



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109916700 A

(43)申请公布日 2019.06.21

(21)申请号 201910232288.8

(22)申请日 2019.03.26

(71)申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

(72)发明人 杜一平 李龙 陈万超 朱莹

李超逸 张飞宇 杨吴烨 熊岑

(74)专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

31002

代理人 邓琪

(51) Int. Cl.

G01N 1/40(2006.01)

G01N 21/64(2006.01)

G01N 21/65(2006.01)

G01N 21/47(2006.01)

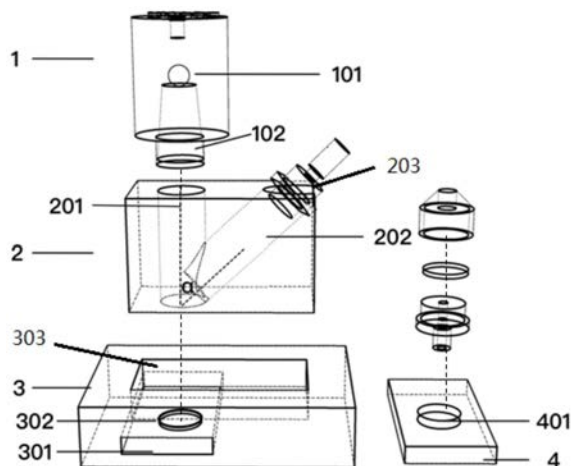
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种小型固相萃取和固相光谱检测集合装置

(57)摘要

一种小型固相萃取和光谱检测集合装置,所述集合装置包括:样品处理部分和光谱采集部分,所述样品处理部分包括样品注入装置和位于其下方的固相萃取装置,所述样品注入装置上部有进样口,下部与所述固相萃取装置密封连接;所述光谱采集部分包括顺次相连的光源模块、光路模块和载样平台,所述载样平台还包括样品载片槽,该载片槽中插接配合一样品载片,所述载片槽底部设有反光片;所述底座设有固定支架、卡槽,所述光谱采集部分底部与所述卡槽连接,所述样品处理部分与所述固定支架连接。本发明的集合装置,具备体积小、结构紧凑、便于操作、检测灵敏度高等优点。



1. 一种小型固相萃取和光谱检测集合装置,其特征在于,所述集合装置包括:

-样品处理部分,包括样品注入装置和位于其下方的固相萃取装置,所述样品注入装置上部有进样口,下部与所述固相萃取装置密封连接;

-光谱采集部分,包括顺次相连的光源模块(1)、光路模块(2)和载样平台(3),所述光源模块(1)中设有光源(101),底部安装准直透镜(102),所述光路模块(2)中设有光源光路(201)和检测光路(202),两者之间形成可调节角度的夹角(α),光源光路(201)与准直透镜(102)之间密封连接,所述载样平台(3)上开有与光路模块(1)底部结构相配合以容置该底部结构的凹槽(303),所述载样平台(3)还包括样品载片槽(301),该载片槽(301)中插接配合一样品载片(4),所述载片槽(301)底部设有反光片(302),该反光片(302)与样品载片(4)中所设样品槽(401)及光路模块(1)中的光路相互对中。

2. 根据权利要求1所述的小型固相萃取和光谱检测集合装置,其特征在于,所述样品注入装置为注射器或漏斗,所述固相萃取装置为膜型固相萃取装置或柱型固相萃取装置。

3. 根据权利要求2所述的一种小型固相萃取和固相光谱检测的集合装置,其特征在于,所述膜型固相萃取装置包括过滤滤头(5)和滤膜。

4. 根据权利要求3所述的一种小型固相萃取和固相光谱检测的集合装置,其特征在于,所述过滤滤头(5)为中空结构,由上下两部分构成,所述滤膜置于该上下两部分之间,过滤滤头(5)上部具有环形密封圈,下部具有平面筛网,且该上下两部分螺接密封。

5. 根据权利要求3或4所述的一种小型固相萃取和固相光谱检测的集合装置,其特征在于,所述过滤滤头(5)的尺寸范围为5-50mm;所述注射器的容量范围为5-100mL;滤膜孔径为0.1-0.45 μm ,所述滤膜材料选自以下材料中的任一种:尼龙、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、混合纤维素、醋酸纤维素、玻璃纤维材料。

6. 根据权利要求1所述的一种小型固相萃取和固相光谱检测的集合装置,其特征在于,所述光路模块(2)中的检测光路(202)的入射端密封连接有准直透镜(203)。

7. 根据权利要求1所述的一种小型固相萃取和固相光谱检测的集合装置,其特征在于,所述夹角(α)角度范围介于0度和90度之间。

8. 根据权利要求1所述的一种小型固相萃取和固相光谱检测的集合装置,其特征在于,所述光源(101)选自以下光源的任一种:紫外或可见的LED灯、钨灯、氙灯、氙灯或二极管。

9. 根据权利要求1所述的一种小型固相萃取和固相光谱检测的集合装置,其特征在于,所述样品载片(4)为集成2~10个样品槽的整体样品载片。

10. 根据权利要求1所述的一种小型固相萃取和固相光谱检测的集合装置,其特征在于,所述样品台部分(3)和样品载片(4)的加工材料选自以下材料的任一种:亚克力板、聚四氟乙烯板、聚乙烯、尼龙、聚苯乙烯、聚醚醚酮、聚碳酸酯、或金属材料;所述样品槽(401)直径范围为5-50mm,深度为1-5mm;所述反光片(302)的厚度为0.1-1.5mm,为由铝箔、锡、银、铜、铝或镁制成的薄片,或选用反射率95%以上的片状材料制成,所述片状材料包含金属氧化物、硫酸钡粉末压制的片状材料,或表面镀有铝箔、锡、银、铜、铝、镁粉的塑料片。

一种小型固相萃取和固相光谱检测集合装置

技术领域

[0001] 本发明涉及分析化学中样品处理和光谱分析技术领域,具体地说,是一种用于小型固相萃取和固相光谱检测集合装置。

背景技术

[0002] 分子光谱技术操作简单、快速、仪器小巧、成本低,是理想的快检技术,但传统的分子光谱技术在检测的灵敏度方面还有一定的局限性。为此,可以利用固相萃取和固相光谱检测技术提高检测的灵敏度和选择性。固相萃取技术将被测物富集于特定的介质中,去除大量的溶剂及干扰成分,是改善灵敏度和选择性的有效方法。

[0003] 固相光谱是指从固体样品上采集的光谱,如漫反射光谱(紫外,可见,近红外)、衰减全反射(ATR)红外光谱,以及固相荧光光谱等。传统的固相萃取技术,包括固相萃取设备,包括滤杯、滤芯、滤瓶、真空泵等;固相萃取材料,包括膜材料、萃取柱等固体吸附材料等,利用固体吸附材料去吸附样品里面的待测物,对待测物进行浓缩纯化,传统的固相萃取技术对固相萃取设备要求高、部件要求多、操作步骤多。传统的光谱检测主要是在液体样品体系中进行的,需将样品从固体吸附材料上洗脱下来在溶液状态下进行检测。目前结合固相萃取的光谱检测技术还是在固相萃取后,将样品从固体吸附材料上洗脱下来,在溶液状态下进行检测的,操作步骤依然较多,需要使用比色皿在内多种部件,灵敏度也不高。另外,传统的光谱检测利用常规的台式光谱仪进行分析,占据空间较大,不易移动和操作。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种小型固相萃取和固相光谱检测的集合装置以克服现有固相萃取和固相光谱检测便捷性不足和灵敏度不够的问题。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供了一种小型固相萃取和光谱检测集合装置,包括:

[0006] -样品处理部分,包括样品注入装置和位于其下方的固相萃取装置,所述样品注入装置上部有进样口,下部与所述固相萃取装置密封连接;

[0007] -光谱采集部分,包括顺次相连的光源模块、光路模块和载样平台,所述光源模块中设有光源,底部安装准直透镜,所述光路模块中设有光源光路和检测光路,两者之间形成可调节角度的夹角,光源光路与准直透镜之间密封连接,所述载样平台上开有与光路模块底部结构相配合以容置该底部结构的凹槽,所述载样平台还包括样品载片槽,该载片槽中插接配合一样品载片,所述载片槽底部设有反光片,该反光片与样品载片中所设样品槽及光路模块中的光路相互对中。

[0008] 优选地,所述样品注入装置为注射器或漏斗,所述固相萃取装置为膜型固相萃取装置或柱型固相萃取装置。

[0009] 优选地,所述膜型固相萃取装置包括过滤滤头和滤膜。

[0010] 优选地,所述过滤滤头为中空结构,由上下两部分构成,所述滤膜置于该上下两部分之间,过滤滤头上部具有环形密封圈,下部具有平面筛网,且该上下两部分螺接密封。

[0011] 优选地,所述过滤滤头的尺寸范围为5-50mm;所述注射器的容量范围为5-100mL;滤膜孔径为0.1-0.45 μ m,所述滤膜材料选自以下材料中的任一种:尼龙、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、混合纤维素、醋酸纤维素、玻璃纤维材料。

[0012] 优选地,所述光路模块中的检测光路的入射端密封连接有准直透镜。

[0013] 优选地,所述夹角角度范围介于0度和90度之间。

[0014] 优选地,所述光源选自以下光源的任一种:紫外或可见的LED灯、钨灯、氙灯、氙灯或二极管。

[0015] 优选地,所述样品载片为集成2~10个样品槽的整体样品载片。

[0016] 优选地,所述样品台部分和样品载片的加工材料选自以下材料的任一种:亚克力板、聚四氟乙烯板、聚乙烯、尼龙、聚苯乙烯、聚醚醚酮、聚碳酸酯、或金属材料。

[0017] 优选地,所述样品槽直径范围为5-50mm,深度为1-5mm。

[0018] 优选地,所述反光片的厚度为0.1-1.5mm,为由铝箔、锡、银、铜、铝或镁制成的薄片,或选用反射率95%以上的片状材料制成,所述片状材料包含金属氧化物、硫酸钡粉末压制的片状材料,或表面镀有铝箔、锡、银、铜、铝、镁粉的塑料片。

[0019] 本发明样品处理模块采用注射器完成固相萃取,操作简单,无需额外动力。光谱采集部分采用由光路模块上端与光源模块下端的载样平台之间对接形成密封暗室,无需其他器件,光谱检测不受环境光的影响,直接提供良好稳定的检测条件。与传统的固相萃取和光谱检测相比:该方法无需传统的固相萃取仪器,仅靠注射器和滤头就能完成固相萃取操作。从设备上极大地降低了要求和操作步骤,降低了使用的条件。从光谱检测方面,无需比色皿、无需将样品从固体吸附材料上洗脱下来在溶液状态下进行检测。利用LED灯这类小型灯作为光源、与微型光谱仪结合,减少实验操作步骤、提高检测的灵敏度,同时大大地减小了仪器的体积和成本。并且便携、易针对不同的检测体系和要求做二次开发,在使用方面有很大的灵活性。

附图说明

[0020] 图1为根据本发明的集合装置中样品处理部分分解示意图;

[0021] 图2为根据本发明的集合装置中光谱采集部分分解示意图。

[0022] 图中的标号分别为:

[0023] 1-光源模块; 2-光路模块;

[0024] 3-载样平台; 4-样品载片;

[0025] 101-光源; 102-准直透镜;

[0026] 201-光源光路; 202-检测光路;

[0027] 203-准直透镜; 301-样品载片槽;

[0028] 302-反光片; 303-凹槽;

[0029] 401-样品槽; 5-注射器滤头;

[0030] 6-注射器; 7-滤膜。

具体实施方式

[0031] 以下具体介绍本发明一种小型固相萃取和固相光谱检测的集合装置的具体实施

方式。需要指出的是,本发明的实施不限于以下要介绍的实施方式。

[0032] 参见图1、2,一种小型固相萃取和固相光谱检测的集合装置,该集合装置由样品处理与光谱采集两个部分组成,样品处理部分和光谱采集部分通过底座集合,底座设有固定支架、卡槽,光谱采集部分底部与卡槽连接,样品处理部分通过底座上的固定支架固定(由于为常规固定装置,所以此处图未示)。

[0033] 本实施例中样品处理部分由过滤滤头5、注射器6、滤膜7构成。过滤滤头5选用可拆卸过滤器滤头,直径范围为5-13mm。过滤滤头5的上端内侧具有环形密封橡胶圈,中间部分为圆柱形通道供样品溶液流动,下端中间具有平面筛网,下端平台布满微孔,可以使溶液流过,滤膜7放置在下端平台上。过滤滤头5下端平台具有外螺纹,对应该滤头上端内侧的螺纹,该滤头的上下两部分通过内外侧对应的螺纹进行旋紧,滤头上端的内侧具有橡胶圈,与滤头螺纹旋紧后,橡胶圈将压牢在滤膜周边进行固定密封,该橡胶圈还可以支撑滤膜7,使滤膜7保持平整不易变形。注射器6前端是锥形斜面,注射器针头内侧也是同尺寸的锥形斜面,两个斜面尺寸相吻合的,直接插紧连接即可密封。过滤滤头5的上端和注射器针头的内侧同尺寸,可以连接到注射器6上。注射器6用于吸入样品溶液,随后推出溶液,使被测物质吸附在滤膜7上。利用过滤滤头5上端孔通道,可连接注射器6向其注入待测样品,样品经膜固相萃取后留在滤膜7上,溶液经由过滤滤头5下孔流出,样品处理步骤完成。过滤滤头5的尺寸范围为5-50mm;注射器容量范围为5-100mL。

[0034] 注射器6与过滤滤头5连接注入样品,可选用常规注射器,也可使用固相萃取柱将样品净化后的洗脱液进行固相萃取,固相萃取结束后需利用注射器、洗耳球向其中推入空气,确保无溶液残留在滤膜7上,之后便可将滤膜7取出,放置在样品载片4的样品槽401内上,以待采集光谱。

[0035] 本实施例中光谱采集部分包括顺次相连的光源模块1、光路模块2和载样平台3,光源模块1中设有光源101和准直透镜102,光源101通过支架固定,底部安装准直透镜102,光路模块2中设有光源光路201、检测光路202和准直透镜203,光源光路201、检测光路202之间形成的夹角(α)为45度,当然也可选取90度以内任何角度,准直透镜102与光路模块2尺寸相匹配,通过外侧螺纹与光源光路201的内螺纹密封连接,确保无漏光现象,准直透镜102亦可使光能平行照射到样品载片4上的样品;检测光路202的入射端与准直透镜203密封连接,准直透镜203可以使反射光平行进入光谱仪中。光源模块1的上方为光源101,其与中部的电源光路201相连,其侧面通过检测光路202同光纤与光谱仪相连接,下端为载样平台3。载样平台3上开有与光路模块1底部结构相配合以容置该底部结构的凹槽303,载样平台3还包括样品载片槽301,该载片槽301中插接配合样品载片4,载片槽301底部设有反光片302,该反光片302与样品载片4中所设样品槽401及光路模块1中的光路相互对中,形成直线。光源101发出入射光,经过准直透镜102、光路201到达样品,与样品中被测组分相互作用后反射经202之后到准直透镜203后,经与准直透镜203相连的光纤进入光谱仪,即完成整个固相光谱采集过程光路的配置。入射光与反射光呈一定的角度,载样平台3用于放置被测样品,光路模块2可以插进载样平台3中的长方形凹槽303中,光路模块2的外尺寸与载样平台3中的长方形凹槽303尺寸是相吻合的,连接时直接插进凹槽303即可,无需额外固定,拆卸方便。利用光路模块2、样品台模块3两部分将样品载片4密封在样品载片槽301中,形成密闭暗室,这部分材料可以采用黑色亚克力等材料制作,隔绝环境光。载样平台3上有样品载片槽301,其大

小应与样品载片4尺寸相匹配。在样品载片槽301正中位置,有圆形凹槽,其中放有反射率95%以上的反光片302。反光片必须能够对光具有高反射率,可选材料包括玻璃材质的反光镜,铝,银,铂,锡等金属反光片,或具有反光金属镀层的片状材料。

[0036] 反光片302可选用厚度为0.1-1.5mm厚度的铝箔、锡、银、铜、铝、镁片薄片,或选用高反射率的片状材料,所述材料包含金属氧化物、硫酸钡粉末压制的片状材料,或表面镀有铝箔、锡、银、铜、铝、镁粉的塑料片,用以提高对光的反射率。

[0037] 在采集光谱时,光谱仪采集到的只能是由光源101发射到样品、并与样品作用后的光,它为样品检测提供了稳定的检测环境,避免了环境光对检测结果的影响。样品处理部分完成固相萃取操作后,将富集有样品的滤膜7从过滤滤头5中取出,放置到样品载片4的样品槽401上,随后将样品载片4插入光谱采集部分下端的载样平台3内,供光谱仪采集部分测定样品的固相光谱。

[0038] 光源101,根据实际样品的特性不同,可对其进行紫外-可见漫反射光谱采集、固相荧光光谱采集。当用于荧光光谱检测时,选用适合于检测体系激发波长的LED作为光源;当用于检测漫反射光谱时,选用常规的紫外或可见灯作为光源,也可选用适合于检测体系波长范围的紫外或可见的LED灯作为光源。滤膜7可选用尼龙、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、混合纤维素、醋酸纤维素或玻璃纤维材料的滤膜,孔径:0.1-0.45 μm 。样品载片4,可选用无荧光、无明显紫外吸收的材料,如聚乙烯、聚氯乙烯等,或玻璃材质,其中样品槽401直径应与膜尺寸相匹配,深度0.5-1.0mm。样品通常是指溶液样品,但本发明亦可用于利用粉体材料吸附溶液中的被测物质,这种情况下所述样品为带有少量粉体吸附材料的溶液。粉体吸附材料的选择主要考虑材料对样品溶液的富集和分离能力,可选择硅胶、树脂、碳材料、分子筛或硅藻土等多孔材料、高分子聚合物、金属氧化物、分子印迹聚合物,或者是对这些吸附材料进行接枝、功能化等获得的改性材料。其方法为:将上述粉末材料与待测溶液混合,材料充分吸附待测样品后,按下面的使用方式进行操作,操作过程中应注意防止粉体材料的脱落和损失。

[0039] 样品载片4中样品槽401与光源101、反光片302位置相对应,三者共直线,样品槽401为圆形,其尺寸与样品滤膜7的直径相匹配,确保滤膜7放置在其中无明显缝隙,无晃动,以保证每次采集光谱条件稳定。以进行辅助定位,减少人为操作引入的误差。样品槽401相应的直径范围为5-50mm,深度为1-5mm,以使用来放置经固相萃取后的滤膜7,进行检测。所述样品载片槽301尺寸应与样品载片4尺寸相匹配,使其能够塞入其中,无明显晃动。

[0040] 样品载片4也可以扩展为集合2-10个样品槽的整体样品载片,具体地,将样品载片4重新设计成长条状,与载样平台3等宽间隔设置样品槽401,可以在不移动光源模块和开关光源的情况下,连续推动长条状的集成样品载片4进行连续的多样品检测,实现多样品连续检测,完成高通量样品光谱分析。

[0041] 本发明用样品载片固定固相样品位置,并开设样品槽,很容易将检测样品与光源、反光片、准直透镜的相对位置确定,形成良好的检测体系。重复检测采样误差相对较小。因其位置相对不变,极大程度地减少了因人为操作而导致各光学和检测部件位置出现偏差。此外,整体装置可重复使用,不同样品测定仅需更换样品载片4即可。光谱采集和样品处理装置集合设计,体积小、结构新颖、简单实用、便于操作,可直接检测荧光光谱和漫反射吸收光谱(包括紫外、可见和近红外光谱),以及固相荧光光谱等。该装置支持LED灯光源,使得体

积更小、价格更低。

[0042] 本发明的使用方式为：

[0043] (1) 首先将样品溶液吸入注射器6,之后将样品滤膜7放入过滤滤头5中,并连接注射器6上,随后缓缓推动注射器6,待测溶液在流过样品滤膜7时,便可被富集在滤膜7上。

[0044] (2) 之后将步骤(1)中的样品滤膜取7出,放置在样品载片4的样品槽401中,即可将该载片4放置到样品载片槽301中,进行固相光谱检测。

[0045] (3) 根据检测要求,可选用荧光光谱仪、拉曼光谱仪、紫外可见漫反射光谱仪、近红外漫反射光谱仪进行测量。

[0046] 以下提供本发明的三个应用例。

[0047] 应用例1

[0048] 利用分子印迹聚合物材料在线富集检测双酚A含量

[0049] (1) 精确称取0.5g双酚A分子印迹聚合物材料,加入到5个10mL不同浓度的双酚A溶液中,浓度范围为0.5-10mg/L,超声震荡10分钟。

[0050] (2) 按上述本发明的使用方式,将尼龙滤膜7,放置在过滤滤头5中,并慢慢吸入加有双酚A分子印迹的双酚A溶液,将吸附有双酚A的分子印迹聚合物截留在滤膜7上。

[0051] (3) 富集过程结束后,将样品膜取出,放置在样品载片4上。

[0052] (4) 将样品载片4放入样品载片槽301中,便可直接进行紫外漫反射光谱检测。

[0053] 经检验:应用实施例1对双酚A的检测,能有效提高对双酚A的检出限,检出限为0.01mg/L,方法简单、快速,准确度高。

[0054] 应用例2

[0055] 利用聚醚砜膜在线富集检测水中铜离子含量

[0056] (1) 向不同浓度的含有铜离子的水溶液中加入二乙基二硫代氨基甲酸钠显色剂,铜离子浓度范围0.25-12 μ g/L,体积12mL。

[0057] (2) 将上述溶液分别注入到含有聚醚砜滤膜7的过滤滤头5中,利用滤膜对铜络合物进行富集。

[0058] (3) 富集过程结束后,将聚醚砜滤膜7取出,放置在样品载片4上。

[0059] (4) 将样品载片4放入样品载片槽301中,便可直接进行紫外-可见漫反射光谱检测。

[0060] 经检验:应用实施例2对铜离子的检测,检出限可达0.07 μ g/L。

[0061] 应用例3

[0062] 采用本发明小型在线固相光谱检测的集合装置对伏马毒素B1进行检测,采用的其步骤为:

[0063] (1) 向不同浓度的含有伏马毒素的水溶液中加入罗丹明衍生物荧光基团,伏马毒素B1的浓度范围0.5-5.0 μ g/L,体积15mL。

[0064] (2) 将上述溶液分别注入到含有尼龙滤膜7的过滤滤头5中,利用滤膜7对伏马毒素络合物进行富集。

[0065] (3) 富集过程结束后,将尼龙滤膜7取出,放置在样品载片4上。

[0066] (4) 将样品载片4放入样品载片槽301中,便可直接进行固相荧光光谱检测。

[0067] 经检验:应用例3对伏马毒素B1的检测,检出限可达0.1 μ g/L。

[0068] 本发明固相萃取后对富集有被测组分的固相介质直接进行光谱检测,免去了洗脱步骤,不但简单快速,而且灵敏度得到大幅提高。如果再结合小型光谱仪,就可开发小型的集样品前处理和光谱检测为一体的检测系统,或针对特定体系的个性化仪器设备,实现微量或痕量物质的快速检测。对于快速检测,尤其是现场检测,集合这些步骤为一体化的检测技术,并研发配套的装置具有重要的实用价值。

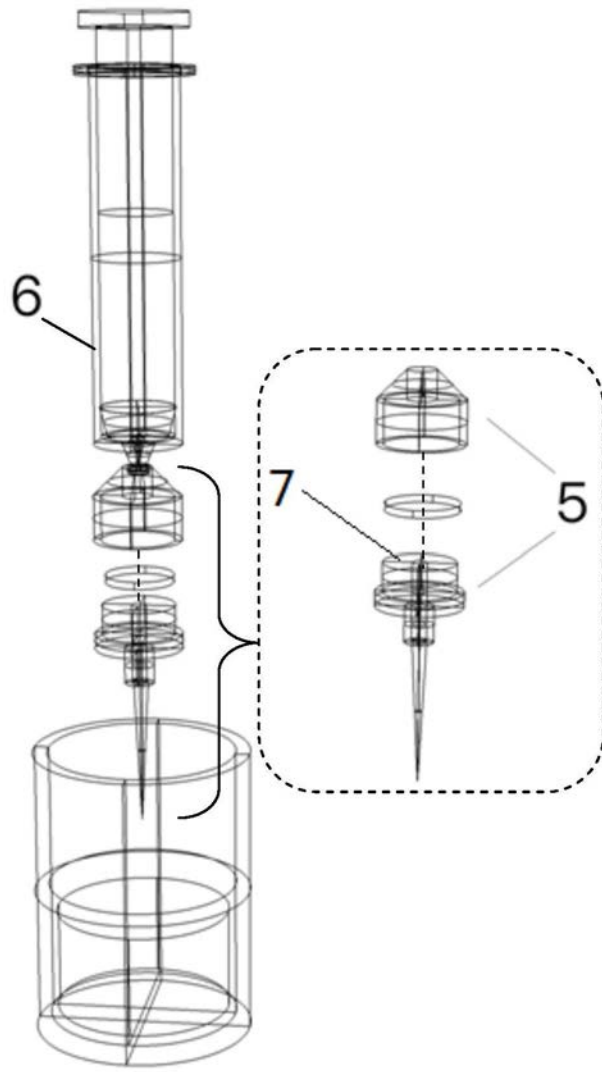


图1

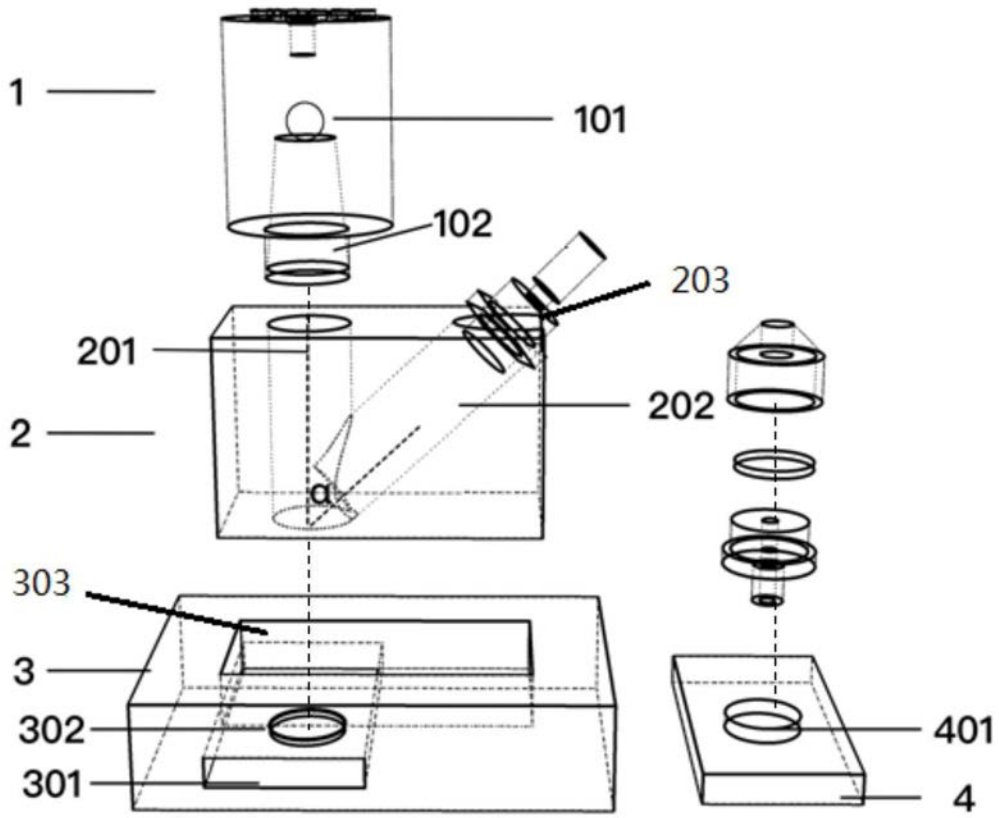


图2