



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107328886 A

(43)申请公布日 2017. 11. 07

(21)申请号 201610279123.2

(22)申请日 2016.04.28

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油勘
探开发研究院

(72)发明人 张志荣 秦建中 刘伟新 陶国亮

(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限
公司 11372

代理人 张文娟 朱绘

(51)Int. Cl.

G01N 30/30(2006.01)

G01N 30/16(2006.01)

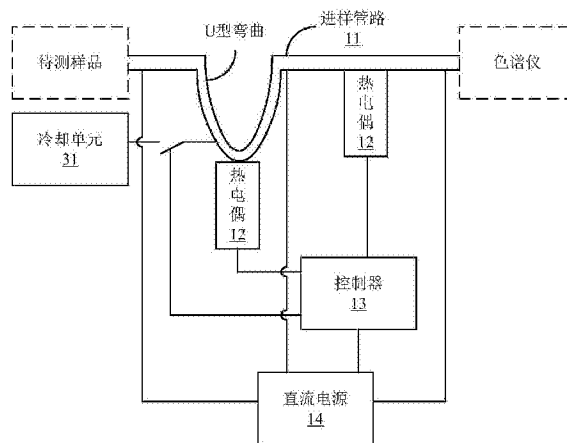
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

色谱在线分析系统的进样装置及利用其处
理样品的方法

(57)摘要

本发明公开了一种色谱在线分析系统的进
样装置及利用其处理样品的方法,该装置包括进
样管路,连接待测样品与色谱仪的管状通路,其
在输送待测样品的过程中被直接加热和/或冷却
以实现对待测样品的处理;热电偶,与进样管路
及控制器相连接,用于测量所述进样管路的温
度;控制器,根据待测样品的物质传输要求及测
量得到的所述进样管路的温度值控制对所述进
样管路的温度调节。该装置保证了不同分子量物
质的富集、快速释放,同时管路保温均匀,避免
了待测物质在进入色谱仪之前的残留,提高了检
测的精度。



1. 一种色谱在线分析系统的进样装置,包括:

进样管路,连接待测样品与色谱仪的管状通路,其在输送待测样品的过程中被直接加热和/或冷却以实现对待测样品的处理;

热电偶,与进样管路及控制器相连接,用于测量所述进样管路的温度;

控制器,根据待测样品的物质传输要求及测量得到的所述进样管路的温度值控制对所述进样管路的温度调节。

2. 根据权利要求1所述的装置,其特征在于,还包括直流电源,与所述控制器与进样管路相连接,根据所述控制器的指令分段加热所述进样管路。

3. 根据权利要求2所述的装置,其特征在于,所述进样管路为直线型管状通路,在所述进样管路靠近待测样品的进样口设置有直流电源的输入端或输出端,在所述进样管路靠近色谱仪的出样口设置有直流电源的输出端或输入端以在所述进样管路与直流电源之间形成回路,利用回路中与所述进样管路对应的电阻产生热效应加热待测样品。

4. 根据权利要求3所述的装置,其特征在于,在所述进样管路的进样口与出样口之间设置有至少一对直流电源的输入端和输出端,所述直流电源的输入端和输出端分别和其他与其相邻的直流电源的输出端和输入端形成回路以实现对所述进样管路的分段加热。

5. 根据权利要求2所述的装置,其特征在于,还包括冷却单元,与所述控制器相连接,根据控制器的指令加载到所述进样管路或从所述进样管路卸载。

6. 根据权利要求5所述的装置,其特征在于,所述进样管路为具有至少一个U型弯曲的管状通路,在每个U型弯曲的管状通路部分配置有一个冷却单元以实现待测样品的富集。

7. 根据权利要求6所述的装置,其特征在于,在包含U型弯曲与不包含U型弯曲的管状通路部分分别设置有多对直流电源的输入端和/或输出端以形成多个加热回路。

8. 根据权利要求6或7所述的装置,其特征在于,当所述进样管路具有多个U型弯曲时,对应于各U型弯曲的冷却单元分别设置为不同的温度以实现待测样品的分段富集与提取。

9. 根据权利要求1所述的装置,其特征在于,制作所述进样管路的材料包括金属。

10. 一种利用如权利要求6至8中任一项所述的色谱在线分析系统的进样装置处理样品的方法,包括:

加载冷却单元;

利用冷却单元冷却待测样品至设定的第一温度值,使待测样品富集在所述U型弯曲的管状通路中;

卸载冷却单元;

利用直流电源加热待测样品至设定的第二温度值,使待测样品释放进入分析仪器。

色谱在线分析系统的进样装置及利用其处理样品的方法

技术领域

[0001] 本发明属于地质样品成分分析领域,尤其涉及一种色谱在线分析系统的进样装置及利用其处理样品的方法。

背景技术

[0002] 色谱分析方法是一种高效的化学分析方法,已普遍应用于地质样品的成分分析。对于一些无法实现物质制备前处理的样品来说,需要通过管路将待测物质传入色谱仪,称之为在线分析。

[0003] 在现有的色谱在线分析系统和分析方法中,普遍采用的是加热丝盘绕传输线进行热传导已达到加热的效果,同时外加保温层,例如美国CDS公司的Pyroprobe系列产品等。其存在的主要问题在于,一方面,加热丝同时又作为热电偶,温度仅能代表加热丝的温度,而不能反映传输线的实际温度;另一方面,加热丝缠绕热传导的方式无法保证在整个传输线上的温度均匀,因此造成系统中非常容易存在“冷点”,进而导致待测样品在进入色谱仪之前的残留问题严重,影响实际使用效果;第三,加热丝容易断裂而导致仪器损坏;第四,现有装置无法同时实现物质冷冻富集以及加热传输的功能,在分析分子量分布范围较宽的样品时,容易造成由于不同分子量物质传输时间的差异而导致的色谱峰拖尾的现象。

[0004] 综上,亟需对现有的色谱在线分析系统提出新的加热和传输方式以解决其温度控制不均匀、不准确造成的样品残留问题,同时实现物质富集后可提高分析的效果。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题之一是需要对现有的色谱在线分析系统进行改进以解决其温度控制不均匀造成的样品残留问题以及无法同时实现冷冻富集和加温传输的缺陷。

[0006] 为了解决上述技术问题,本申请的实施例首先提供了一种色谱在线分析系统的进样装置,包括进样管路,连接待测样品与色谱仪的管状通路,其在输送待测样品的过程中被直接加热和/或冷却以实现对待测样品的处理;热电偶,与进样管路及控制器相连接,用于测量所述进样管路的温度;控制器,根据待测样品的物质传输要求及测量得到的所述进样管路的温度值控制对所述进样管路的温度调节。

[0007] 优选地,还包括直流电源,与所述控制器与进样管路相连接,根据所述控制器的指令分段加热所述进样管路。

[0008] 优选地,所述进样管路为直线型管状通路,在所述进样管路靠近待测样品的进样口设置有直流电源的输入端或输出端,在所述进样管路靠近色谱仪的出样口设置有直流电源的输出端或输入端以在所述进样管路与直流电源之间形成回路,利用回路中与所述进样管路对应的电阻产生热效应加热待测样品。

[0009] 优选地,在所述进样管路的进样口与出样口之间设置有至少一对直流电源的输入端和输出端,所述直流电源的输入端和输出端分别和其他与其相邻的直流电源的输出端和

输入端形成回路以实现与所述进样管路的分段加热。

[0010] 优选地,还包括冷却单元,与所述控制器和进样管路相连接,根据控制器的指令加载到所述进样管路或从所述进样管路卸载。

[0011] 优选地,所述进样管路为具有至少一个U型弯曲的管状通路,在每个U型弯曲的管状通路部分配置有一个冷却单元以实现待测样品的富集。

[0012] 优选地,在包含U型弯曲与不包含U型弯曲的管状通路部分分别设置有多对直流电源的输入端和/或输出端以形成多个加热回路。

[0013] 优选地,当所述进样管路具有多个U型弯曲时,对应于各U型弯曲的冷却单元分别设置为不同的温度以实现待测样品的分段富集与提取。

[0014] 优选地,制作所述进样管路的材料包括金属。

[0015] 本申请的实施例还提供了一种利用色谱在线分析系统的进样装置处理样品的方法,包括加载冷却单元;利用冷却单元冷却待测样品至设定的第一温度值,使待测样品富集在所述U型弯曲的管状通路中;卸载冷却单元;利用直流电源加热待测样品至设定的第二温度值,使待测样品释放进入分析仪器。

[0016] 与现有技术相比,上述方案中的一个或多个实施例可以具有如下优点或有益效果:

[0017] 通过采用金属材质的进样管路,并通过对进样管路加载直流电流或者在U型管路部分加载冷却液,对管路进行分段加热和/或冷却,保证了不同分子量物质的富集、快速释放,同时管路保温均匀,避免了待测物质在进入色谱仪之前的残留,提高了检测的精度。

[0018] 本发明的其他优点、目标,和特征在某种程度上将在随后的说明书中进行阐述,并且在某种程度上,基于对下文的考察研究对本领域技术人员而言将是显而易见的,或者可以从本发明的实践中得到教导。本发明的目标和其他优点可以通过下面的说明书,权利要求书,以及附图中所特别指出的结构来实现和获得。

附图说明

[0019] 附图用来提供对本申请的技术方案或现有技术的进一步理解,并且构成说明书的一部分。其中,表达本申请实施例的附图与本申请的实施例一起用于解释本申请的技术方案,但并不构成对本申请技术方案的限制。

[0020] 图1为根据本发明第一实施例的色谱在线分析系统的进样装置的结构示意图;

[0021] 图2为根据本发明第二实施例的色谱在线分析系统的进样装置的结构示意图;

[0022] 图3为根据本发明第三实施例的色谱在线分析系统的进样装置的结构示意图;

[0023] 图4为利用本发明实施例的色谱在线分析系统的进样装置处理样品的方法的流程示意图;

[0024] 图5为根据本发明第四实施例的色谱在线分析系统的进样装置的结构示意图。

具体实施方式

[0025] 以下将结合附图及实施例来详细说明本发明的实施方式,借此对本发明如何应用技术手段来解决技术问题,并达成相应技术效果的实现过程能充分理解并据以实施。本申请实施例以及实施例中的各个特征,在不相冲突前提下可以相互结合,所形成的技术方案

均在本发明的保护范围之内。

[0026] 本发明的进样装置能够实现均匀、无冷点的加热效果,可以解决烃类物质从样品源进入气相色谱进行组分分析过程中的残留问题。先结合具体的实施例详细说明。

[0027] 实施例一:

[0028] 如图1所示,进样装置用于连接待测样品与色谱仪,包括进样管路11、热电偶12、控制器13以及直流电源14。

[0029] 具体的,进样管路11分别连接待测样品(如样品池等)和色谱仪(如毛细色谱柱等),是输送待测物质的通道。进样管路为一直线型管状通路,在输送待测样品的过程中,通过直接对该管状通路进行加热来保证不同沸点化合物的传输。

[0030] 进样管路11由均匀的金属材质(例如不锈钢)制成,能够传导电流,且由于进样管路11本身具有一定的电阻,在将其连接进入电流回路后,该进样管路11会产生热效应,释放热量,用于对其中输送的待测样品进行加热。

[0031] 由于进样管路11的均匀性,因此利用其进行加热的效果在整个管状通路的长度方向与径向上均是均匀的,因此本实施例中的进样管路11能够提高对待测样品加热和保温的均匀性,进而有效地避免现有技术中由于加热不均与而导致的待测样品的残留的问题,解决了色谱在线分析中的物质残留。

[0032] 热电偶12与进样管路11连接,用于测量进样管路11的温度。如图1所示,一般将热电偶12设置于进样管路的被加热的部分的中间的位置以便准确测量得到管路的温度。

[0033] 在本实施例中,由于进样管路11是被加热的对象,因此将热电偶12直接与进样管路11相连接反映的是进样管路11的实际温度,而现有技术中只能测量得到电阻丝的温度而不能准确地得到管路的温度,因此本实施例的装置有利于提高检测的精度。

[0034] 控制器13与热电偶12相连接,接收热电偶12的测量数据,根据待测样品的物质传输要求以及测量得到的进样管路11的温度控制进样管路11进行温度调节。具体包括,开始或切断对进样管路11的加热及保温温度等。举例而言,通过收集热电偶12的反馈信息,当温度达到设定的温度值时,控制器13切断加热电流。当温度低于设定的温度值时,控制器13接通加热电流开始对待测样品加热。

[0035] 直流电源14与进样管路11相连接,形成回路用于对进样管路11进行加热。如图1所示,在进样管路11靠近待测样品的一端为进样管路11的进样口,在进样口处设置有直流电源14的输入端(阳极)或输出端(阴极),在进样管路11靠近色谱仪的一端为进样管路11的出样口,在出样口处设置有直流电源14的输出端(阴极)或输入端(阳极),即加热电流的方向不会影响加热的效果。

[0036] 直流电源14一般采用低电压、大电流的形式,可以确保加热的高速与安全。还通过控制器13调节加热的速率。利用控制器13调节直流电源14,的输出电流,电流越大,加热速率越高,实现了加热速率的可调节。

[0037] 本发明实施例的进样装置能够有效地提高色谱在线分析中传输线的加热效率和均匀性。

[0038] 实施例二:

[0039] 在本实施例中,利用直流电源14在进样管路11的任意部分构成电流回路,进而实现对待测样品的分段加热。

[0040] 如图2所示,在进样管路11的进样口与出样口之间还设置有一对直流电源的输入端和输出端。若在进样管路11的进样口处已经设置了直流电源的输入端,则该输入端与位于进样口与出样口之间的直流电源的输出端构成电流回路,而位于进样口与出样口之间的直流电源的输入端则与进样管路11的出样口处的直流电源的输出端构成另一条电流回路,这样,在整个进样管路11上形成两个电流回路。

[0041] 进一步地,如果在直流电源14内部分别设置多个电压值相同或不同的直流电源,且利用上述直流电源分别对两个电流回路供电。然后通过控制器13分别调节连接入每个回路的电源的输出电流的大小,就可以实现进样管路的分段加热。

[0042] 需要说明的是,设置在进样管路11的进样口与出样口之间的直流电源的输入端和输出端不限于一对,可以为多对。

[0043] 本实施例的进样装置实现了对待测样品的分段加热,能够满足复杂的测试要求,扩展了色谱分析的领域。

[0044] 实施例三:

[0045] 在本实施例中,通过改变进样管路在局部的形状来实现待测样品的富集。

[0046] 如图3所示,进样管路11的一段为具有U型弯曲的结构,对应于该U型弯曲的管路还设置有冷却单元31。

[0047] 冷却单元31与控制器13相连接,在控制器13的指令控制下,将冷却单元31加载到呈U型弯曲的进样管路上,或将冷却单元31从呈U型弯曲的进样管路上卸载。待测物质可以在U型弯曲的进样管路处冷冻、富集后通过加热管路使其气化并进入色谱仪完成分析。

[0048] 具体的,在加载加热电流之前,首先将冷却单元31连接到U型弯曲区域上,不同沸点的物质均可被富集在该U型区域内,而样品源在此富集时间内可持续释放待测物质。当样品源的物质释放完毕之后,控制器13断开冷却单元31与U型区域的连接,同时通过控制器13加载加热电流,实现管路的快速升温。由于待测物质被冷冻富集在管壁,因此在加热过程中受热被释放,进入后续不包含U型弯曲的管路部分。

[0049] 进一步地,根据分段加热的需要,可以分别在包含U型弯曲的管状通路部分与不包含U型弯曲的管状通路部分设置多段包含直流电源的回路。举例而言,如图3所示,在进样管路11的进样口处设置有直流电源14的输入端(阳极)或输出端(阴极),在进样管路11靠近色谱仪的出样口处设置有直流电源14的输出端(阴极)或输入端(阳极),在U型弯曲管路与直线型管路的连接处设置有一对直流电源14的输出端(阴极)和输入端(阳极),以分别形成两个加热回路,且在两个回路中分别设置热电偶12,。需要注意的是,在包含U型弯曲的管状通路部分,其热电偶设置在U型弯曲所在的位置。这样便可以同时实现对待测样品的加热处理和物质富集,以便满足更加复杂的测试要求。

[0050] 图4为利用上述进样装置对待测样品进行处理的方法的流程示意图,如图所示,包括以下步骤:

[0051] 步骤S410、加载冷却单元。

[0052] 步骤S420、利用冷却单元冷却待测样品至设定的第一温度值,使待测样品富集在U型弯曲的管状通路中。

[0053] 步骤S430、卸载冷却单元。

[0054] 步骤S440、利用直流电源加热待测样品至设定的第二温度值,使待测样品释放进

入分析仪器

[0055] 冷却单元31可以采用液氮冷却罐或液氮冷却杯。

[0056] 实施例四：

[0057] 在本实施例中，设置在进样管路11上的U型弯曲的结构不再限于一个，可以为多个，且各U型弯曲结构与直线型结构根据待测样品的测试需求配合设置。

[0058] 如图4所示，进样管路11被划分为四个部分，两个U型弯曲结构与两个直线型结构相间隔布置，且对应于两个U型弯曲结构分别设置有冷却单元31，对应于两个直线型结构与直流电源14分别形成两个电流回路。进一步地，可以分别设置冷却单元31为不同的冷却温度。

[0059] 举例而言，如果采用液氮杯作为冷却单元，则可以通过液氮杯内的冷却液同时结合加热电流来实现不同温度的条件。例如调整液氮与其它溶剂(如酒精)的混合比例等。

[0060] 另外，还可以在富集时设定富集的温度，当温度低于设定值时，利用控制器13对进样管路11加载电流对其进行加热，使温度上升至设定值。

[0061] 本实施例中的进样管路，可实现不同U型区域的不同温度设定，这样可以满足不同沸点范围的化合物的分段富集，甚至有些不适合色谱分析的物质(如极性化合物)可被滞留在管路内而不参与色谱分析，有利于减少对分析的干扰，提升分析精度。

[0062] 在本实施例中，通过在进样管路11上设置多个U型弯曲，且对应于各U型弯曲的冷却单元31分别以不同的温度冷却进样管路11，实现了对待测样品的不同成分的分别提取，提取方式简便，提取效率高。

[0063] 通过上述各实施例可以看出，本发明的色谱在线分析系统的进样装置，由于采用了新的加热和冷却的方式，提高色谱在线分析装置加热的高速和保温的均匀性以及待测样品的物质富集与提取。

[0064] 在上述各实施例中，由于进样管线11是直接裸露在空气中的，因此当实验完成后，可以很快降温到室温，保证安全。

[0065] 下面分别通过两个示例来说明本发明的实施效果。

[0066] 利用本发明实施例的色谱在线分析系统的进样装置与气相色谱质谱仪相连接，分别对油气包裹体和烃源岩进行微区分析技术研究。

[0067] 在油气包裹体的分析实验中，采用如图3所示的进样装置，在靠近待测样品的一端进样管路弯曲成U型作为物质富集的冷阱。同时多加了一套热电偶和电流导线，分别控制U型管路部分和其后面的直线型管路的温度，实现了可分区域进行温度控制的双通道的实际效果。具体条件设置为：直线型管路的温度始终控制在300℃，而U型管路采用液氮直接冷却富集，然后以12V, 40A的直流电源对型管路进行加热至300℃，约需要1分钟的时间。物质被富集在U型管路中后，通过后续加热释放进入分析仪器中。

[0068] 在烃源岩微裂解分析实验中，采用如图1所示的进样装置，后部通过进样针将进样管路的出样口与气相色谱仪的进样口直接连接，同样采用12V, 40A的直流电源对进样管路直接加热，温度保持在300℃。

[0069] 本发明装置为一种色谱在线分析的进样装置，特别适合于石油地质样品的微区分析，以直流电直接对管线加热，具有快速和均匀的特点，可以解决色谱在线分析中效率低，温度不均匀等不利因素造成的物质残留，提高分析精度。

[0070] 虽然本发明所揭露的实施方式如上,但所述的内容只是为了便于理解本发明而采用的实施方式,并非用以限定本发明。任何本发明所属技术领域的技术人员,在不脱离本发明所揭露的精神和范围的前提下,可以在实施的形式上及细节上作任何的修改与变化,但本发明的专利保护范围,仍须以所附的权利要求书所界定的范围为准。

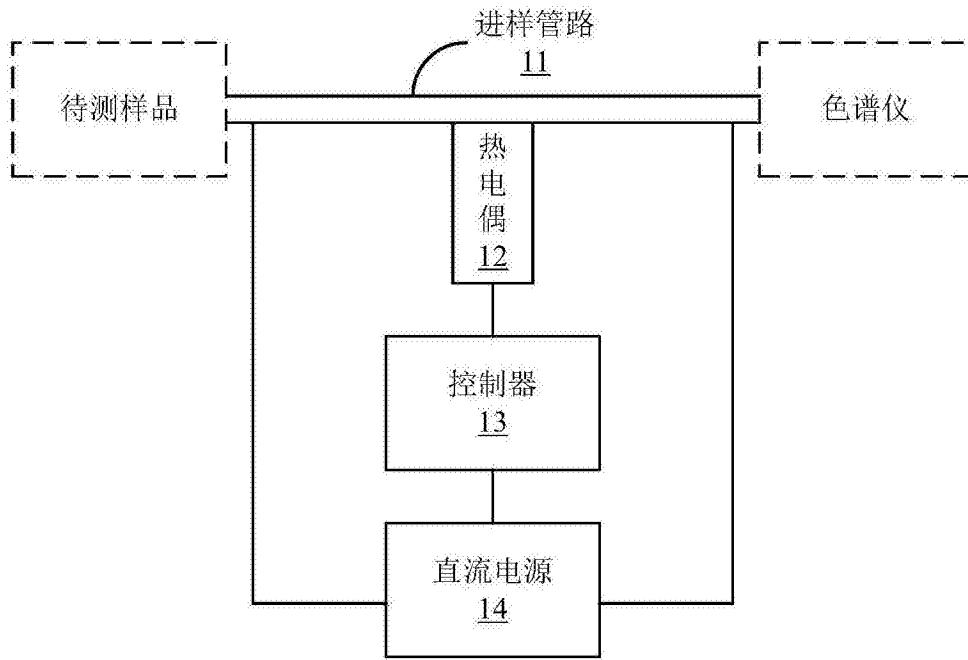


图1

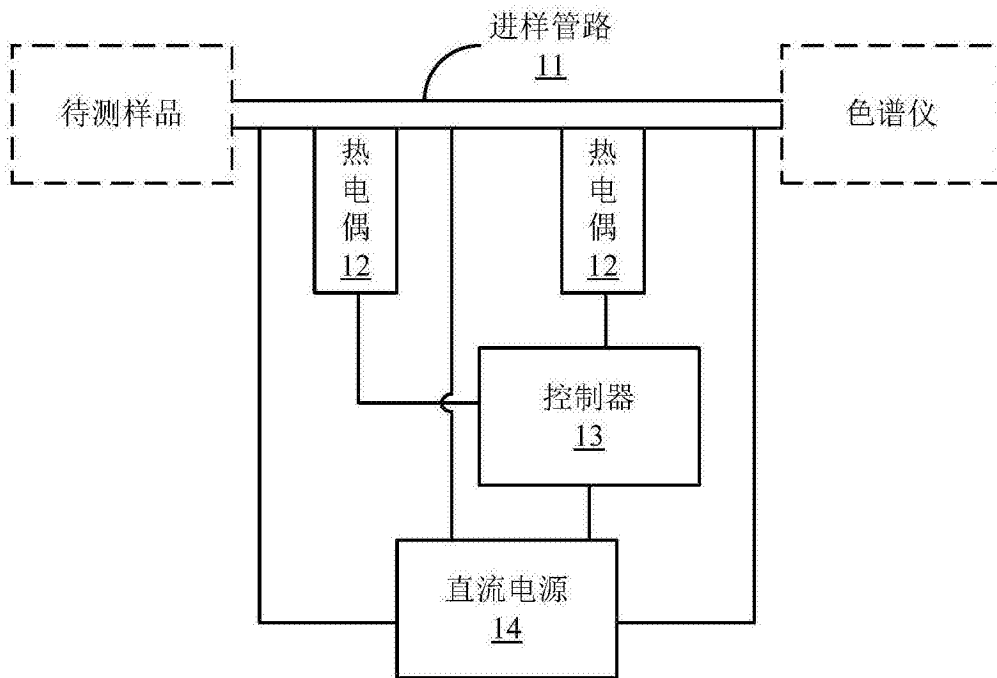


图2

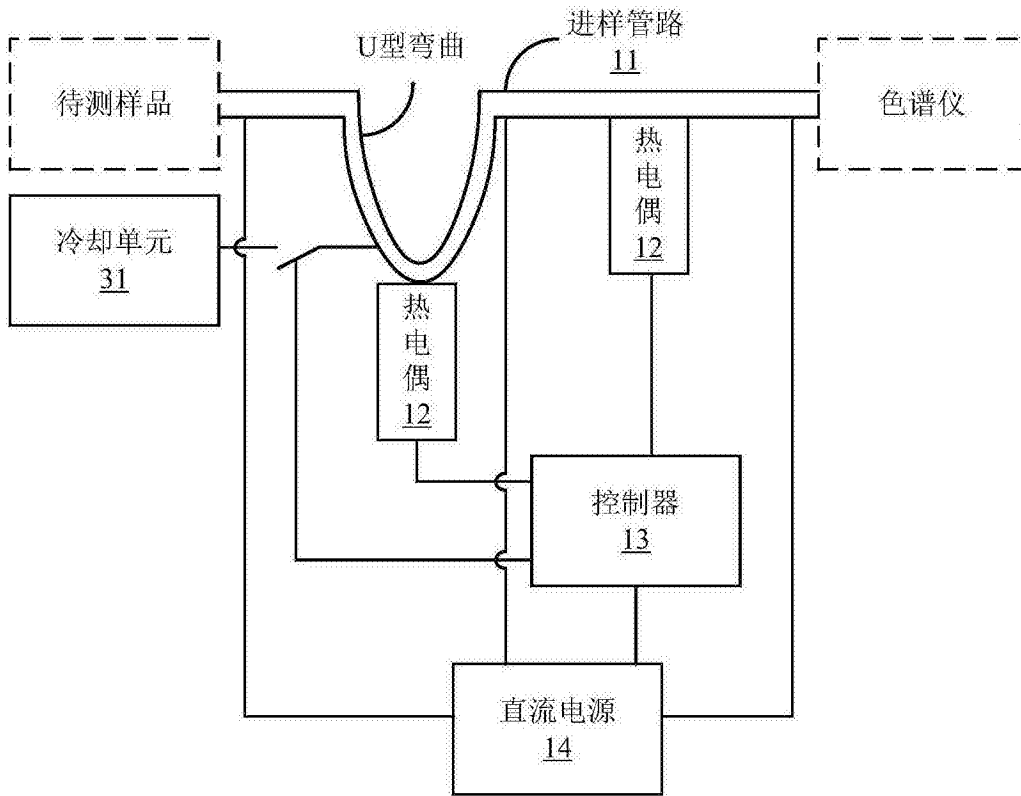


图3

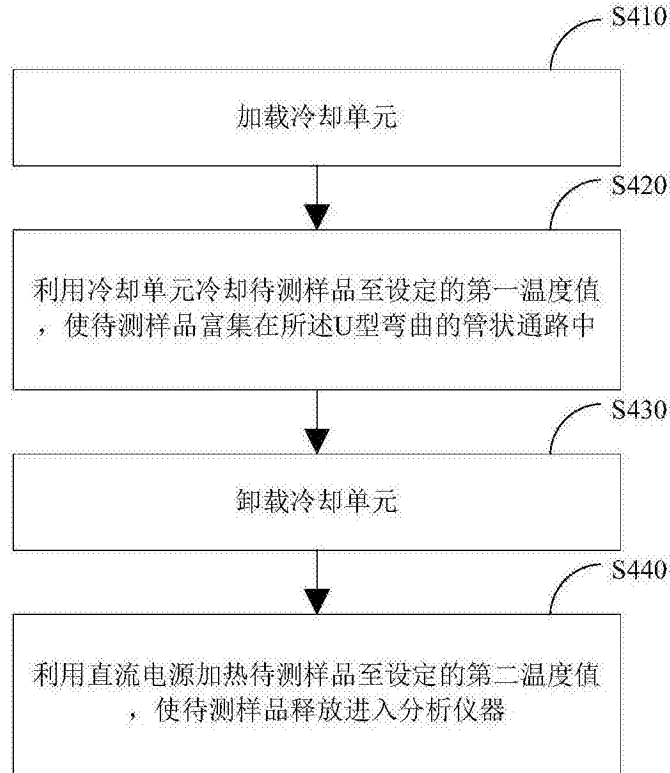


图4

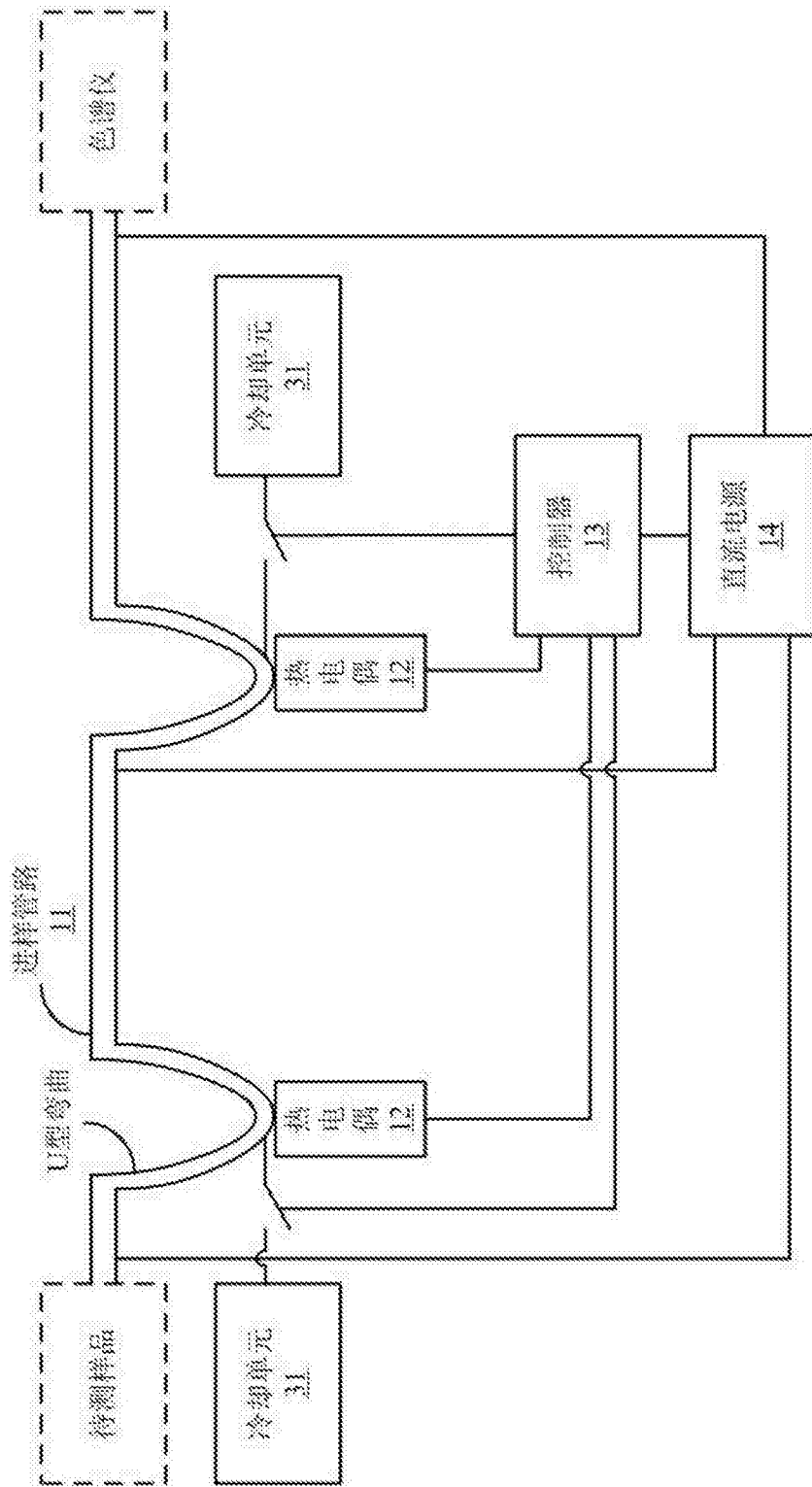


图5