



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106546687 A

(43)申请公布日 2017.03.29

(21)申请号 201611123287.2

(22)申请日 2016.12.08

(71)申请人 北京莱伯泰科仪器股份有限公司
地址 101312 北京市顺义区空港工业区B区
安庆大街6号

(72)发明人 刘永利 苏丽评 朱苗苗 芦明星
谢新刚 丁一 牛宗萌 张晓辉
胡克 邓宛梅

(74)专利代理机构 北京科龙寰宇知识产权代理
有限责任公司 11139
代理人 孙皓晨 李林

(51)Int.Cl.
G01N 30/14(2006.01)

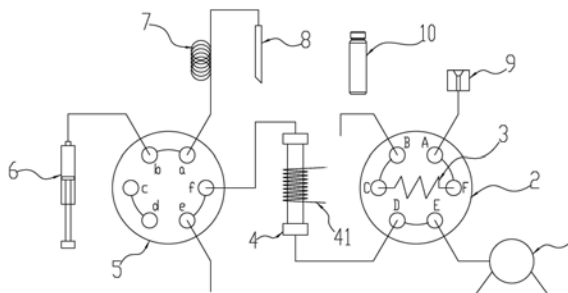
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

用于凝胶色谱净化系统的小型化装置及其使用方法

(57)摘要

本发明提供一种用于凝胶色谱净化系统的小型化装置及其使用方法,包括有第一通路选择阀与第二通路选择阀,所述第一通路选择阀是二位六通阀,其一号接口连通进样口,其三号接口通过定量管路连通其六号接口,其四号接口连通至凝胶色谱柱的入口端,其五号接口连通输液泵;所述第二通路选择阀也是二位六通阀,其第一接口连通缓存管路再连通进样针,其第二接口连通注射泵,其第六接口连通至凝胶色谱柱的出口端;在工作过程中,通过切换第一通路选择阀和第二通路选择阀的工作状态,并使输液泵和折射泵交替运行,能够顺利完成凝胶色谱净化工作。



1. 一种用于凝胶色谱净化系统的小型化装置,其特征在于:包括有第一通路选择阀(2)与第二通路选择阀(5),其中:

所述第一通路选择阀(2)是二位六通阀,其一号接口(A)连通进样口(9),其三号接口(C)通过定量管路(3)连通其六号接口(F),其四号接口(D)连通至凝胶色谱柱(4)的入口端,其五号接口(E)连通输液泵(1);

所述第二通路选择阀(5)也是二位六通阀,其第一接口(a)连通缓存管路(7)再连通进样针(8),其第二接口(b)连通注射泵(6),其第六接口(f)连通至凝胶色谱柱(4)的出口端;

所述第一通路选择阀(2)与第二通路选择阀(5)均具有第一状态和第二状态共两个工作状态,其中:

在第一状态下,一号接口(A)连通六号接口(F),二号接口(B)连通三号接口(C),四号接口(D)连通五号接口(E);第一接口(a)连通第六接口(f),第二接口(b)连通第三接口(c),第四接口(d)连通第五接口(e);

在第二状态下,一号接口(A)连通二号接口(B),三号接口(C)连通四号接口(D),五号接口(E)连通六号接口(F);第一接口(a)连通第二接口(b),第三接口(c)连通第四接口(d),第五接口(e)连通第六接口(f)。

2. 根据权利要求1所述的用于凝胶色谱净化系统的小型化装置,其特征在于:所述第一通路选择阀(2)的二号接口(B)连通第一废液管路(14)。

3. 根据权利要求1所述的用于凝胶色谱净化系统的小型化装置,其特征在于:所述第二通路选择阀(5)的第三接口(c)与第四接口(d)为预留接口。

4. 根据权利要求1所述的用于凝胶色谱净化系统的小型化装置,其特征在于:所述第二通路选择阀(5)的第五接口(e)连通第二废液管路(15)。

5. 根据权利要求1所述的用于凝胶色谱净化系统的小型化装置,其特征在于:所述凝胶色谱柱(4)设有温控装置(41)。

6. 一种用于凝胶色谱净化系统的小型化装置的使用方法,其特征在于:使用如权利要求1-5中任一项所述的用于凝胶色谱净化系统的小型化装置,该使用方法包括如下步骤:

所述第一通路选择阀(2)处于第一状态,而第二通路选择阀(5)处于第二状态,进样针(8)移至盛装有待净化样品的储液瓶上方,由注射泵(6)反向工作将待净化样品经由进样针(8)吸入注射泵(6)中;

进样针(8)移至进样口(9)上方,待净化样品由注射泵(6)正向泵入第二通路选择阀(5)的第二接口(b),流经第一接口(a)送入进样针(8),然后自进样口(9)输送至第一通路选择阀(2)的第一接口(a),然后经第一通路选择阀(2)的第六接口(f)进入定量管路(3)中;

然后调整第一通路选择阀(2)进入第二状态,输液泵(1)开始工作,将流动载液输送至第一通路选择阀(2)的第五接口(e),流经第六接口(f)后带动定量管路(3)中的待净化样品经第一通路选择阀(2)的第三接口(c)、第四接口(d)流入凝胶色谱柱(4)的入口端,进行GPC净化,从而使待净化样品中的干扰物质与目标物质在凝胶色谱柱(4)中产生分离,通过分子先大后小的顺序自凝胶色谱柱(4)中流出;

待所述目标物质自凝胶色谱柱(4)的出口端流出后,调整第二通路选择阀(5)进入第一状态,携带着所述目标物质的收集液流经第二通路选择阀(5)的第六接口(f)、第一接口(a)后缓存至缓存管路(7)中,直到所述目标物质完全从凝胶色谱柱(4)中流出;

之后,所述进样针(8)移动至气相色谱进样口(9)上方,注射泵(6)工作,将缓存管路(7)中的所述目标物质泵入气相色谱检测系统中,从而对所述目标物质进行分析。

7.根据权利要求6所述的用于凝胶色谱净化系统的小型化装置的使用方法,其特征在于:最后将第一通路选择阀(2)与第二通路选择阀(5)复位至初始位置,由输液泵(1)输出流动载液对包括凝胶色谱柱(4)的液体回路进行清洗;由注射泵(6)吸取清洗溶剂,对缓冲管路及进样口(9)进行清洗。

用于凝胶色谱净化系统的小型化装置及其使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于凝胶色谱净化系统的小型化装置及其使用方法,具体的说就是用于前处理净化的凝胶色谱净化系统的小型化系统,通过与其它处理平台直接挂载联机,设定收集开始时间与收集结束时间,得到某段时间的色谱柱流出物,直接连接气相色谱仪进样分析或收集至特定位置。

背景技术

[0002] 凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography),又称凝胶净化色谱,体积排阻色谱等(Size Exclusion Chromatography) SEC,简称GPC,是一项比较传统的分离技术,GPC的柱子由化学惰性的中空小球组成,利用空间排阻的原理对样品进行分离。

[0003] 凝胶渗透色谱(GPC)是六十年代发展起来的一种分离技术,它是基于多孔凝胶对不同大小的排阻效应进行分离。主要应用于农产品及食品中农药残留,环保领域中对土壤、污水中残留化合物的净化处理。根据不同样品溶剂内溶质分子大小进行分离,凝胶色谱柱所填充的凝胶具有不同尺寸的孔穴,凝胶孔径与分离组分分子大小相应,当大小不同的组分分子随流动相进入凝胶,所能在孔穴的保留程度不同,大分子不能进入孔穴,而分子越小进入孔穴越深,因而保留时间不同,试样中各组分按分子大小进行洗脱。当样品进入凝胶柱时,大分子物质如:蛋白质、色素、脂肪等被排除在凝胶填料的小孔外,直接随流动相流出色谱柱。

[0004] 近年来,随着食品和环境分析中对GPC样品制备的需求增加,使用GPC净化能够从土壤、淤泥、动物组织的有机溶剂提取物中去除大分子物质能极大的提高工作效率,并能够保护分析仪器不受污染损坏,延长分析仪器的使用寿命。

[0005] 随着GC、GC-MS等仪器的普及,传统GPC净化系统缺陷日益凸显。例如:EPA 3640方法规定所使用的柱规格为25mm×70cm,标准流速为5ml/min。进样体积为2~10ml,通常收集时间为12~30min不等,根据此条件,净化后的标准物质与流动相混合后的收集溶剂将至少收集60~150ml,而GC、GC-MS等仪器的进样量为 μL 级,所收集溶剂需要进行浓缩后才能进行目标物的测定,除去检测时间准备时间约在1~2小时左右,而且中间存在多次转移和处理的过程,容易造成目标物会有一定的损失。收集溶剂多不仅造成溶剂浪费而且浓缩过程会向外排放大量溶剂,对环境很不友好。

[0006] 所以传统GPC净化系统的缺点凸显为需要大量时间、浪费溶剂、易造成二次污染、易造成目标物的损失影响分析定量、定性结果。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种用于凝胶色谱净化系统的小型化装置及其使用方法,即根据凝胶色谱的原理,样品物质会根据分子的体积大小顺序通过凝胶色谱柱,大分子首先通过凝胶色谱柱,之后被保留的小分子目标物质随后流出凝胶色谱柱。那么对于GPC净化系统,关键在于能够提高工作效率,减少溶剂的使用,适应当代环境中分析手段与促进环境保

护。对于GPC方法而言,关键是系统能够提供稳定的回收率,能够对待测物质的开始收集时间与结束收集时间进行控制,这样才能符合应用所需的使干扰物质与待测物质分离,得到稳定净化的目的。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0009] 一种用于凝胶色谱净化系统的小型化装置,其特征在于:包括有第一通路选择阀与第二通路选择阀,其中:

[0010] 所述第一通路选择阀是二位六通阀,其一号接口连通进样口,其三号接口通过定量管路连通其六号接口,其四号接口连通至凝胶色谱柱的入口端,其五号接口连通输液泵;

[0011] 所述第二通路选择阀也是二位六通阀,其第一接口连通缓存管路再连通进样针,其第二接口连通注射泵,其第六接口连通至凝胶色谱柱的出口端;

[0012] 所述第一通路选择阀与第二通路选择阀均具有第一状态和第二状态共两个工作状态,其中:

[0013] 在第一状态下,一号接口连通六号接口,二号接口连通三号接口,四号接口连通五号接口;第一接口连通第六接口,第二接口连通第三接口,第四接口连通第五接口;

[0014] 在第二状态下,一号接口连通二号接口,三号接口连通四号接口,五号接口连通六号接口;第一接口连通第二接口,第三接口连通第四接口,第五接口连通第六接口。

[0015] 所述的用于凝胶色谱净化系统的小型化装置,其中:所述第一通路选择阀的二号接口连通第一废液管路。

[0016] 所述的用于凝胶色谱净化系统的小型化装置,其中:所述第二通路选择阀的第三接口与第四接口为预留接口。

[0017] 所述的用于凝胶色谱净化系统的小型化装置,其中:所述第二通路选择阀的第五接口连通第二废液管路。

[0018] 所述的用于凝胶色谱净化系统的小型化装置,其中:所述凝胶色谱柱设有温控装置。

[0019] 本发明还提供一种用于凝胶色谱净化系统的小型化装置的使用方法,其特征在于:使用上述用于凝胶色谱净化系统的小型化装置,该使用方法包括如下步骤:

[0020] 所述第一通路选择阀处于第一状态,而第二通路选择阀处于第二状态,进样针移至盛有待净化样品的储液瓶上方,由注射泵反向工作将待净化样品经由进样针吸入注射泵中;

[0021] 进样针移至进样口上方,待净化样品由注射泵正向泵入第二通路选择阀的第二接口,流经第一接口送入进样针,然后自进样口输送至第一通路选择阀的第一接口,然后经第一通路选择阀的第六接口进入定量管路中;

[0022] 然后调整第一通路选择阀进入第二状态,输液泵开始工作,将流动载液输送至第一通路选择阀的第五接口,流经第六接口后带动定量管路中的待净化样品经第一通路选择阀的第三接口、第四接口流入凝胶色谱柱的入口端,进行净化,从而使待净化样品中的干扰物质与目标物质在凝胶色谱柱中产生分离,通过分子先大后小的顺序自凝胶色谱柱中流出;

[0023] 待所述目标物质自凝胶色谱柱的出口端流出后,调整第二通路选择阀进入第一状态,携带着所述目标物质的收集液流经第二通路选择阀的第六接口、第一接口后缓存至缓

存管路中,直到所述目标物质完全从凝胶色谱柱中流出;

[0024] 之后,所述进样针移动至气相色谱进样口上方,注射泵工作,将缓存管路中的所述目标物质泵入气相色谱检测系统中,从而对所述目标物质进行分析。

[0025] 所述的用于凝胶色谱净化系统的小型化装置的使用方法,其中:最后将第一通路选择阀与第二通路选择阀复位至初始位置,由输液泵输出流动载液对包括凝胶色谱柱的液体回路进行清洗;由注射泵吸取清洗溶剂,对缓冲管路及进样口进行清洗。

[0026] 相比于传统的凝胶色谱净化系统的进样方法和净化过程,本发明的优点如下:

[0027] (1)、本发明应用凝胶色谱净化系统的小型化,解决了小体积样品的进样问题,进样量只需10~20ul;

[0028] (2)、本发明使用微型色谱柱,柱流速在100ul/min,节约溶剂用量,降低实验成本;

[0029] (3)、本发明可与其它进样器联机解决样品制备后的样品直接进样问题;

[0030] (4)、本发明目标物收集体积可以控制在200ul以内,配合GC大体积进样,完全可以在收集后直接进样,而不用进一步的浓缩,节约了很大一段时间,提高了凝胶净化的整体效率;

[0031] (5)、本发明避免了大量溶剂的使用和向环境中排放同时达到节约溶剂,降低实验成本,绿色环保的目的;

[0032] (6)、本发明可以对柱温进行控制,达到稳定的实验环境,解决实验一致性。

附图说明

[0033] 图1为本发明系统原理图;

[0034] 图2为本发明装置在前处理进样平台挂载示意图;

[0035] 图3为本发明装置实际工作后样品分析结果。

[0036] 附图标记说明:1输液泵;2第一通路选择阀;3定量管路;4凝胶色谱柱;41温控装置;5第二通路选择阀;6注射泵;7缓存管路;8进样针;9进样口;10储液瓶;11安装支架;12通讯模块;13前处理进样平台;14第一废液管路;15第二废液管路。

具体实施方式

[0037] 以下结合附图说明进一步介绍本实发明。

[0038] 图1所示,是本发明系统原理图,由图可知:

[0039] 一种用于凝胶色谱净化系统的小型化装置,包括有第一通路选择阀2与第二通路选择阀5,其中:

[0040] 所述第一通路选择阀2是二位六通阀,其一号接口A连通进样口9,其二号接口B连通第一废液管路14,其三号接口C通过定量管路3连通其六号接口F,其四号接口D连通至凝胶色谱柱4的入口端,其五号接口E连通高压输液泵1;

[0041] 所述第二通路选择阀5也是二位六通阀,其第一接口a连通缓存管路7再连通进样针8,其第二接口b连通注射泵6,其第三接口c与第四接口d为预留接口,其第五接口e连通第二废液管路15,其第六接口f连通至凝胶色谱柱4的出口端,所述凝胶色谱柱4设有温控装置41;

[0042] 所述第一通路选择阀2与第二通路选择阀5的工作方式是一样的,具有第一状态和

第二状态共两个工作状态,在第一状态下,一号接口A连通六号接口F,二号接口B连通三号接口C,四号接口D连通五号接口E,在第二状态下,一号接口A连通二号接口B,三号接口C连通四号接口D,五号接口E连通六号接口F。

[0043] 本发明小型化可联机装置,设置有与其它分析仪器或样品前处理平台连接的安装支架、管路、通讯线或无线通讯模块等(如图2所示),可单独工作也可联机工作,其工作过程如下:

[0044] 所述第一通路选择阀2处于第一状态,而第二通路选择阀5处于第二状态,进样针8移至盛装有待净化样品的储液瓶上方,由注射泵6反向工作将待净化样品经由进样针8吸入注射泵6中,进样针8移至进样口9上方,待净化样品由注射泵6正向泵入第二通路选择阀5的第二接口b,流经第一接口a送入进样针8,然后自进样口9输送至第一通路选择阀2的第一接口a,然后经第一通路选择阀2的第六接口f进入定量管路3中;

[0045] 然后调整第一通路选择阀2进入第二状态,输液泵1开始工作,将流动载液输送至第一通路选择阀2的第五接口e,流经第六接口f后带动定量管路3中的待净化样品经第一通路选择阀2的第三接口c、第四接口d流入凝胶色谱柱4的入口端,进行GPC净化,从而使待净化样品中的干扰物质与目标物质在凝胶色谱柱4中产生分离,通过分子先大后小的顺序自凝胶色谱柱4中流出;

[0046] 待所述目标物质自凝胶色谱柱4的出口端流出后,调整第二通路选择阀5进入第一状态,携带着所述目标物质的收集液流经第二通路选择阀5的第六接口f、第一接口a后缓存至缓存管路7中,直到所述目标物质完全从凝胶色谱柱4中流出;

[0047] 之后,所述进样针8移动至气相色谱进样口9上方,注射泵6工作,将缓存管路7中的所述目标物质泵入气相色谱检测系统中,从而对所述目标物质进行分析;

[0048] 最后,将第一通路选择阀2与第二通路选择阀5复位至初始位置,由输液泵1输出流动载液对包括凝胶色谱柱4的液体回路进行清洗;由注射泵6吸取清洗溶剂,对缓冲管路及进样口9进行清洗。

[0049] 以下结合图2对本发明进一步的说明:由图2所示,本发明通过安装支架11可直接挂在前处理进样平台13,通过通讯模块12能够与前处理进样平台11进行通讯协同工作,所述缓存管路7与进样针8相连,可进行样品的取样与收集工作。

[0050] 对于本领域技术人员而言,本发明在上述实施例的基础上,可作出许多等同替换,例如:

[0051] 所述凝胶色谱柱4安放于可控制温度的腔体内。

[0052] 所述进样口9设有用于与进样针8密封的接口。

[0053] 可以使用进样针8进行待测样品的泵入、进样口9与定量管路3的清洗,也可使用第三方所设的其它进样工具,如注射器、进样针8等均可实现其进样、清洗功能。

[0054] 结合图3对本发明装置的可行性进行进一步的说明:将含有17种有机氯农药的待净化样品通过本发明装置进行净化、收集,收集液最后直接进入气相色谱质谱联用仪的进样口9并进行分析,实际工作后得到的分析结果即为图3所示。图3中完全可以找出对应的17种有机氯农药的色谱峰,且峰型良好,信号基线干净,说明经过本发明装置的净化17种有机氯农药很好的和样品中杂质进行了分离,并且没有目标峰的丢失。本发明装置可以很好的实现在线净化、收集和与GC、GC/MS联机的功能。

[0055] 下表为发明装置和传统GPC装置在使用过程中的差异性对比表：

[0056]

项目	传统GPC	小型化GPC
进样体积	2~10mL	10~20 μ L
耗时	1~2小时	15分钟
溶剂用量	大于150mL	1~2mL
与GC联用	不可	可以

[0057] 如上表所示,传统GPC装置一般做一个样品需要2~10mL样品量,1~2小时的耗时,消耗大于150mL的溶剂,并且不能实现和GC、GC/MS等检测仪器的联机。而本发明装置做一个样品只需10~20 μ L样品量,15分钟左右,溶剂耗用量在仅为1~2mL,而且本发明装置可以和GC、GC/MS等检测仪器进行联机。本发明装置相对于传统GPC装置在溶剂和时间成本上有了明显的提高,而且减少了人为操作,提高总体的稳定性和可靠性。

[0058] 以上说明对本发明而言只是说明性的,而非限制性的,本领域普通技术人员理解,在不脱离权利要求所限定的精神和范围的情况下,可作出许多修改、变化或等效,但都将落入本发明的保护范围之内。

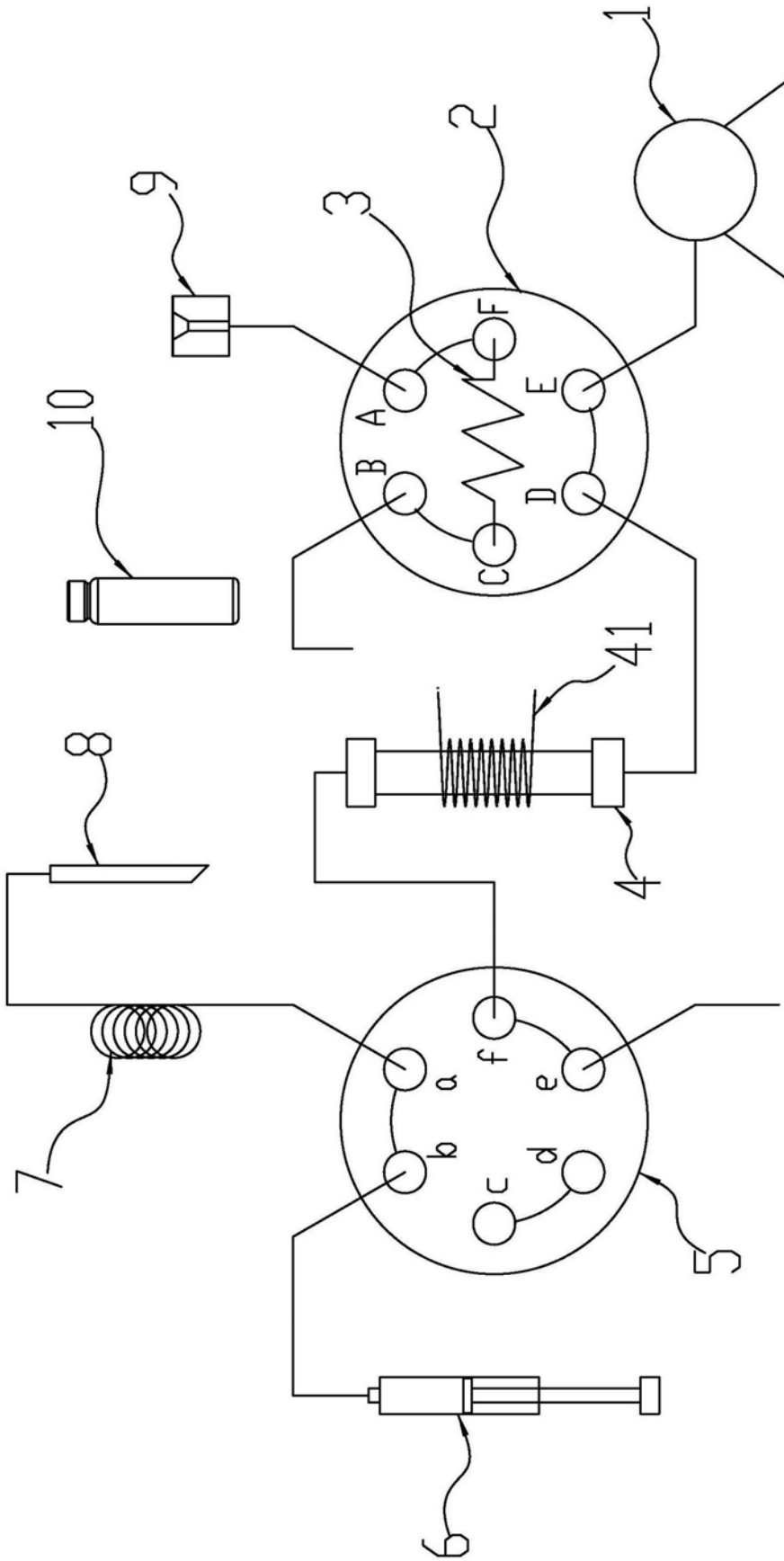


图1

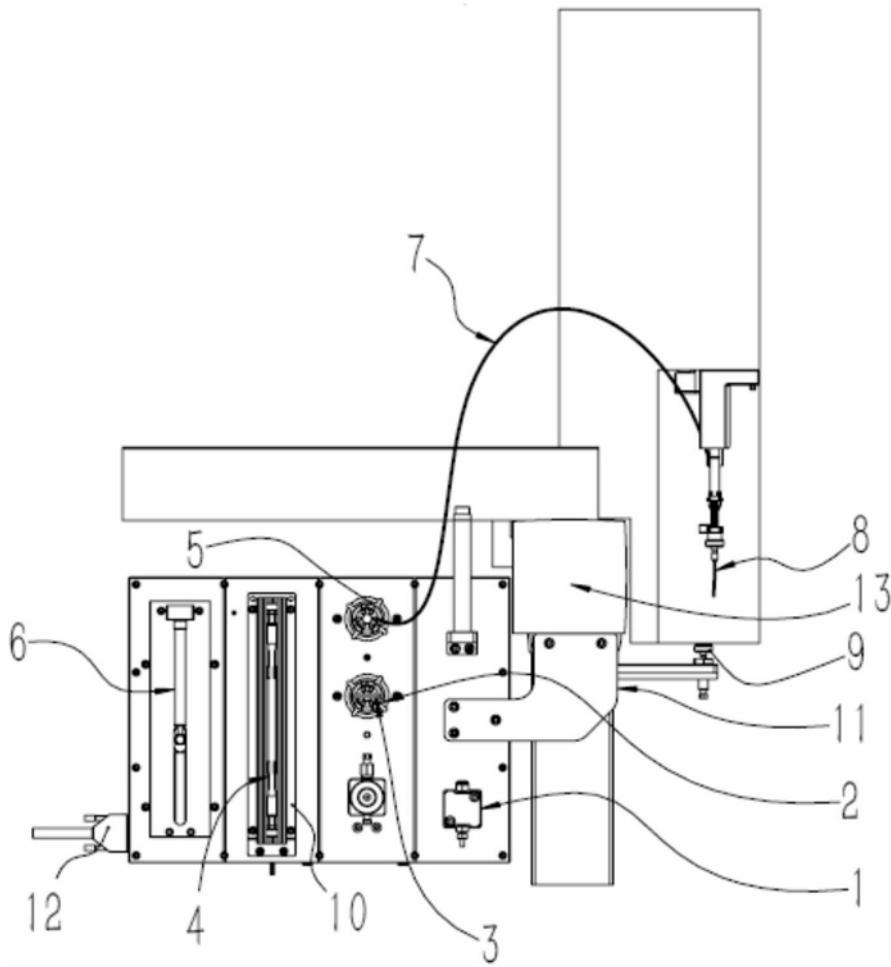


图2

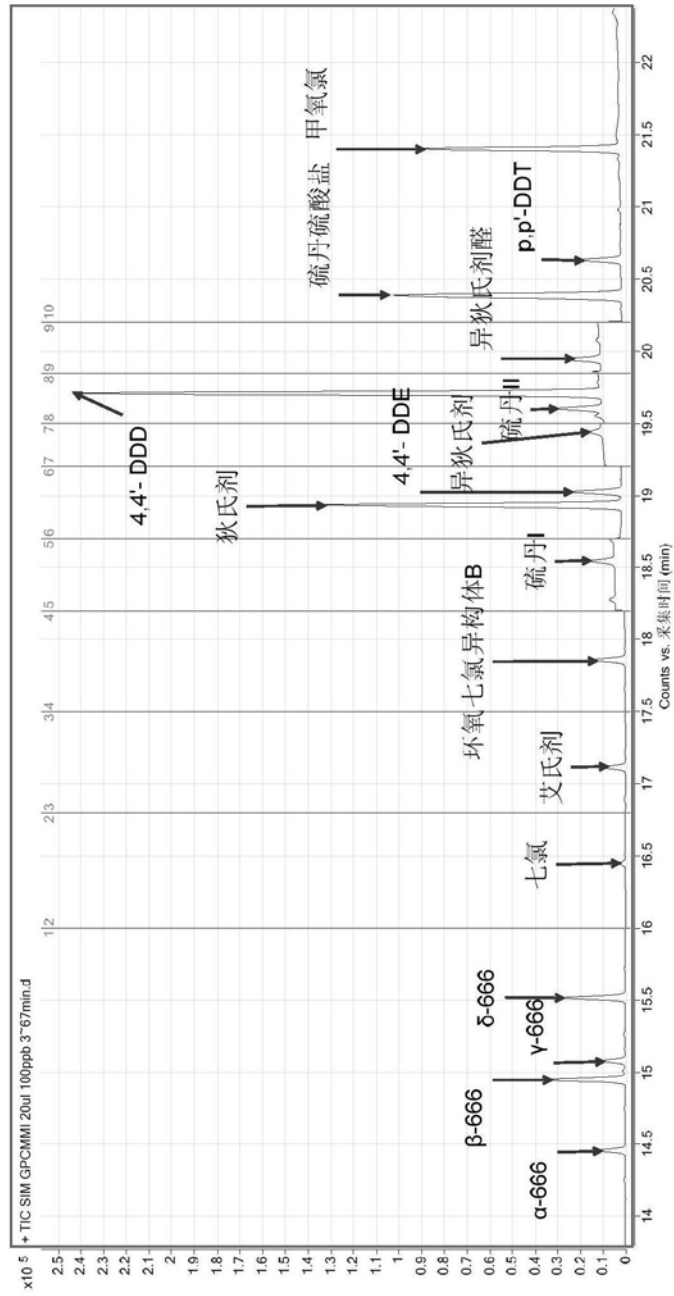


图3