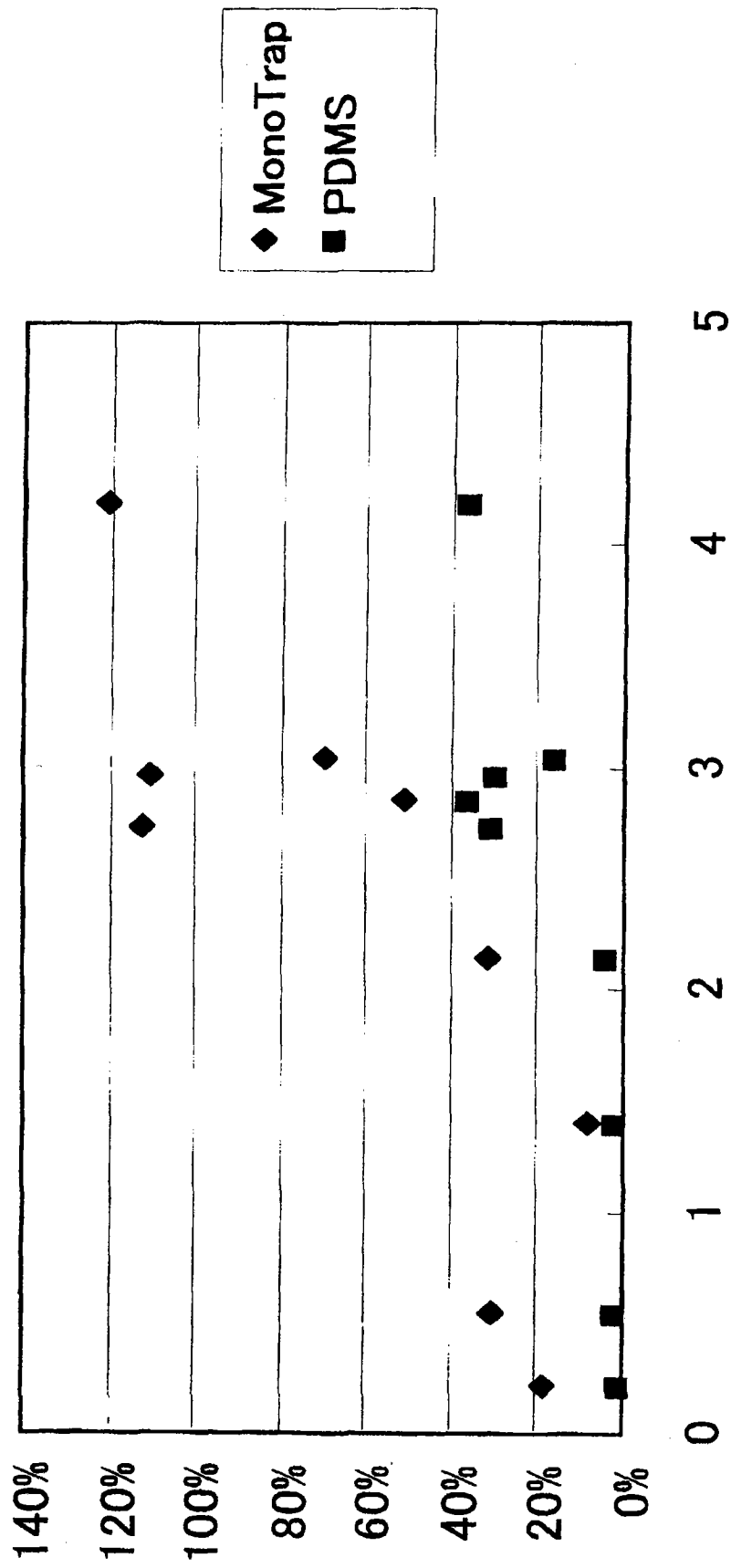


图 38

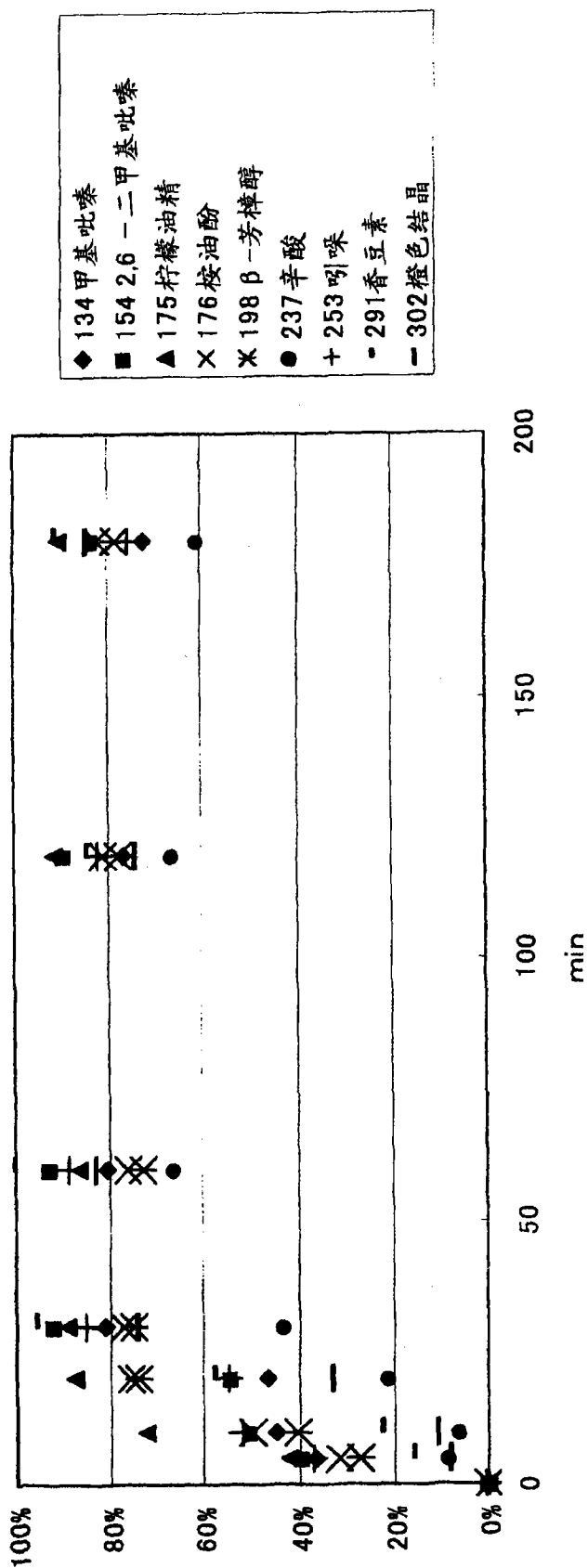


图 39

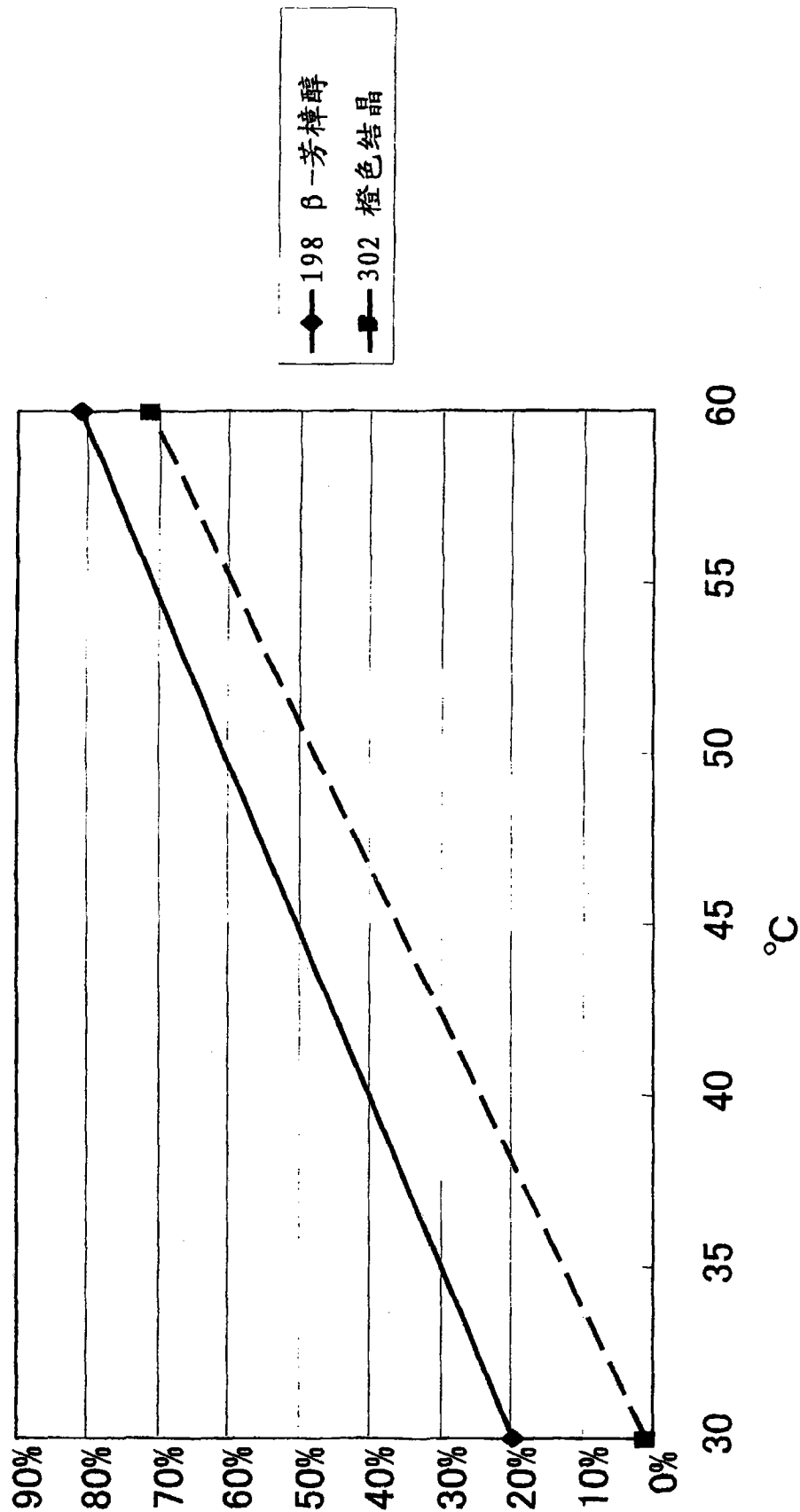


图 40

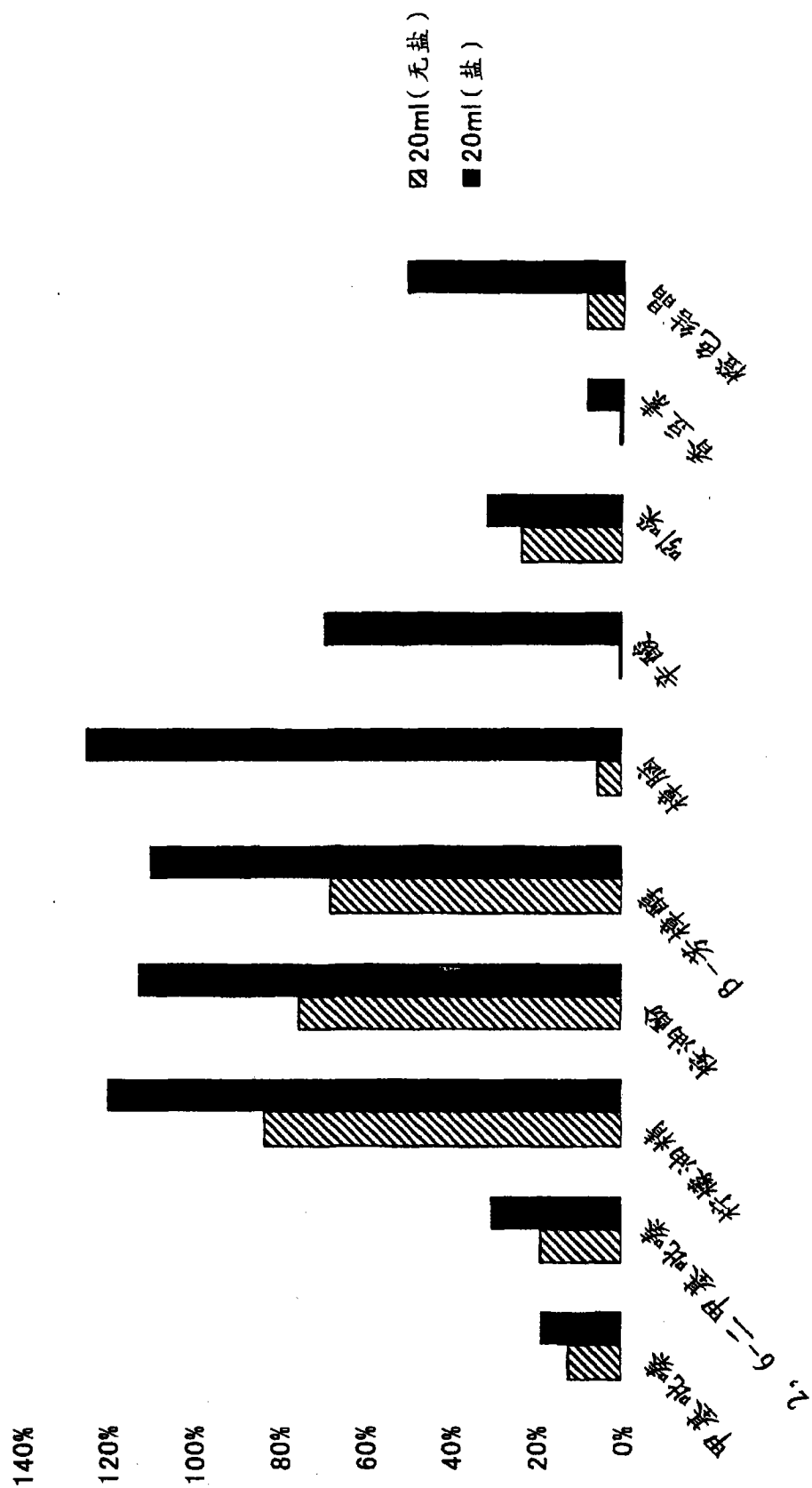


图 41

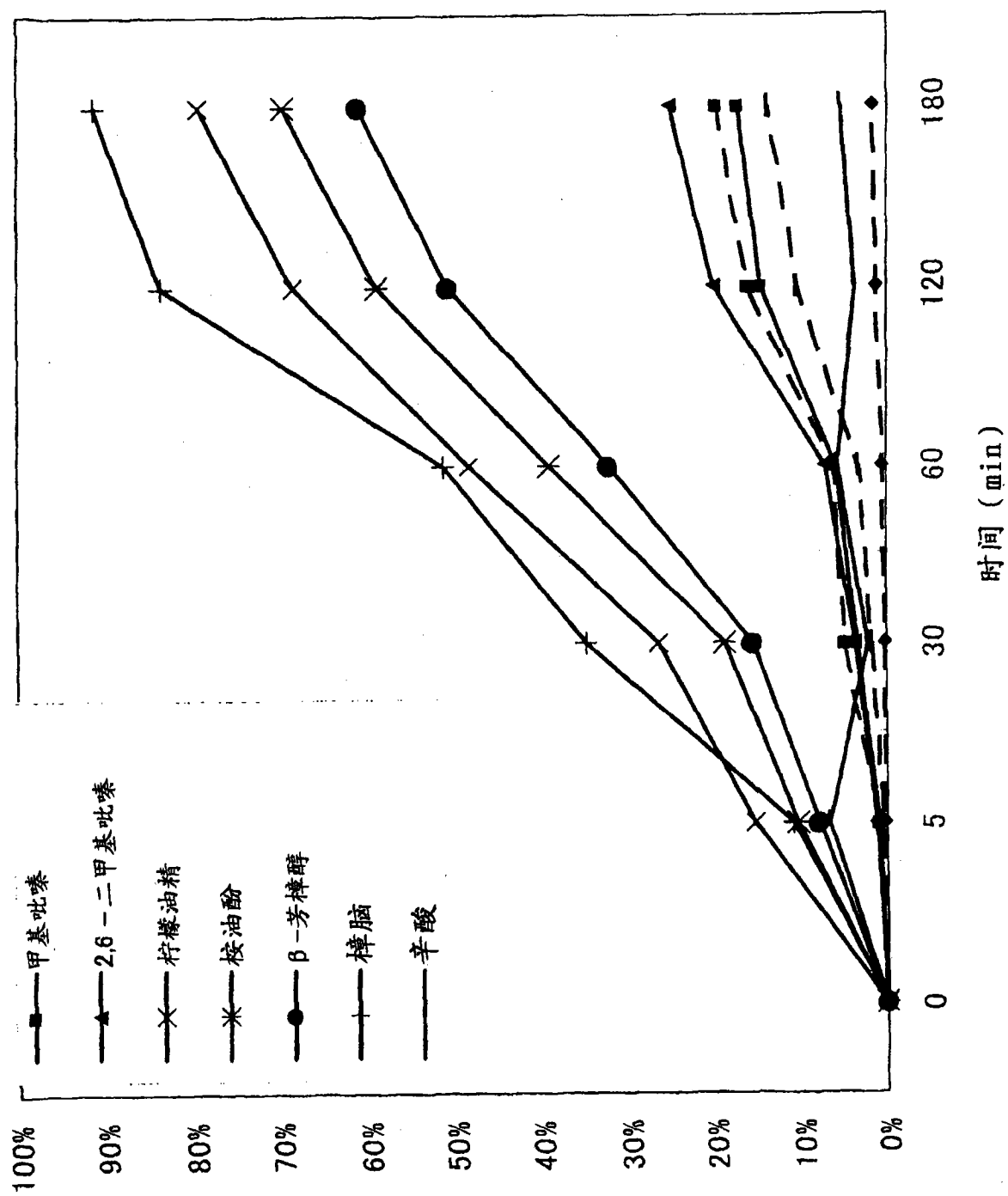


图 42

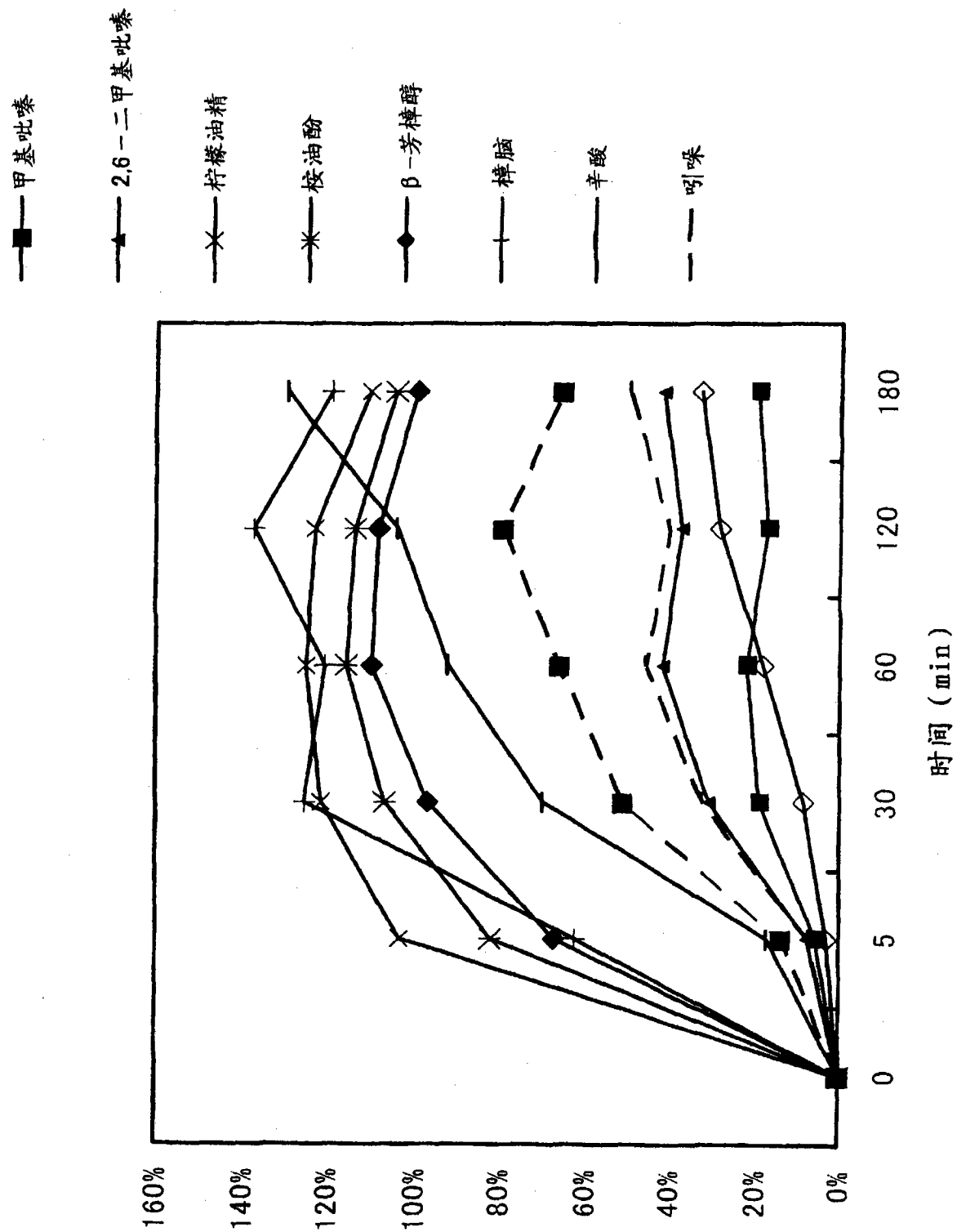


图 43

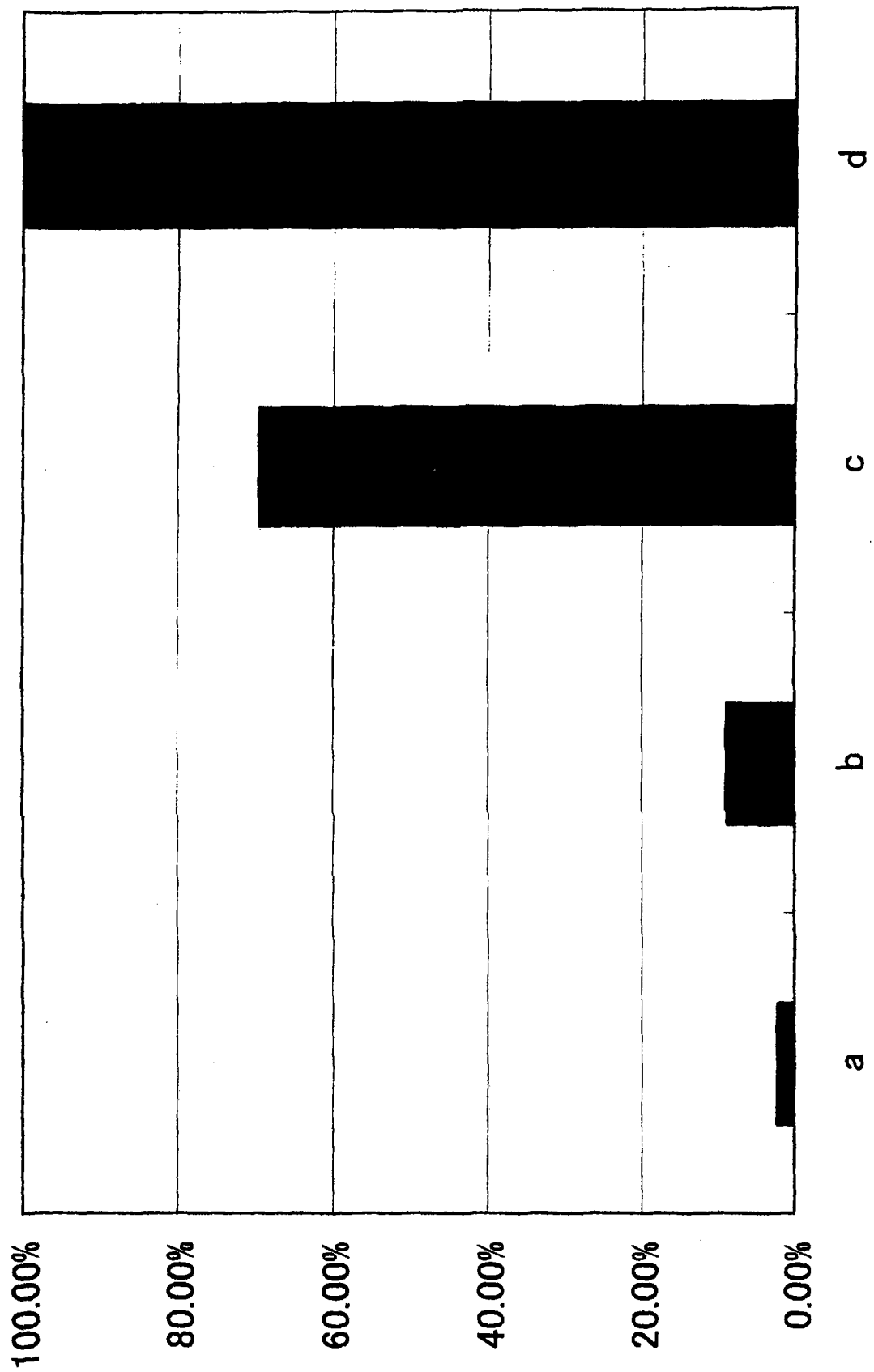


图 44

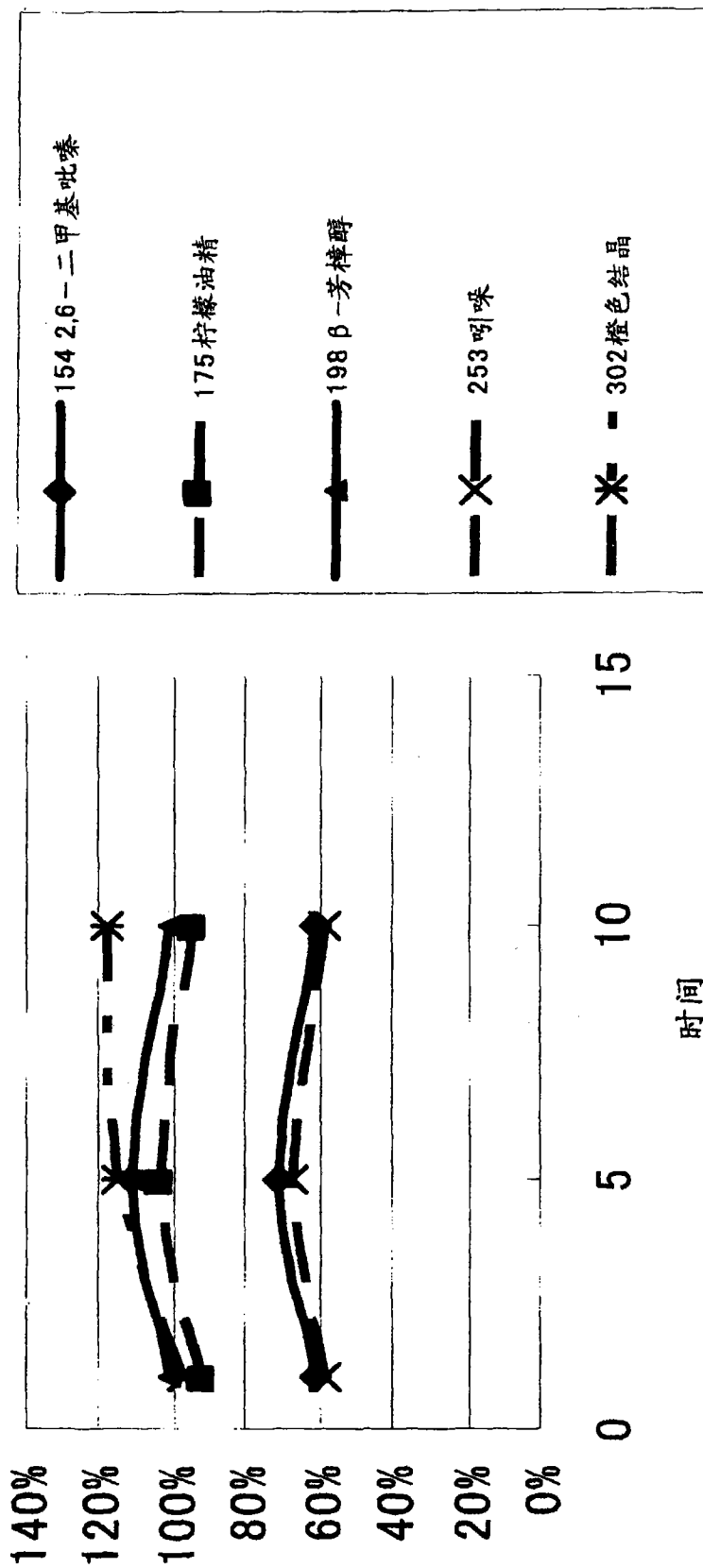


图 45

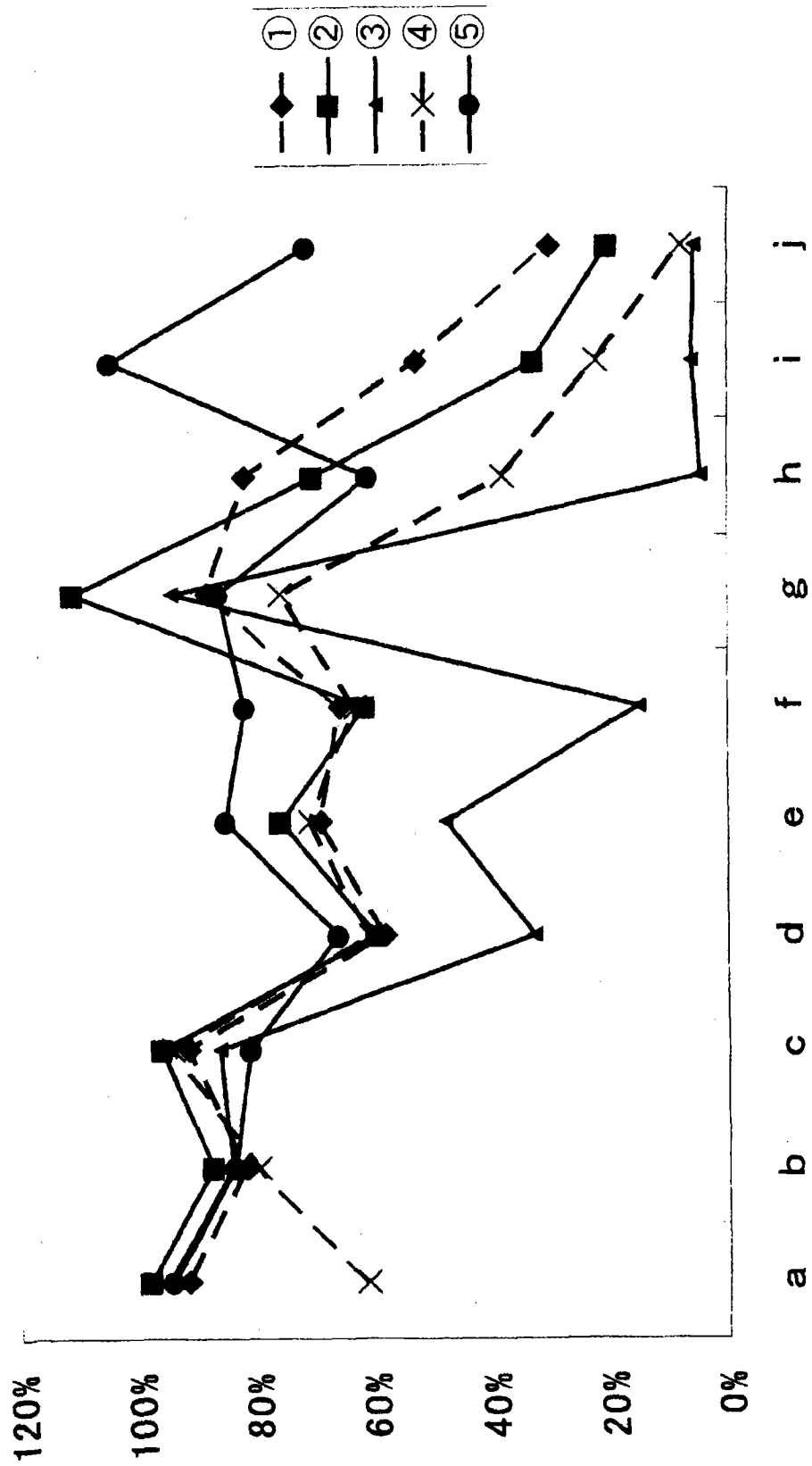


图 46

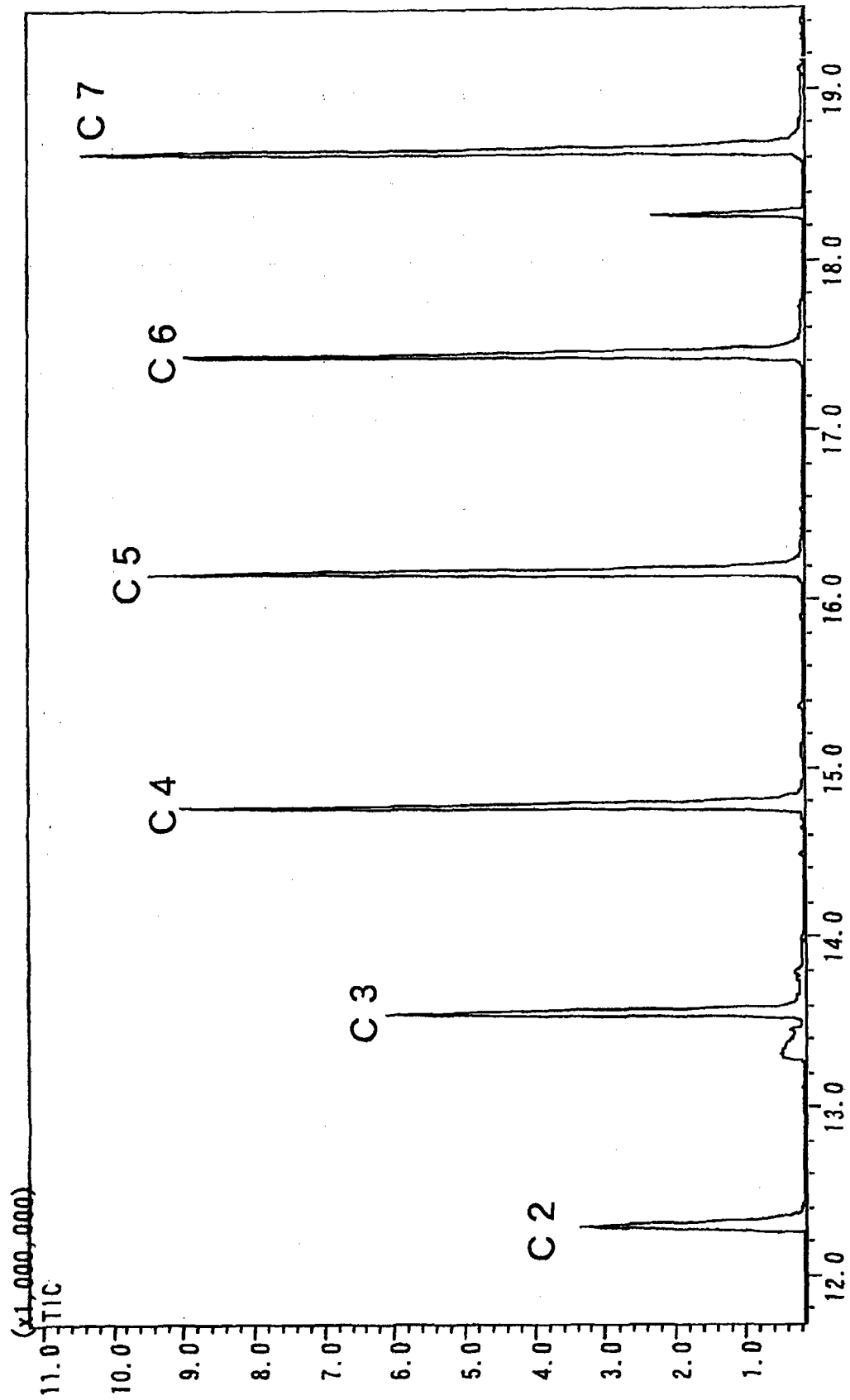


图 47

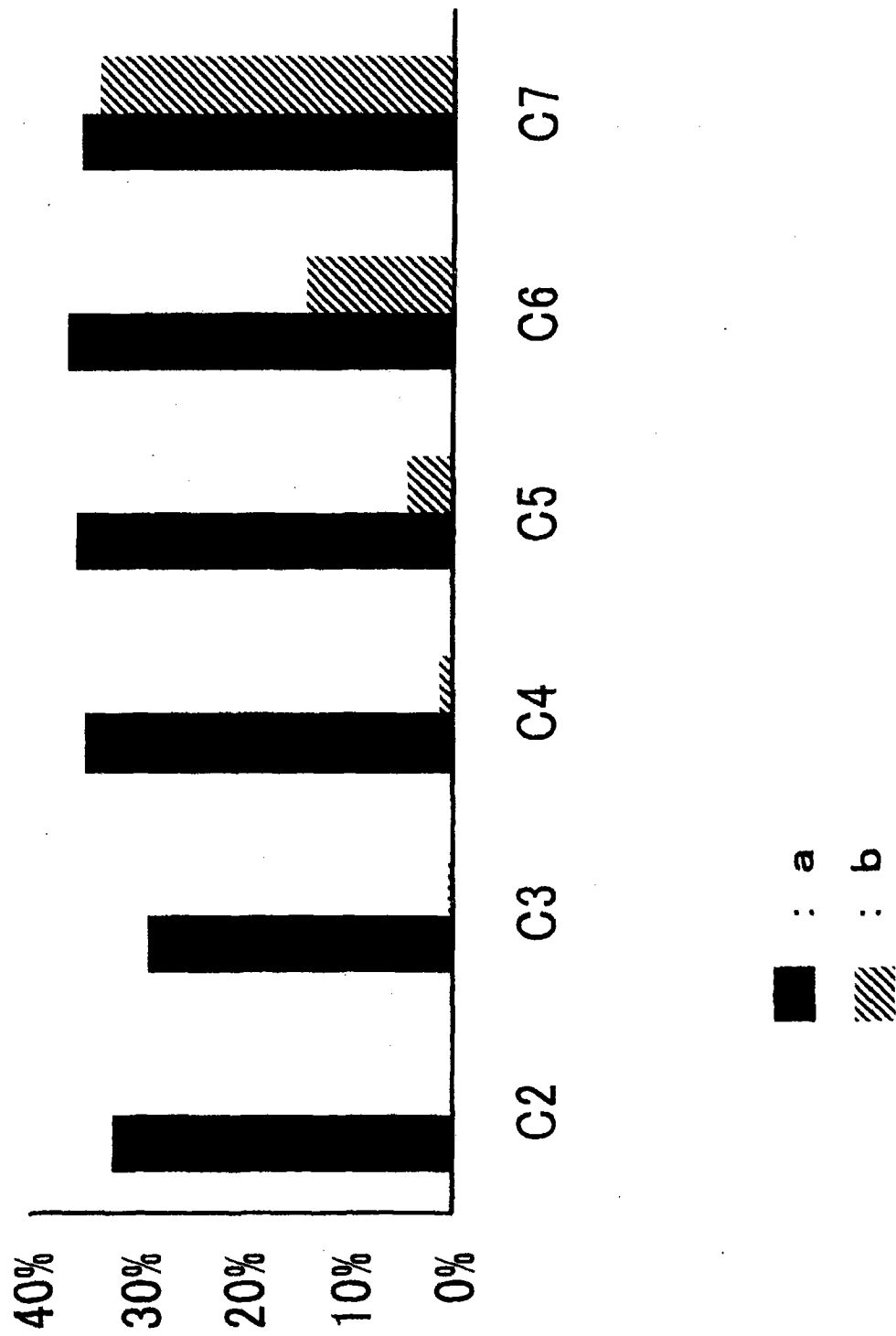


图 48

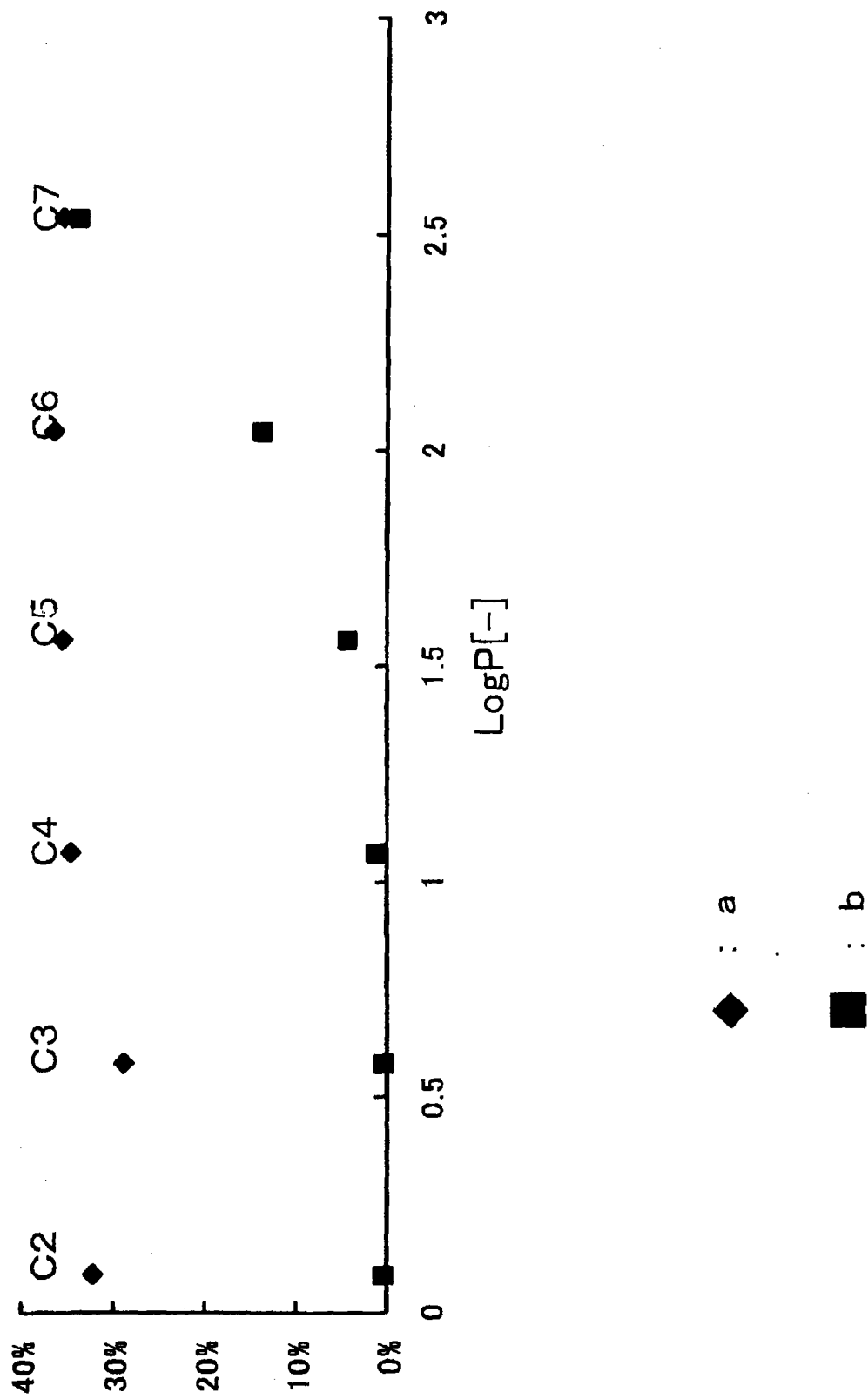


图 49