(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109100458 B
(45)授权公告日 2020.10.23

(21)申请号 201811201033.7

(22)申请日 2018.10.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109100458 A

(43)申请公布日 2018.12.28

(73)专利权人 安徽皖仪科技股份有限公司
地址 230088 安徽省合肥市高新区文曲路8号

(72)发明人 刘洋

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务所(普通合伙) 11201
代理人 赵天月

(51)Int.Cl.
G01N 30/24(2006.01)

审查员 王方

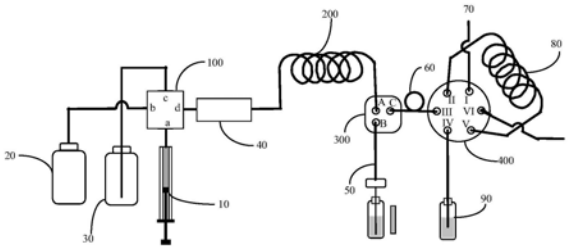
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

色谱自动进样器和自动进样方法

(57)摘要

本发明提出了色谱自动进样器和自动进样方法,其中,色谱自动进样器,包括:四通阀,四通阀具有a、b、c、d四个端口且外端分别依次连接注射器、清洗液储瓶、第一废液瓶和缓冲管;定量环,定量环的一端与缓冲管相连通;注射阀,注射阀具有A、B、C三个端口和可切换的连通端口A与C、A与B的两条通路,A、B、C三个端口的外端分别连接定量环的另一端、进样针和连接环的一端;六通阀,六通阀具有I、II、III、IV、V、VI六个端口且外端分别连接高压淋洗液、进样环的一端、连接环的另一端,第二废液瓶、进样环的另一端和色谱柱。采用该色谱自动进样器进行自动进样同时兼具进样量准确高和可重复性高的优点。



CN 109100458 B

1.一种色谱自动进样器，其特征在于，包括：

四通阀，所述四通阀具有a、b、c、d四个端口和可切换的连通端口a与c、a与b、a与d的三条通路，所述a、b、c、d四个端口的外端分别连接注射器、清洗液储瓶、第一废液瓶和缓冲管；

定量环，所述定量环的一端与所述缓冲管相连通；

注射阀，所述注射阀具有A、B、C三个端口和可切换的连通端口A与C、A与B的两条通路，所述A、B、C三个端口的外端分别连接所述定量环的另一端、进样针和连接环的一端；

六通阀，所述六通阀具有I、II、III、IV、V、VI六个端口和连通端口III与II、V与IV、I与II、V与VI的四条通路，所述I、II、III、IV、V、VI六个端口的外端分别连接高压淋洗液、进样环的一端、所述连接环的另一端，第二废液瓶、所述进样环的另一端和色谱柱，其中，连通端口III与II的通路、所述进样环和连通端口V与IV的通路组成低压流路；连通端口I与II的通路、所述进样环和连通端口V与VI的通路组成高压流路，所述低压流路和所述高压流路切换进行，

所述连接环连接所述注射阀和所述六通阀，所述连接环内体积为所述进样环内体积的1/2。

2.根据权利要求1所述的色谱自动进样器，其特征在于，所述注射器连接计量泵，所述注射器的最大体积为500微升。

3.根据权利要求1所述的色谱自动进样器，其特征在于，所述色谱自动进样器的清洗进样流路由所述四通阀中连通端口a与d的通路、所述缓冲管、所述定量环、所述注射阀中连通A与C的通路、所述连接环、所述低压流路组成。

4.根据权利要求1所述的色谱自动进样器，其特征在于，所述色谱自动进样器的进样流路由所述四通阀中连通端口a与d的通路、所述缓冲管、所述定量环、所述注射阀中连通A与C的通路、所述连接环、所述低压流路以及切换后的所述高压流路组成。

5.根据权利要求1所述的色谱自动进样器，其特征在于，所述色谱自动进样器的清洗进样针流路和定量流路均由所述四通阀中连通端口a与d的通路、所述缓冲管、所述定量环、所述注射阀中连通A与B的通路组成。

6.一种利用权利要求1-5任一项所述色谱自动进样器进行自动进样的方法，其特征在于，包括：

(1)清洗进样环：

开启所述四通阀的端口a-b通路，以使得注射器内载入清洗液，并切换至端口a-d通路；

开启所述注射阀的端口A-C通路和所述低压流路，并推出所述注射器内的清洗液，以使得所述清洗液流过所述缓冲管，所述定量环，所述连接环，所述六通阀和所述进样环完成清洗；

(2)清洗进样针：

切换回所述端口a-b通路，以使得注射器内载入清洗液，并再次切换至端口a-d通路；

开启所述注射阀的端口A-B通路，并推出所述注射器内的清洗液，以使得所述清洗液流过所述缓冲管，所述定量环，所述注射阀和所述进样针完成清洗；

(3)载入样品至环定量：

将所述六通阀切换至所述高压流路，保持端口a-d通路、端口A-B通路开启，同时启动所述注射器通过所述进样针抽取预定体积的样品溶液进入所述注射阀和所述定量环；

(4)推出样品至进样环：

将所述六通阀切换至所述低压流路，保持端口a-d通路开启，将所述注射阀切换至端口A-C通路；启动所述注射器将所述定量环中的所述样品推入所述进样环；

(5)进样：

将所述六通阀切换至所述高压流路，使得淋洗液由所述六通阀的端口I流入并推动所述进样环中样品流出端口VI进入色谱柱，以便完成进样。

7.根据权利要求6所述的方法，其特征在于，步骤(1)中，用于所述清洗的清洗液体积不小于所述进样环体积的1.5倍。

8.根据权利要求6所述的方法，其特征在于，步骤(1)和(2)中，所述注射器内载入的清洗液体积为500微升。

9.根据权利要求6所述的方法，其特征在于，步骤(3)中，所述预定体积的样品溶液不大于所述定量环体积的1/2。

色谱自动进样器和自动进样方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学分析仪器领域，具体地，涉及新型的色谱自动进样器和自动进样方法。

背景技术

[0002] 在使用液相色谱或离子色谱进行分析过程中，为了将多个样品以规定的顺序自动地导入流路，进入色谱柱，通常使用自动进样器。相比于手动进样，自动进样器具有高效，可重复性高，死体积小，防止污染，节省人力等优点。采用六通切换阀和定量样品环配合进样是目前重复性高，最理想的进样方法。各大厂商普遍采用此方法研制自动进样器。

[0003] 现有技术中，普遍的自动进样器包括六通进样阀，采样针管，计量泵，定量环等。六通进样阀由电机，传感器等驱动控制机构以及圆形密封垫(转子)，固定底座(定子)等执行机构构成，六通阀具有结构简单，使用方便，寿命长，日常无需维修等特点。使用得当的六通阀可连续进样3万次而无需维修。

[0004] 现有技术中，在自动进样器中存在多种进样方式，包括满环进样，部分进样和无损进样等。

[0005] 满环进样方式是指以超过定量环体积的量进样，比如25uL的定量环满环进样可用大于25uL的样品进样，而实际进入色谱流路的样品体积就是定量环的体积。(通常用2-5倍的定量环体积进样)。满环进样的结果可重复性最高，准确度最高。

[0006] 部分进样方式是指定量环只有一部分体积被样品充满，一般不超过定量环体积的一半(层流效应，流体中心流速大于管壁流速)。比如100uL定量环采用非满环进样应小于50uL。进样体积由注射器的移动位置决定。这种进样方式灵活性较好，进样量从0到定量环体积的一半均可。

[0007] 无损进样方式是指定量环中只有一部分被样品充满，其余用填充液补充，该种方式主要用于进样体积很小或者样品比较少的情况。如果样品稀少且珍贵，无需用宝贵的样品来润洗管路，同时可以获得好的取样精度。但是无损进样的重复性在三种进样方式中较差，同时注入管路的大量填充液也会对测量结果有一定影响。

[0008] 因此，目前的上述几种自动进样方式均存在一定的缺陷，且亟待改进。

发明内容

[0009] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此，本发明的一个目的在于提出一种新型的色谱自动进样器和自动进样方法，采用该色谱自动进样器和自动进样方法可同时达到进样量准确可靠，精确度高和重复性高高标准要求。

[0010] 根据本发明的一个方面，本发明提出了一种色谱自动进样器，根据本发明的实施例，该色谱自动进样器包括：

[0011] 四通阀，所述四通阀具有a、b、c、d四个端口和可切换的连通端口a与c、a与b、a与d的三条通路，所述a、b、c、d四个端口的外端分别连接注射器、清洗液储瓶、第一废液瓶和缓

冲管；

[0012] 定量环，所述定量环的一端与所述缓冲管相连通；

[0013] 注射阀，所述注射阀具有A、B、C三个端口和可切换的连通端口A与C、A与B的两条通路，所述A、B、C三个端口的外端分别连接所述定量环的另一端、进样针和连接环的一端；

[0014] 六通阀，所述六通阀具有I、II、III、IV、V、VI六个端口和连通端口III与II、V与IV、I与II、V与VI的四条通路，所述I、II、III、IV、V、VI六个端口的外端分别连接高压淋洗液、进样环的一端、所述连接环的另一端，第二废液瓶、所述进样环的另一端和色谱柱，其中，连通端口III与II的通路、所述进样环和连通端口V与IV的通路组成低压流路；连通端口I与II的通路、所述进样环和连通端口V与VI的通路组成高压流路，所述低压流路和所述高压流路切换进行。

[0015] 另外，根据本发明上述实施例的色谱自动进样器还可以具有如下附加的技术特征：

[0016] 在本发明的一些实施例中，所述连接环连接所述注射阀和所述六通阀，所述连接环内体积为所述进样环内体积的1/2。

[0017] 在本发明的一些实施例中，所述注射器连接计量泵，所述注射器的最大体积为500微升。

[0018] 在本发明的一些实施例中，所述色谱自动进样器的清洗进样流路由所述四通阀中连通端口a与d的通路、所述缓冲管、所述定量环、所述注射阀中连通A与C的通路、所述连接环、所述低压流路组成。

[0019] 在本发明的一些实施例中，所述色谱自动进样器的进样流路由所述四通阀中连通端口a与d的通路、所述缓冲管、所述定量环、所述注射阀中连通A与C的通路、所述连接环、所述低压流路以及切换后的所述高压流路组成。

[0020] 在本发明的一些实施例中，所述色谱自动进样器的清洗进样针流路和定量流路均由所述四通阀中连通端口a与d的通路、所述缓冲管、所述定量环、所述注射阀中连通A与B的通路组成。

[0021] 根据本发明的第二方面，本发明还提出了一种利用前面实施例的所述色谱自动进样器进行自动进样的方法，根据本发明的实施例，该方法包括：

[0022] (1)清洗进样环：

[0023] 开启所述四通阀的端口a-b通路，以使得注射器内载入清洗液，并切换至端口a-d通路；

[0024] 开启所述注射阀的端口A-C通路和所述低压流路，并推出所述注射器内的清洗液，以使得所述清洗液流过所述缓冲管，所述定量环，所述连接环，所述六通阀和所述进样环完成清洗；

[0025] (2)清洗进样针：

[0026] 切换回所述端口a-b通路，以使得注射器内载入清洗液，并再次切换至端口a-d通路；

[0027] 开启所述注射阀的端口A-B通路，并推出所述注射器内的清洗液，以使得所述清洗液流过所述缓冲管，所述定量环，所述注射阀和所述进样针完成清洗；

[0028] (4)载入样品至环定量：

[0029] 将所述六通阀切换至所述高压流路，保持端口a-d通路、端口A-B通路开启，同时启动所述注射器通过所述进样针抽取预定体积的样品溶液进入所述注射阀和所述定量环；

[0030] (5)推出样品至进样环：

[0031] 将所述六通阀切换至所述低压流路，保持端口a-d通路开启，将所述注射阀切换至端口A-C通路；启动所述注射器将所述定量环中的所述样品推入所述进样环；

[0032] (6)进样：

[0033] 将所述六通阀切换至所述高压流路，使得淋洗液由所述六通阀的端口I流入并推动所述进样环中样品流出端口VI进入色谱柱，以便完成进样。

[0034] 另外，根据本发明上述实施例的自动进样方法还可以具有如下附加的技术特征：

[0035] 在本发明的一些实施例中，步骤(1)中，用于所述清洗的清洗液体积不小于所述进样环体积的1.5倍。

[0036] 在本发明的一些实施例中，步骤(1)和(2)中，所述注射器内载入的清洗液体积为500微升。

[0037] 在本发明的一些实施例中，步骤(3)中，所述预定体积的样品溶液不大于所述定量环体积的1/2。

附图说明

[0038] 图1是现有技术的色谱自动进样器的结构示意图。

[0039] 图2是根据本发明一个实施例的色谱自动进样器的结构示意图。

[0040] 图3是根据本发明一个实施例的利用色谱自动进样器进行自动进样的方法流程示意图。

具体实施方式

[0041] 下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，旨在用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。

[0042] 本发明是基于下列发现完成的：

[0043] 现有技术中，部分进样方式只有一部分被样品充满，然后转换六通阀，注入高压液路。如图1所示，在自动进样的过程中，首先，进样阀位于Inject位置，定量环与高压流路相通，取样针扎入样品瓶，计量泵吸入润洗体积的量的样品充满取样针并到达缓冲管，用样品将取样针及进样阀管路内壁冲洗，只换掉管路中的清洗液，润洗体积一般不小于定量环的1.5倍；第二步，进样阀切换到LOAD位置，定量环与取样流路相通，计量泵继续吸入设定量的样品；第三步，进样阀切换到INJECT状态，定量环再次成为高压流路的一部分，随流动相进入色谱柱。

[0044] 在这一过程中，一定量的样品被注入到定量环中，此时定量环所在液路是低压状态，切换到INJECT模式后，定量环所在液路瞬间变为高压。突然的液路压力变化导致管路体积的微小变化同时导致定量环两端接口处的液体有轻微的位移。这一变化对部分进样的影响尤为明显，因为部分进样时，样品位于定量环的一端的接口处会出现体积损失。而无损进样由于样品位于定量环中间，在压力变动的时候，体积损失的是两端的清洗液，样品一般不

损失。因此在相同小体积进样下，部分进样总是比无损进样少一定的进样量。而无损进样在三种进样方式中由于样品流过较长的流路和层流效应，导致可重复性差。

[0045] 为此，根据本发明的一个方面，本发明提出了一种色谱自动进样器，下面参考图2详细描述本发明的实施例的色谱自动进样器。

[0046] 根据本发明的具体实施例色谱自动进样器，包括：四通阀100、定量环200、注射阀300、六通阀400和进样环80。

[0047] 其中，所述四通阀100具有a、b、c、d四个端口和可切换的连通端口a与c、a与b、a与d的三条通路，所述a、b、c、d四个端口的外端分别连接注射器10、清洗液储瓶20、第一废液瓶30和缓冲管40；

[0048] 定量环200，所述定量环200的一端与所述缓冲管40相连通；

[0049] 注射阀300，所述注射阀300具有A、B、C三个端口和可切换的连通端口A与C、A与B的两条通路，所述A、B、C三个端口的外端分别连接所述定量环200的另一端、进样针50和连接环60的一端；

[0050] 六通阀400，所述六通阀具有I、II、III、IV、V、VI六个端口和连通端口III与II、V与IV、I与II、V与VI的四条通路，所述I、II、III、IV、V、VI六个端口的外端分别连接高压淋洗液70、进样环80的一端、所述连接环60的另一端，第二废液瓶90、所述进样环80的另一端和色谱柱(未示出)，其中，连通端口III与II的通路、所述进样环和连通端口V与IV的通路组成低压流路；连通端口I与II的通路、所述进样环和连通端口V与VI的通路组成高压流路，所述低压流路和所述高压流路切换进行。

[0051] 由此，本发明上述实施例的色谱自动进样器通过定量环200进行定量，进样环80进行进样，由此有效地实现了样品的载入定量和高压流路进样的分离。具体地，载入和定量在注射阀300中完成，高压流路进样在六通阀400完成。载入和定量只需低压流路切换，可以更精确地控制进样体积，提高进样量精确度。另外样品推入进样环80后，样品位于进样环的正中间，避免压力突变时的样品体积损失。因此，本发明上述实施例的色谱自动进样器可以兼具部分进样的高重复性、高灵活性和无损进样的高灵敏度、进样量的高精确度。

[0052] 根据本发明的具体实施例，连接环60连接所述注射阀300和所述六通阀400，所述连接环60内体积为进样环内体积的1/2。由此可以保证部分进样的样品推入进样环80后，位于进样环80的中间位置，避免高低压流路切换时的样品损失。

[0053] 根据本发明的具体实施例，注射器10连接有计量泵(未示出)，由此可以通过计量泵精确控制注射器抽取清洗液，尤其是样品的体积，进而显著提高进样量体积的精确控制。另外，注射器10的最大体积为500微升。在清洗阶段，通常注射器会抽取最大体积为500微升的清洗液对进样流路或者定量流路进行清洗。

[0054] 根据本发明的具体实施例，如图2所示，色谱自动进样器的清洗进样流路由所述四通阀中连通端口a与d的通路、所述缓冲管、所述定量环、所述注射阀中连通A与C的通路、所述连接环、所述低压流路组成。由此可以有效地对定量环、注射阀、六通阀和进样环进行清洗，保证样品不受污染。

[0055] 根据本发明的具体实施例，如图2所示，色谱自动进样器的清洗进样针流路和定量流路均由所述四通阀中连通端口a与d的通路、所述缓冲管、所述定量环、所述注射阀中连通A与B的通路组成。该清洗进样针流路的反向流路即载入和定量样品的流路，通过预先对进

样针流路进行清洗，可以避免样品定量过程中受到污染。另外，通过单独设置定量环200和注射阀300组成载入定量流路，进而与高压进样流路分离开。由此可以实现在低压下进行定量，从而可以显著提高定量的准确度和精密度。

[0056] 根据本发明的具体实施例，如图2所示，色谱自动进样器的进样流路由所述四通阀中连通端口a与d的通路、所述缓冲管、所述定量环、所述注射阀中连通A与C的通路、所述连接环、所述低压流路以及切换后的所述高压流路组成。首先，通过注射器将定量环200内已经定量好的样品经过注射阀300、连接环60和六通阀400推入进样环80内。其次，启动高压流路，淋洗液由六通阀400的端口I流入并推动进样环中样品流出端口VI进入色谱柱，完成进样。由此样品高压进样与样品的载入定量分隔开，进而可以有效实现无损进样。

[0057] 根据本发明的具体实施例，上述色谱自动进样器中主要包括四通阀、注射器、计量泵、清洗液储瓶、第一废液瓶、缓冲管、定量环、注射阀、进样针、连接环、六通阀、进样环。其中，四通阀实现进样流路和清洗流路的切换；注射器提供样品载入定量环，定量和推送到进样环的动力；计量泵通过精确控制注射器活塞位置实现进样量的精确定量；缓冲管一端连接定量环，一端连接四通阀的端口4，保证样品不会流入注射器，防止交叉污染；定量环位于注射阀端口A和缓冲管之间；用于载入定量样品；注射阀通过切换实现样品载入定量环，定量以及将样品推送到进样环；连接环连接注射阀和六通阀，其体积严格等于进样环体积的一半；六通阀实现进样环在低压进样流路和高压流路之间切换。

[0058] 具有本发明上述实施例的色谱自动进样器实现了样品的载入定量和高压流路进样的分离，使得载入和定量在注射阀中完成，高压流路进样在六通阀完成。载入和定量只需低压流路切换，进样体积可以更精确的控制。样品推入进样环后，位于进样环的正中间，避免压力突变时的样品体积损失。

[0059] 为了进一步理解本发明上述实施例的色谱自动进样器，根据本发明的第二方面，本发明还提出了一种利用前面实施例的色谱自动进样器进行自动进样的方法。

[0060] 下面参考图3详细描述本发明具体实施例的利用色谱自动进样器进行自动进样的方法，该方法具体包括：

[0061] S100：清洗进样环

[0062] 开启所述四通阀的端口a-b通路，以使得注射器内载入清洗液，并切换至端口a-d通路；开启所述注射阀的端口A-C通路和所述低压流路，并推出所述注射器内的清洗液，以使得所述清洗液流过所述缓冲管，所述定量环，所述连接环，所述六通阀和所述进样环完成清洗；

[0063] S200：清洗进样针

[0064] 切换回所述端口a-b通路，以使得注射器内载入清洗液，并再次切换至端口a-d通路；开启所述注射阀的端口A-B通路，并推出所述注射器内的清洗液，以使得所述清洗液流过所述缓冲管，所述定量环，所述注射阀和所述进样针完成清洗；

[0065] S300：载入样品至环定量

[0066] 将所述六通阀切换至所述高压流路，保持端口a-d通路、端口A-B通路开启，同时启动所述注射器通过所述进样针抽取预定体积的样品溶液进入所述注射阀和所述定量环；

[0067] S400：推出样品至进样环

[0068] 将所述六通阀切换至所述低压流路，保持端口a-d通路开启，将所述注射阀切换至

端口A-C通路;启动所述注射器将所述定量环中的所述样品推入所述进样环;

[0069] S500:进样

[0070] 将所述六通阀切换至所述高压流路,使得淋洗液由所述六通阀的端口I流入并推动所述进样环中样品流出端口VI进入色谱柱,以便完成进样。

[0071] 由此,本发明上述实施例的色谱自动进样器通过定量环200进行定量,进样环80进行进样,由此有效地实现了样品的载入定量和高压流路进样的分离。具体地,载入和定量在注射阀300中完成,高压流路进样在六通阀400完成。载入和定量只需低压流路切换,可以更精确地控制进样体积,提高进样量精确度。另外样品推入进样环80后,样品位于进样环的正中间,避免压力突变时的样品体积损失。因此,本发明上述实施例的色谱自动进样器可以兼具部分进样的高重复性和高灵活性以及无损进样的高灵敏度和进样量的精确度。

[0072] 根据本发明的具体实施例,在步骤S100中,用于所述清洗的清洗液体积不小于所述进样环体积的1.5倍。由此可以有效地实现对进样环的清洗。另外,在步骤S100和S200中,注射器内载入的清洗液体积为500微升。由此可以保证清洗进样流路和清洗进样针流路得到有效的清洗,保证样品不会交叉污染。

[0073] 根据本发明的具体实施例,步骤S300中,所述预定体积的样品溶液不大于所述定量环体积的1/2。即进样体积不大于定量环体积的1/2。而注射器推进体积严格等于进样环的内体积,保证进样环中的原淋洗液被全部排出到废液瓶。

[0074] 因此,通过采用本发明的上述自动进样方法,将样品的载入定量步骤和高压流路步骤分离,载入和定量在注射阀中完成(即低压切换完成),高压流路的进样在六通阀完成。进而本发明上述实施例的色谱自动进样方法兼具部分进样的高重复性、高灵活性和无损进样的高灵敏度、进样量的高精确度。

[0075] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0076] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

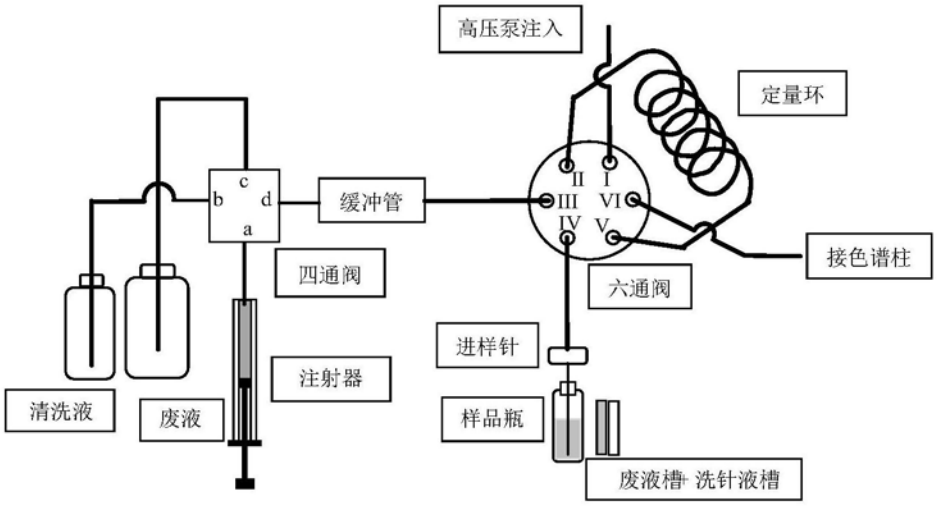

高压泵注入
定量环
缓冲管
四通阀
六通阀
接色谱柱
进样针
注射器
清洗液
废液
样品瓶
废液槽+洗针液槽
a
b
c
d
I
II
III
IV
V
VI

图1

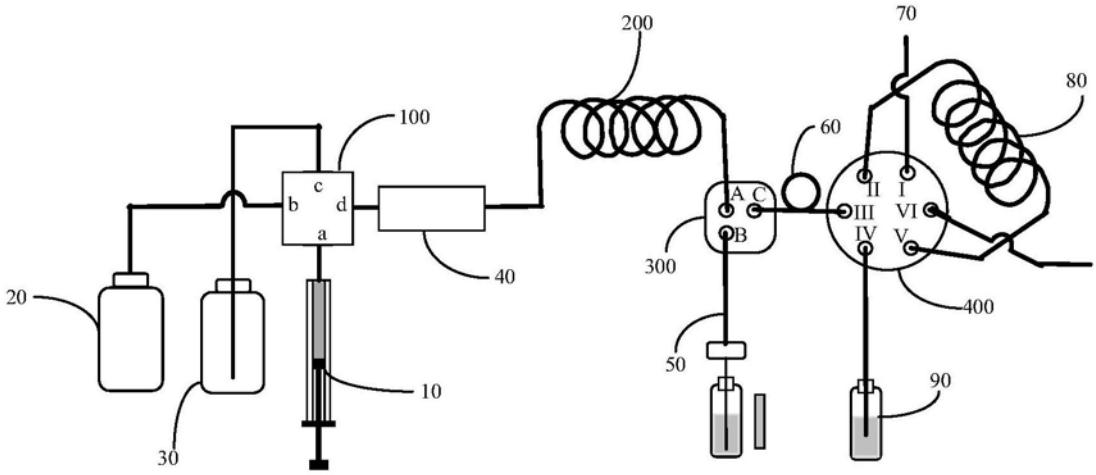

200
70
80
100
60
40
300
400
50
90
10
20
30
a
b
c
d
A
B
C
I
II
III
IV
V
VI

图2

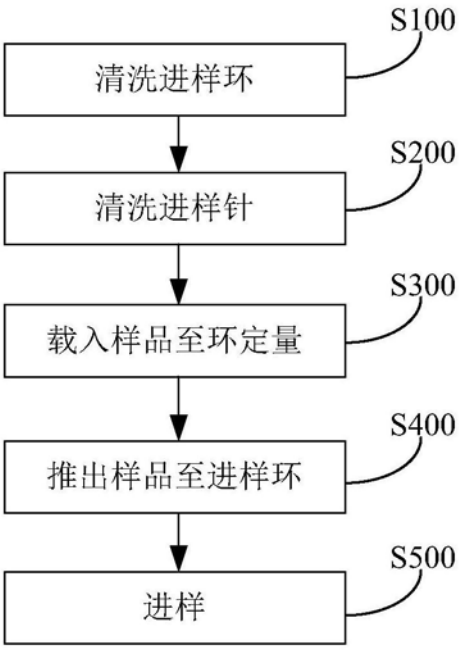


图3