



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101999900766222
Data Deposito	11/06/1999
Data Pubblicazione	11/12/2000

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	D		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	01	N		

Titolo

METODO E DISPOSITIVO PER L'INIEZIONE A VAPORIZZAZIONE.

11 GIU. 1999

Descrizione dell'invenzione che ha per titolo:

"METODO E DISPOSITIVO PER L'INIEZIONE A VAPORIZZAZIONE"

à nome: THERMOQUEST ITALIA S.p.A., con sede a Rodano (MI)

Inventori: - GROB Konrad

- MUNARI Fausto

- TRESTIANU Sorin

- MAGNI Paolo

MI 99 A 001298

La presente invenzione concerne un metodo ed un dispositivo per l'iniezione di campioni in un iniettore a vaporizzazione di un apparecchio per analisi gas-cromatografica.

Gli iniettori a vaporizzazione sono di per sé ben noti e costituiti da una cosiddetta camera di vaporizzazione, nella forma solitamente di un cilindro riscaldato, collegato inferiormente con la colonna capillare gas-cromatografica e chiuso superiormente da un setto destinato ad essere perforato dall'ago di iniezione del campione. Tale ago è applicato ad una siringa contenente una quantità dosata del campione, costituito dalla sostanza da analizzare e quasi sempre da un solvente per la stessa. L'ago viene introdotto, perforando il setto, fino ad una posizione predeterminata all'interno della camera di vaporizzazione e il campione liquido viene spinto dal pistone della siringa entro tale camera, dove vaporizza prima di essere trasportato nella colonna gas-cromatografica dal gas di trasporto (carrier).

A seconda delle modalità prescelte, il campione può essere introdotto nella colonna solo in parte (split mode) o nella sua totalità (splitless

mode).

In ogni caso, è importante che il campione vaporizzi in modo ottimale e nella sua totalità entro la camera di vaporizzazione. Per soddisfare a queste esigenze sono state utilizzate due diverse tecniche di iniezione, entrambe tuttavia presentanti degli inconvenienti.

La prima di queste tecniche, denominata "cold-fast injection", prevede un'introduzione dell'ago estremamente rapida ed un'immediata espulsione del liquido dalla siringa in modo tale che, in combinazione con il mantenimento in condizioni relativamente fredde della testa dell'iniettore, il riscaldamento dell'ago entro la camera di vaporizzazione, mantenuta ad alta temperatura, sia limitato e tale da non provocare la vaporizzazione del campione entro l'ago stesso. Questa tecnica garantisce che tutto il campione misurato entri nella camera di vaporizzazione, evitando ogni discriminazione di composti alto-bollenti all'interno dell'ago stesso, ma tuttavia crea un getto violento di liquido all'interno della camera, che risulta poi difficile da vaporizzare. Per favorire la vaporizzazione si dispongono nella camera degli ostacoli, in genere lana di vetro, su cui viene depositato il liquido e da dove esso viene poi vaporizzato. Però il materiale di tali ostacoli tende ad assorbire parte del campione e farlo degradare, falsando l'analisi. Inoltre, le alte velocità di introduzione implicano necessariamente l'utilizzazione di un campionatore automatico, non essendo possibile realizzare manualmente l'operazione in modo sufficientemente veloce e riproducibile. Ciò comporta che le iniezioni manuale e rispettivamente automatica risultino fondamentalmente differenti e producono risultati

Ing. G. Mariotti (n. iscr. 175)

Dr. G. Diabò (n. iscr. 513)

Ing. G. Valentini (n. iscr. 539)

differenti.

La seconda tecnica attualmente applicata privilegia invece la vaporizzazione flash del campione nella camera, con preriscaldamento del campione nell'ago. Infatti questa tecnica prevede di lasciare l'ago, svuotato del campione, per un certo tempo (per esempio 3-5 secondi) nella camera di vaporizzazione calda, prima di iniettare il campione. La permanenza dell'ago nella camera aumenta la temperatura all'interno dello stesso, e questo determina una violenta evaporazione della parte del solvente presente nel campione che passa nella zona riscaldata dell'ago quando viene abbassato il pistone della siringa, creando in tal modo un'elevata pressione che espelle il liquido fuori dall'ago. Poiché il campione è mantenuto nella siringa mentre l'ago è vuoto prima dell'iniezione, risulta possibile minimizzare la distillazione nell'ago, fenomeno che produce discriminazione. All'uscita dell'ago, il liquido viene spruzzato in piccole goccioline che sono immediatamente rallentate fino alla velocità del gas di trasporto, formando una nebbia. Non è quindi richiesto alcun impaccamento od ostacolo per arrestare il getto di liquido. L'inconveniente di questa tecnica è che si ha la necessità di un ago di lunghezza elevata, che crea volume morto in quanto la quantità volumetrica di campione iniettato non risulta quella misurata, come nel caso precedente, ma ad essa va sommato il volume dell'ago.

Infine, un inconveniente relativo ad entrambe le tecniche è dato dalla presenza del setto che, essendo perforato dall'ago, può introdurre particelle inquinanti nella camera di vaporizzazione.

Ciò premesso, è ora scopo della presente invenzione quello di realizzare un metodo ed un sistema per l'iniezione a vaporizzazione di campioni in un apparecchio di analisi gas-cromatografica che consentano di eliminare gli inconvenienti delle tecniche attualmente impiegate, in particolare ottimizzando le condizioni di introduzione del campione nella camera di vaporizzazione e quindi le condizioni di vaporizzazione del campione stesso, mediante una modalità di dispersione del campione nella camera che dia luogo ad una rapida vaporizzazione del campione, evitando il più possibile la permanenza del campione allo stato liquido.

Inoltre, l'invenzione si propone di evitare la discriminazione del campione nell'ago e di minimizzare il volume morto introdotto dall'ago nel dosaggio del campione.

Infine, un ulteriore scopo dell'invenzione è quello di eliminare gli inconvenienti sopra citati, determinati dalla presenza del setto di chiusura della camera di vaporizzazione, consentendo la possibilità di eliminare tale setto.

Per realizzare questi ed altri scopi, l'invenzione concerne un metodo di iniezione come rivendicato nella rivendicazione 1, nonché un dispositivo per l'iniezione come rivendicato nella rivendicazione 7.

L'invenzione verrà ora descritta con riferimento a forme di realizzazione della stessa, illustrate a titolo esemplificativo nei disegni allegati, in cui:

La figura 1 è una rappresentazione schematica di un dispositivo di iniezione a vaporizzazione secondo la tecnica nota.

La figura 2 è una rappresentazione schematica di un dispositivo di

iniezione a vaporizzazione secondo una prima forma di realizzazione della presente invenzione.

La figura 3 è una rappresentazione schematica di un dispositivo di iniezione a vaporizzazione secondo una seconda forma di realizzazione della presente invenzione.

La figura 4 è una sezione schematica ingrandita della punta di un ago previsto per l'attuazione della presente invenzione.

La figura 5 è una sezione schematica ingrandita della punta dell'ago di figura 4 in condizioni di introduzione del campione secondo la forma di realizzazione della presente invenzione mostrata in figura 2.

La figura 6 è una sezione schematica ingrandita di un'altra forma di realizzazione della presente invenzione, in alternativa a quella della figura 5.

Con riferimento dapprima alla figura 1, un vaporizzatore convenzionale è essenzialmente costituito da una camera 10, generalmente cilindrica allungata, dotata di un rivestimento esterno (liner) 12 e riscaldata autonomamente da un dispositivo per esempio a resistenza elettrica 14. Sul fondo della camera 10 è introdotta a tenuta l'estremità di monte di una colonna capillare gas-cromatografica 16, mentre con 18 è schematicamente indicata un'alimentazione di gas di trasporto (carrier). Nella parte superiore la camera di vaporizzazione 10 è chiusa tramite un setto perforabile 20, trattenuto in posizione da un elemento di copertura 22 comportante una guida 24 per l'ago 26 di una siringa 28 avente un pistone o stantuffo 30.

Il campione, costituito da una quantità prefissata della sostanza da

analizzare e da un solvente per la stessa, viene prelevato tramite la siringa 28, il cui ago 26 viene poi introdotto nella guida 24, perfora il setto 20 ed entra nella camera di vaporizzazione, dove il campione è introdotto, agendo sul pistone 30, secondo una delle due modalità sopra descritte. Le operazioni di prelievo del campione e di introduzione dello stesso nella camera di vaporizzazione 10 possono essere realizzate manualmente, oppure tramite un campionatore automatico. Inoltre, la penetrazione dell'ago nella camera 10 è predeterminata da un arresto agente ad esempio sul corpo della siringa 28.

All'interno della camera 10, ad alta temperatura, il campione vaporizza e viene inviato, in tutto o in parte, alla colonna gas-cromatografica mediante il gas di trasporto.

Nella forma di realizzazione della figura 2, secondo l'invenzione, l'ago 26 della siringa 28 ha una lunghezza minore di quella delle realizzazioni della tecnica nota, ad esempio una lunghezza tale per cui la punta dell'ago, nella condizione di introduzione del campione, penetri nella camera di vaporizzazione 10 solo per un tratto limitato.

Inoltre, la testa dell'ago 26 è sagomata ad esempio come illustrato in figura 4, in modo da presentare almeno una strozzatura terminale 32 in grado di provocare una nebulizzazione (spray) del campione liquido all'ingresso nella camera di vaporizzazione 10, quando tale campione è spinto dal pistone 30 della siringa 28.

Per migliorare le condizioni di nebulizzazione, si inietta il campione seguendo la tecnica di preriscaldamento dell'ago ed è possibile esaltare questo preriscaldamento ad esempio per mezzo di un

blocchetto metallico 34 (figure 2 e 5) disposto all'ingresso della camera di vaporizzazione 10 ed avente una guida 36 per la punta dell'ago 26. Il blocchetto 34 è riscaldato dall'esterno attraverso il trasferimento del calore proveniente dalla camera di vaporizzazione 10, oppure eventualmente attraverso mezzi propri e la guida 36 è dimensionata in modo da consentire la trasmissione del calore per conduzione alla punta dell'ago 26. In tal modo, la nebulizzazione risulta migliorata, a causa della combinazione degli effetti meccanico e termico e per il fatto che il solvente vaporizza in modo istantaneo (flash) e agisce da propellente per l'espulsione del campione dall'ago. In questo caso, la lunghezza dell'ago specialmente interessata al riscaldamento è sostanzialmente quella della guida 36 (circa 30 mm) più un tratto di punta sporgente nella camera 10 per circa 2-10 mm.

Nella figura 2 l'iniettore è previsto con un normale setto 20. In una seconda forma di realizzazione della presente invenzione, si è eliminato il setto (che può essere fonte di inconvenienti come sopra detto), prevedendo una tenuta fra la punta dell'ago 26 e la guida 36 nel blocchetto 34, come schematicamente illustrato in figura 3, sufficiente a contrastare la pressione del campione, creata durante l'iniezione. La tenuta può essere realizzata mediante un opportuno dimensionamento delle zone accoppiate, nonché eventualmente mediante un'opportuna guarnizione di tenuta sulla guida 36, in materiale resistente alle elevate temperature ivi esistenti (per esempio Vespel).

Nella prima forma di realizzazione la strozzatura 32 è prevista sulla punta dell'ago 26, che attraversa il blocchetto riscaldato 34. Nella seconda

forma di realizzazione dell'invenzione, in cui si prevede il blocchetto riscaldato, è possibile prevedere una o più strozzature 38 al termine di una guida 40 ricavata in un blocchetto 42 specialmente conformato, come indicato in figura 6. In tal caso, l'ago 26 avrà una punta di configurazione tradizionale e l'accoppiamento fra punta dell'ago e guida 40 sarà a tenuta per garantire il passaggio completo del campione nella camera 10 e per permettere l'eliminazione del setto. Sempre nel caso di eliminazione del setto, la restrizione 38 può essere vantaggiosamente utilizzata per produrre una perdita definita e limitata di carrier al termine dell'iniezione, che consenta un naturale spurgo della zona di iniezione essendo essa permanentemente calda. Tale spurgo consentirà di non avere inquinamenti nelle iniezioni successive, servendo anche a pulire la camera di vaporizzazione dopo l'introduzione del campione nella colonna, sostituendo lo scarico attraverso l'uscita di splittaggio.

In alternativa alle forme di realizzazione illustrate è possibile prevedere mezzi di iniezione del campione diversi dalla classica siringa con ago. Ad esempio, può essere previsto un condotto con mezzi valvolari per dosare una quantità predeterminabile di campione liquido e collegabile ad una sorgente di pressione per inviare il liquido nella camera di vaporizzazione. Questo condotto, che può essere installato permanentemente, avrà un'estremità di valle esattamente corrispondente ed operante come la punta dell'ago 26 nelle figure 5 o 6 e potrà essere vincolato anche stabilmente al blocchetto riscaldante 34 o 42 ed eventualmente lavato mediante passaggio attraverso di esso

Ing. G. Marietti (n. iscr. 175)
Dr. G. Geronzi (n. iscr. 513)
Ing. G. Valentini (n. iscr. 539)

del gas di trasporto, in controcorrente, al termine dell'introduzione del campione in colonna.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per l'iniezione di campioni in un vaporizzatore del tipo split-splitless per un apparecchio di analisi gas-cromatografica, nel quale metodo l'ago di una siringa o l'estremità di un condotto per l'introduzione del campione (sostanza da analizzare più solvente) sbocca in una camera di vaporizzazione a temperatura elevata e lo stantuffo della siringa od un equivalente dispositivo dosatore e pressore è azionato per spingere il campione nella camera di vaporizzazione, caratterizzato dal fatto di provocare una nebulizzazione (spray) del campione al suo ingresso nella camera di vaporizzazione, mediante almeno una strozzatura nel passaggio del campione dall'interno dell'ago o condotto all'interno della camera di vaporizzazione.
2. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la nebulizzazione è attuata mediante introduzione del campione attraverso una o più strozzature sulla punta dell'ago o del condotto.
3. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la nebulizzazione è attuata mediante introduzione del campione attraverso una o più strozzature ricavate in un passaggio presentato dal corpo dell'iniettore, al quale è accoppiata a tenuta la punta dell'ago o del condotto.
4. Metodo secondo la rivendicazione 3, in un vaporizzatore privo di setto, caratterizzato dal fatto che l'ago o il condotto è mantenuto in condizione di tenuta fra il suo corpo e il passaggio nel corpo dell'iniettore, fino al completamento del trasferimento del campione alla colonna gas-cromatografica.

5. Metodo secondo una delle rivendicazioni da 1, a 4, caratterizzato dal fatto che un tratto finale della punta dell'ago o del condotto, avente lunghezza da 5 a 30 mm, viene riscaldato prima dell'iniezione.
6. Metodo secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che il tratto finale della punta dell'ago o del condotto è riscaldato per conduzione da almeno un blocchetto metallico riscaldato, posto nell'iniettore ed avente una sede per la punta dell'ago o per l'estremità del condotto.
7. Metodo secondo le rivendicazioni 3 o 4 e 5, caratterizzato dal fatto che il blocchetto metallico definisce il detto passaggio avente una o più strozzature.
8. Dispositivo per l'iniezione di campioni in un vaporizzatore del tipo split-splitless per un apparecchio di analisi gas-cromatografica, comprendente una camera di vaporizzazione mantenuta ad elevata temperatura, una siringa dotata di un ago od un equivalente dispositivo dosatore e pressore dotato di un condotto, ed una guida per introdurre la punta dell'ago nella camera di vaporizzazione o mezzi per posizionare l'estremità del condotto nella camera di vaporizzazione, caratterizzato dal fatto che fra l'interno dell'ago o del condotto e la camera di vaporizzazione è prevista almeno una strozzatura attraversata dal liquido all'ingresso nella camera di vaporizzazione.
9. Dispositivo secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la o le strozzature sono presentate dalla punta dell'ago o del condotto.
10. Dispositivo secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto

che la o le strozzature sono presentate da un passaggio nel corpo dell'iniettore, comportante una sede per l'accoppiamento a tenuta con la punta dell'ago o del condotto.

11. Dispositivo secondo la rivendicazione 9 o 10, caratterizzato dal fatto che la parte terminale dell'ago o del condotto è in contatto con un blocchetto metallico avente un passaggio per la detta parte terminale dell'ago o del condotto, con un'apertura verso la camera di vaporizzazione, detto blocchetto metallico essendo riscaldato.

12. Dispositivo secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che il blocchetto metallico è posizionato nella parte iniziale della camera di vaporizzazione e riscaldato autonomamente o dall'atmosfera della camera stessa.

13. Dispositivo secondo la rivendicazione 11, quando dipendente dalla rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che la detta guida presenta mezzi di arresto per limitare ad un tratto di lunghezza fra 2 e 10 mm la parte terminale di ago o di condotto che, passando attraverso il passaggio del blocchetto metallico riscaldato, sporge nella camera di vaporizzazione.

14. Dispositivo secondo la rivendicazione 11, quando dipendente dalla rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che l'apertura di detto blocchetto metallico presenta le dette una o più strozzature.

15. Dispositivo secondo le rivendicazioni 11, 12 e 14, caratterizzato dal fatto che la sede del blocchetto metallico presenta mezzi di tenuta nei confronti della punta dell'ago o del condotto e dal fatto che la guida per l'introduzione dell'ago o del condotto è priva di setto.

Ing. G. Marietti (n. iscr. 175)
Dr. G. Gioloni (n. iscr. 513)
Ing. G. Valentini (n. iscr. 539)

16. Dispositivo secondo le rivendicazioni 14 o 15, caratterizzato dal fatto che la o le strozzature del blocchetto metallico sono inoltre dimensionate per generare un flusso di spurgo del gas di trasporto attraverso l'apertura del blocchetto al termine dell'introduzione in colonna del campione vaporizzato.

~~Ing. G. Marietti (n. iscr. 175)
Dr. G. Gioloni (n. iscr. 513)
Ing. G. Valentini (n. iscr. 539)~~



REV. 1
003181

TAVOLA I
MI99A 001298

Fig. 1

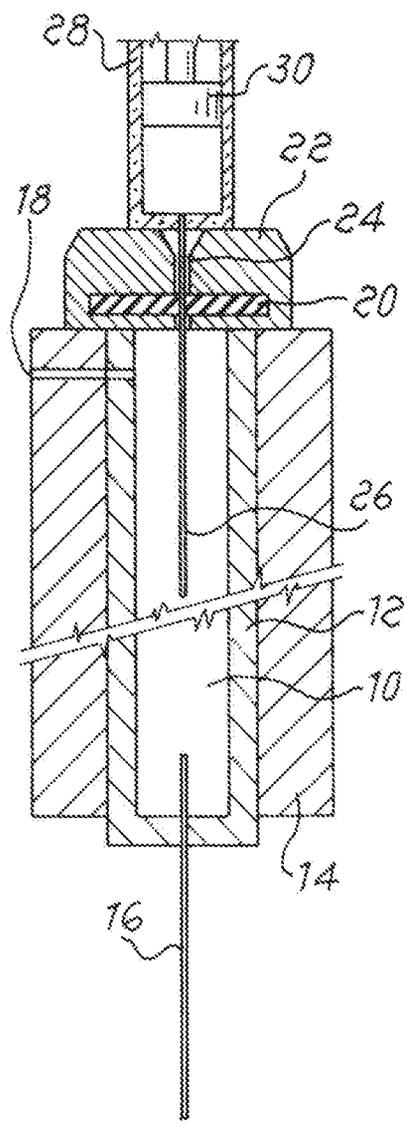


Fig. 2

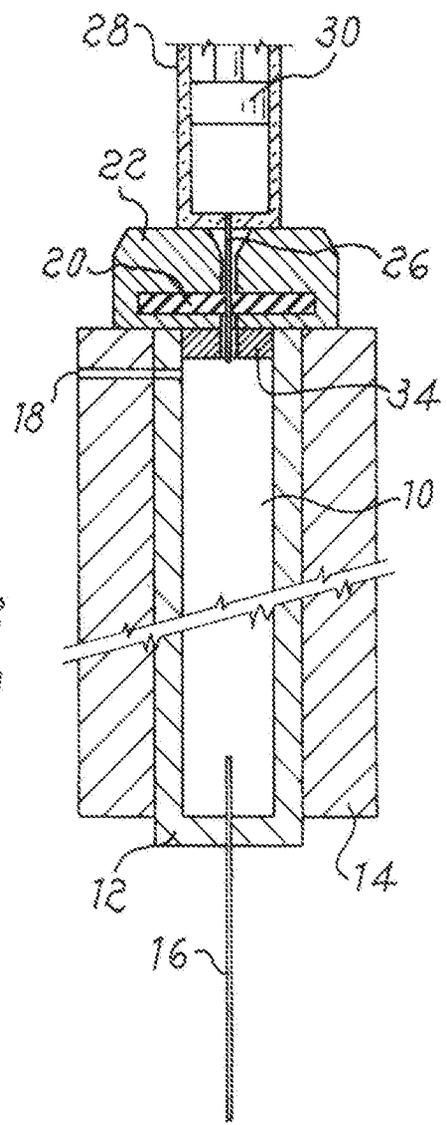


Fig. 3

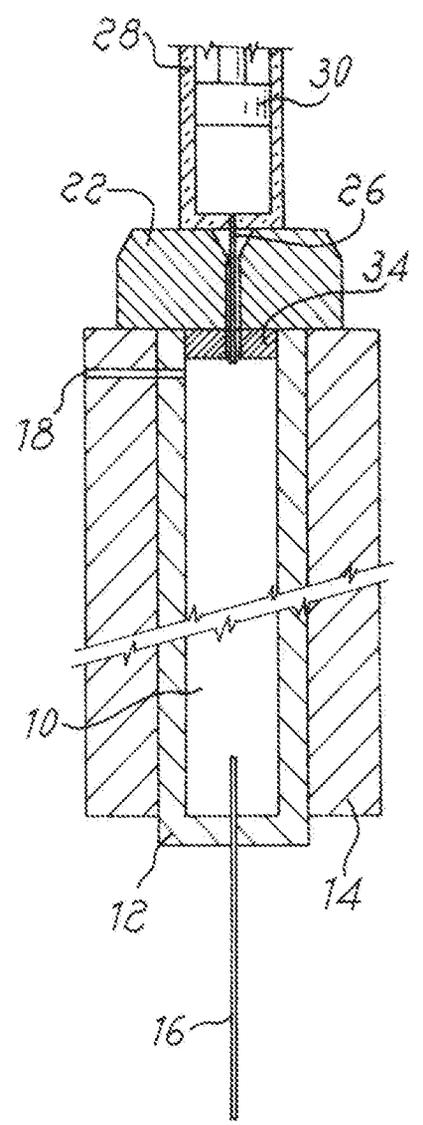


Fig. 4

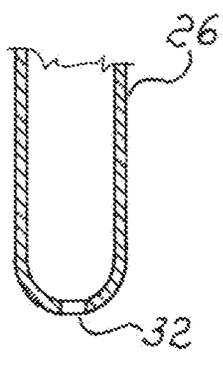


Fig. 5

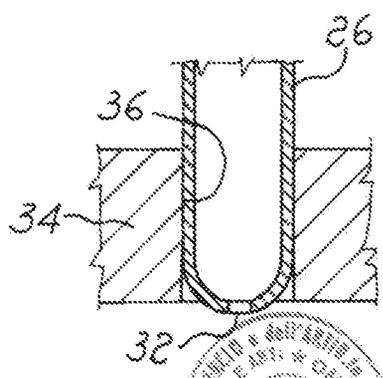
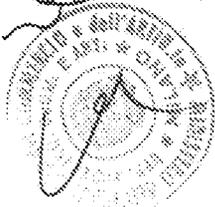
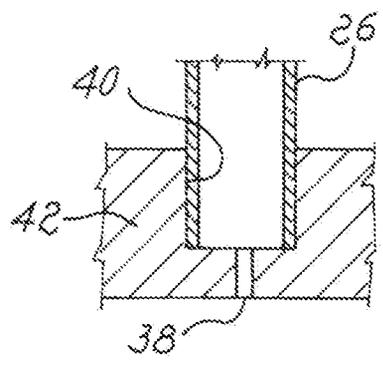


Fig. 6



Ingeg. G. V. ... (n. inv. 176)
D. ... (n. 117)
Ingeg. G. V. ... (n. inv. 300)