

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-170209  
(P2004-170209A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 30/20	GO 1 N 30/20	N
GO 1 N 30/26	GO 1 N 30/26	M
// GO 1 N 30/84	GO 1 N 30/84	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-335497 (P2002-335497)	(71) 出願人	000001993 株式会社島津製作所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
(22) 出願日	平成14年11月19日(2002.11.19)	(74) 代理人	100095670 弁理士 小林 良平
		(72) 発明者	宮川 治彦 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内

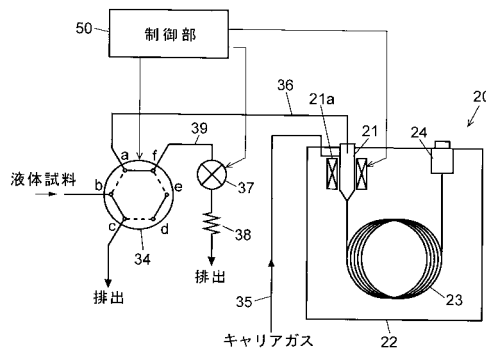
(54) 【発明の名称】 ガスクロマトグラフ用試料導入装置

(57) 【要約】

【課題】 大量の液体試料をトランスファ管を通して試料気化室へ導入する場合に、トランスファ管内に残留する試料がキャリアガスに混入して分析に影響を与えることを防止する。

【解決手段】 気化室 21 へキャリアガスを供給するキャリアガス供給管 35 をトランスファ管 36 とは別に設けるとともに、流路切換バルブ 34 により、トランスファ管 36 に対し液体試料を供給する供給流路と、流路開閉バルブ 37 を介挿した排出管 39 とを択一的に接続する。気化室 21 へ液体試料を注入した後、バルブ 37 を閉じつつバルブ 34 を切り換え、キャリアガス流に乗せて気化試料をカラム 23 へと送り込む。全ての試料がカラム 23 に入った後にバルブ 37 を開き、キャリアガスの一部を気化室 21 からトランスファ管 36 を逆流させて排出管 39 から機外へと排出する。これにより、トランスファ管 36 内に残留していた試料は気化室 21 を経ることなくパーージされる。

【選択図】 図 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ガスクロマトグラフのカラム入口に設けられた試料気化室に液体試料を注入するとともに、該試料気化室内で気化させた試料をカラム内に送り込むための試料導入装置であって、

- a) 前記試料気化室に一端が接続された主流路の他端に対し、液体試料を供給する試料供給流路と排出流路とを択一的に接続するための流路切換手段と、
- b) 前記排出流路に設けられ、該流路を開閉するための流路開閉手段と、
- c) 前記試料気化室に接続されたキャリアガス供給流路と、
- d) 試料気化室に液体試料を注入する際には、前記流路切換手段により試料供給流路と主流路とを接続することで該主流路を通して試料気化室へと液体試料を注入し、一方、主流路に残存する液体試料をパージする際には、前記流路切換手段により排出流路と主流路とを接続するとともに前記流路開閉手段を開放することで、キャリアガスを試料気化室から主流路を逆流させて排出流路へと流すように前記流路切換手段及び流路開閉手段を制御する制御手段と、

を備えることを特徴とするガスクロマトグラフ用試料導入装置。

10

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明はガスクロマトグラフのカラム入口に設けられた試料気化室に液体試料を注入するとともに、該試料気化室内で気化させた試料をカラム内に送り込むための試料導入装置に関する。

20

**【0002】****【従来技術】**

例えば液体クロマトグラフ（以下、LCと略す）により成分分離した溶離液を引き続きガスクロマトグラフ（以下、GCと略す）で分析する場合、LCからの100 $\mu$ L～数mL程度の比較的多量の溶離液をトランスファ管を通してGCの試料気化室に導入し、該試料気化室内で気化させてキャリアガス流に乗せてカラムへ送り込む構成が利用される（例えば、特許文献1参照）。図3は、従来一般に用いられているLC/GC直結の分析システムの全体構成図である。

**【0003】**

LC部10において、送液ポンプ13の動作により溶離液槽11から吸引された溶離液は脱気部12により不純物であるガスが除去され、試料注入部14を介してカラム16に一定流量で流される。試料注入部14では、その溶離液中に所定のタイミングで試料が混入され、カラム16を通過する間に試料に含まれる各種の試料成分は時間的に分離されて溶出する。カラム16はカラムオープン15に収納されており、カラムオープン15により所定の温度に設定される。カラム16から溶出した液体試料は示差屈折計等の検出器17に導入され、液体試料に含まれる各種の試料成分が検出器17で順次検出される。この検出器17を通過した液体試料の一部は抵抗管18で分岐されて外部へ排出され、残りの液体試料がインタフェイス部（試料導入装置）30に送られる。

30

**【0004】**

インタフェイス部30は、6ポートの第1及び第2流路切換バルブ31、34を含む。上述のようにLC部10から送られて来る液体試料は、第1流路切換バルブ31のポートaに供給される。第1流路切換バルブ31のポートbとポートeとの間には所定量の液体試料を保持可能なループ管32が接続されており、また、同バルブ31のポートfは抵抗管33を介して外部の排出口に接続されている。また、同バルブ31のポートcには、LC部10からの液体試料に代えて他の試験注入液をGC部20に導入するために、試験注入液槽41、脱気部42、送液ポンプ43、抵抗管44が設けられている。さらに、同バルブ31のポートdは第2流路切換バルブ34のポートbに接続されている。第2流路切換バルブ34のポートcは排出口に接続され、同バルブ34のポートeはGC部20の試料気化室21に接続されている。また、同バルブ34のポートfにはGC部20で用いられ

40

50

るキャリアガスを供給するためのキャリアガス供給管35が接続され、さらに、同バルブ34のポートaはトランスファ管36を介して試料気化室21に接続されている。

【0005】

GC部20においては、カラムオープン22内にキャピラリカラム23が配設され、そのカラム23の入口に試料気化室21が、出口に水素炎イオン化検出器等の検出器24が設けられている。なお、試料気化室21は、注入された液体試料を内部に保持可能なように、例えば適宜の保持剤を内部に充填した構成を有している。

【0006】

上記構成の分析システムにおいて、LC部10で成分分離された液体試料をGC部20に導入する際の手順は次の通りである。まず、第1流路切換バルブ31は図3中に実線で示すように流路を設定し、LC部10から送られて来る液体試料をループ管32内に所定量だけ保持する。その後、第1流路切換バルブ31を図3中に点線で示すように切り換える。すると、送液ポンプ43により送給される試験注入液がループ管32に図3で左方向から入り、液体試料はこれに押されて第2流路切換バルブ34のポートdに送られる。このとき、第2流路切換バルブ34は図3中に点線で示すように設定される。そのため、液体試料は同バルブ34のポートaから出てトランスファ管36を通り、試料気化室21に注入される。一方、キャリアガス供給管35は同バルブ34のポートf、eを経てトランスファ管36とは別の経路で試料気化室21に流れ込み、カラム23内へと送り込まれる。

10

【0007】

試料気化室21は図示しないヒータにより、液体試料の大部分を占める溶媒（例えばアセトン）の気化温度よりも高く、分析目的である試料成分の気化温度よりは低い温度になるように加熱されている。そのため、試料気化室21に注入された液体試料の溶媒は気化してキャリアガス流に乗ってカラム23へと送り込まれ、試料成分のみが濃縮された液体試料が試料気化室21内に保持される。こうして、試料気化室21内に注入された液体試料中の溶媒を予め除去しておくことにより、目的とする試料成分をGC分析する際に溶媒の影響をなくすることができる。

20

【0008】

上述のようにして所定量の液体試料を試料気化室21に注入した後、第2流路切換バルブ34を図3中に実線で示すように切り換えると同時に、試料気化室21を所定の温度プロファイルに従って加熱する。すると、キャリアガス供給管35とトランスファ管36とが第2流路切換バルブ34を介して接続されるため、キャリアガスがトランスファ管36内を図3で右方向に流れて試料気化室21に入る。試料気化室21内に保持されていた試料成分は温度上昇に伴って気化するから、キャリアガス流に乗ってカラム23内へと送り込まれる。そして、カラム23を通過する際に時間方向に分離されて検出器24へと到達する。

30

【0009】

【特許文献1】

特開平9-274025号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

上記システムにおいては、トランスファ管36を通して試料気化室21に液体試料を注入した後に、トランスファ管36の内壁面に若干の液体試料が残留してしまう。そのため、引き続いてトランスファ管36にキャリアガスを流し、試料気化室21内で気化させた試料成分をカラム23内に導入しようとする際に、トランスファ管36内に残存している液体試料中の溶媒がキャリアガスに混入する。しかも、トランスファ管36の温度は溶媒の気化温度に対して充分には高くないため、溶媒は一気に気化せず、徐々に気化して長い時間に亘ってキャリアガスに混入する。すると、先に試料気化室21内で溶媒を気化させて除去したにも拘わらず、少量の溶媒分子が試料成分分子とともにカラム23に導入されてしまうこととなり、クロマトグラムでベースラインが上昇したり変動したりして、分析感

40

50

度を低下させる一因となる。

【0011】

また、トランスファ管36内に残存している液体試料に試料成分が含まれていると、これが試料気化室21内に保持されている同じ試料成分とは異なるタイミングでキャピラリカラム23から出て検出器24に導入される。そのため、クロマトグラム上では、こうした残存した試料成分による小さなピークが本来の保持時間とは異なる位置に出現し、これが分析精度の低下の一因となる。

【0012】

本発明は上記課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、トランスファ管を通して比較的少量の液体試料を試料気化室に注入する場合に、該トランスファ管内に残存する液体試料から気化した物質の混入による分析感度や分析精度の低下を防止し、高い感度及び精度でGC分析を行うことができるガスクロマトグラフ用試料導入装置を提供することにある。

10

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために成された本発明は、ガスクロマトグラフのカラム入口に設けられた試料気化室に液体試料を注入するとともに、該試料気化室内で気化させた試料をカラム内に送り込むための試料導入装置であって、

a) 前記試料気化室に一端が接続された主流路の他端に対し、液体試料を供給する試料供給流路と排出流路とを択一的に接続するための流路切換手段と、

20

b) 前記排出流路に設けられ、該流路を開閉するための流路開閉手段と、

c) 前記試料気化室に接続されたキャリアガス供給流路と、

d) 試料気化室に液体試料を注入する際には、前記流路切換手段により試料供給流路と主流路とを接続することで該主流路を通して試料気化室へと液体試料を注入し、一方、主流路に残存する液体試料をパージする際には、前記流路切換手段により排出流路と主流路とを接続するとともに前記流路開閉手段を開放することで、キャリアガスを試料気化室から主流路を逆流させて排出流路へと流すように前記流路切換手段及び流路開閉手段を制御する制御手段と、

を備えることを特徴としている。

【0014】

30

【発明の実施の形態、及び効果】

制御手段は、流路切換手段により試料供給流路と主流路とを接続し、該主流路を通して試料気化室に液体試料を注入する。このとき、キャリアガス供給流路を通し、試料気化室を経てカラムに一定流量でキャリアガスを流しておく。例えば試料気化室は付設された加熱手段により、液体試料の溶媒の気化温度よりも高く且つ試料成分の気化温度よりは低い温度に加熱される。従って、試料気化室に注入された液体試料のうち、溶媒は気化してキャリアガス流に乗ってカラムへと送り込まれ、目的とする試料成分は気化せずに試料気化室内に残る。それにより、試料気化室に保持される液体試料は濃縮される。

【0015】

次いで、制御手段は、例えば流路切換手段により排出流路と主流路とを接続し、且つ流路開閉手段を閉鎖する。そして、上記加熱手段により試料気化室を所定温度(試料成分の気化温度以上)に加熱する。これによって、試料気化室内に保持されている試料成分は気化し、キャリアガス流に乗ってカラムに送り込まれる。全ての試料成分がカラムに送り込まれた後に、制御手段は流路開閉手段を開放する。これにより、排出流路内をキャリアガスが流通可能となるから、キャリアガス供給流路を介して試料気化室へと送り込まれたキャリアガスはカラムへと流れるほか、一部は主流路を逆流(先の液体試料の流れ方向とは逆)し、流路切換手段を経て排出流路を通り、機外に排出される。先の試料気化室への液体試料注入時に主流路の内壁面に液体試料が残存していた場合には、上記のように主流路内を逆流するキャリアガス中に揮散し、機外へと運ばれ除去される。

40

【0016】

50

本発明に係るガスクロマトグラフ用試料導入装置によれば、試料気化室に液体試料を注入するための主流路とカラム内に気化試料を送り込むためのキャリアガス供給流路とが別々であるため、試料気化室への液体試料注入時に主流路内に液体試料が付着して残存していたとしても、これが試料気化室を経てカラムへと送り込まれることがない。従って、試料成分を検出する際に上記のような残存成分の影響を受けることがなく、クロマトグラムのベースラインを低く且つ安定に保って高感度の測定が可能である。また、本来の保持時間とは異なる位置に上記残存成分のピークが出現することもなく、分析精度も向上し、正確な定性分析・定量分析が可能となる。また、主流路内に残存している液体試料は、ページによって試料気化室を通ることなく除去されるため、こうした成分が試料気化室を汚染して、次回以降の分析の際に影響を与えることも防止することができる。

10

**【0017】**

なお、本発明に係る試料導入装置は、液体クロマトグラフで成分分離された液体試料をガスクロマトグラフに導入する際に利用することができるほか、各種の前処理、例えば液体試料の濃縮や複数の液体試料の混合・分離処理などを施した後の液体試料を直接的に試料気化室に注入する必要があるようなガスクロマトグラフ全般に利用することができる。

**【0018】****【実施例】**

以下、本発明に係るガスクロマトグラフ用試料導入装置の一実施例について、図面を参照して説明する。図1は、本実施例の試料導入装置を含むガスクロマトグラフの要部の構成図である。この図1に示した部分は、図3において第2流路切換バルブ34以降の構成要素であり、それよりも前（上流側）については図3と同じ構成とすることができる。また、図3との対比関係を明確にするために、図3の構成要素と同一のものについては同一符号を付している。

20

**【0019】**

本実施例の試料導入装置では、第2流路切換バルブ34のポートaには本発明における主流路であるトランスファ管36の一端が接続され、その他端は試料気化室21に接続されている。試料気化室21にはトランスファ管36とは別に、キャリアガス供給管35が直接的に、つまり図3に示すように第2流路切換バルブ34を介してではなく、接続されている。さらに、第2流路切換バルブ34のポートfには機外への排出口に至る排出管39が接続され、該排出管39上には流路開閉バルブ37及び抵抗管38が設けられている。制御部50は、第2流路切換バルブ34、流路開閉バルブ37のほか、試料気化室21に付設されたヒータ21aを制御する。

30

次に、本実施例の試料導入装置の動作について、図2を参照して説明する。

**【0020】****(1) 試料気化室への液体試料の注入（図2(a)参照）**

上述したように、まず、LC部10から送られて来る液体試料をループ管32内に所定量だけ保持させた後、制御部50は、第1流路切換バルブ31を図3中に点線で示すように切り換える。すると、ループ管32に保持されている液体試料は試験注入液に押されて、第2流路切換バルブ34のポートdに送り込まれる。このとき、制御部50は、第2流路切換バルブ34を図2(a)に示すように切り換える。そのため、液体試料は同バルブ34のポートaから出てトランスファ管36を通り、試料気化室21に注入される。これとは別に、試料気化室21にはキャリアガス供給管35からキャリアガスが送り込まれ、その全量がカラム23内へと流れる。

40

**【0021】**

また制御部50は、ヒータ21aを駆動して試料気化室21を、液体試料の溶媒の気化温度よりも高く、且つ分析目的である試料成分の気化温度よりは低い温度に維持する。従って、試料気化室21に注入された液体試料中の溶媒は比較的短時間で気化し、キャリアガス流に乗ってカラム23へと送り込まれる。そして、試料気化室21内には試料成分のみ、又は試料成分が高濃度で濃縮された液体試料が保持される。

**【0022】**

50

(2) キャピラリカラム 23 への気化試料の導入 (図 2 (b) 参照)

所定量の液体試料の全てが試料気化室 21 に注入された後、制御部 50 は、流路開閉バルブ 37 を閉鎖した状態で、第 2 流路切換バルブ 34 を図 2 (b) に示すように切り換える。これにより、液体試料 (実際には試験注入液) は第 2 流路切換バルブ 34 のポート b、c を経て排出される。また、トランスファ管 36 はバルブ 34 のポート a、f を経て排出管 39 に接続されるが、流路開閉バルブ 37 が閉じているため、トランスファ管 36 及び排出管 39 には何も流れない。

【0023】

また、制御部 50 はヒータ 21 a により、試料気化室 21 を所定の温度プロファイルに従って加熱する。これにより、試料気化室 21 内に保持されていた試料成分は温度上昇に伴って気化し、キャリアガス供給管 35 から供給されるキャリアガス流に乗ってカラム 23 内へ送り込まれる。なお、トランスファ管 36 への液体試料の供給は止まっているが、トランスファ管 36 の内壁面には試料成分を含んだ液体試料や試験注入液 (多くの場合は溶媒と同一) が付着して残留している。但し、このときにはトランスファ管 36 内では殆どガスの移動が生じないため、上記のような残存成分が液体又は気体のいずれとしても、試料気化室 21 へと入り込むことはない。

10

【0024】

(3) トランスファ管 36 内の残存成分のパーズ (図 2 (c) 参照)

試料気化室 21 に注入された試料成分が全てカラム 23 に導入された後の適宜の時点において、制御部 50 は流路開閉バルブ 37 を開放する。すると、試料気化室 21 の内部は、トランスファ管 36、第 2 流路切換バルブ 34 のポート a、f 間の流路、排出管 39 を経て機外 (又は図示しない排液槽など) と連通し、連続的にキャリアガスが送り込まれる試料気化室 21 内のほうが機外よりもガス圧が高いため、図 2 (c) に描くように、キャリアガスの一部が試料気化室 21 からトランスファ管 36 内を左方向に向かって流れ、排出管 39 を通って機外へと排出される。

20

【0025】

通常、トランスファ管 36 の温度は溶媒の気化温度より低いため、溶媒や試料成分の揮発速度はかなり遅いが、或る程度長い時間、トランスファ管 36 にキャリアガスを流し続けることにより、トランスファ管 36 内に残存している溶媒や試料成分などを徐々に揮発させて、キャリアガス流に乗せて機外へと運び去ることができる。もちろん、必要に応じて、トランスファ管 36 を加熱する手段を設け、パーズ時にトランスファ管 36 を加熱してもよい。

30

【0026】

なお、抵抗管 38 は、このときのトランスファ管 36 を通るキャリアガスの流量を適宜に調節する機能を有している。気化試料が未だカラム 23 を通過している途中で上記のようなパーズを行う場合、通常、カラム 23 に流れるキャリアガスの速度を一定に維持する必要があることから、抵抗管 38 による流路抵抗を非常に大きくして、トランスファ管 36 に流れるキャリアガスの分岐流量をカラム流量に比べて無視できる程度に小さくするか、或いは、トランスファ管 36 に分岐するキャリアガスの流量を見込んで、キャリアガス供給管 35 から試料気化室 21 へと供給するキャリアガスの流量自体を増加させるとよい。

40

【0027】

以上のようにして本実施例の試料導入装置では、キャリアガス供給管 35 をトランスファ管 36 とは独立に試料気化室 21 に接続しているため、カラム 23 への気化試料導入時にキャリアガスはトランスファ管 36 を通らない。また、このときに、トランスファ管 36 内ではガスの移動が殆ど生じない。そのため、トランスファ管 36 内に液体試料が残留している場合でも、その成分がキャリアガスに混入してカラム 23 に送り込まれることがなく、こうした不所望の成分の影響を受けず、高い感度や精度で分析を行うことができる。また、試料気化室 21 内で気化した試料成分がトランスファ管 36 内に逆流することもないので、トランスファ管 36 内を上記残留物質の付着以上に汚染してしまうこともない。さらに、トランスファ管 36 内の残留物質をパーズする際に、そうした残留物質を含むキ

50

キャリアガスは試料気化室 2 1 を通過しないので、残留物質が試料気化室 2 1 を汚染することもない。

【 0 0 2 8 】

なお、上記実施例は本発明の一例にすぎず、本発明の趣旨の範囲で、適宜変更や修正を行えることは明らかである。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の一実施例である試料導入装置を含むガスクロマトグラフの要部の構成図

。

【 図 2 】 本実施例の試料導入装置の動作状態を説明する概略図。

【 図 3 】 従来一般に用いられている LC / GC 直結の分析システムの全体構成図。

10

【 符号の説明 】

1 0 ... LC 部

2 0 ... GC 部

2 1 ... 試料気化室

2 1 a ... ヒータ

2 2 ... カラムオープン

2 3 ... キャピラリカラム

2 4 ... 検出器

3 0 ... インタフェイス部

3 1 ... 第 1 流路切換バルブ

3 2 ... ループ管

3 4 ... 第 2 流路切換バルブ

3 5 ... キャリアガス供給管

3 6 ... トランスファ管

3 7 ... 流路開閉バルブ

3 8 ... 抵抗管

3 9 ... 排出管

5 0 ... 制御部

20

