



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113906363 A

(43) 申请公布日 2022. 01. 07

(21) 申请号 201980096903.5

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2019.06.11

G05D 16/20 (2006.01)

G01N 30/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.26

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/023153 2019.06.11

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/250314 JA 2020.12.17

(71) 申请人 株式会社岛津制作所
地址 日本京都府京都市中京区西之京桑原
町1番地

(72) 发明人 尾和道晃

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有
限公司 11270

代理人 薛恒 王琳

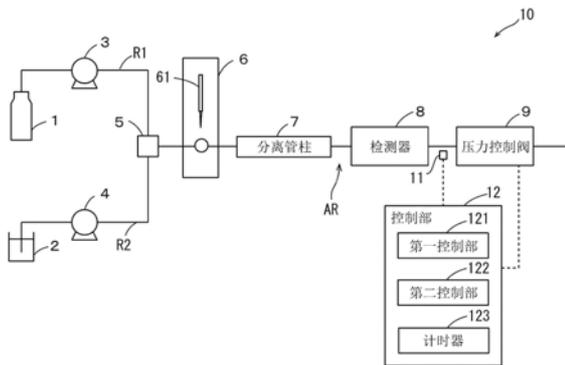
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

超临界流体装置及超临界流体装置的压力控制方法

(57) 摘要

超临界流体装置包括:溶剂供给部,供给溶剂;压力控制装置,设置于由溶剂供给部供给的溶剂的流路;以及控制部,对压力控制装置进行控制。控制部可包括:第一控制部,通过对压力控制装置进行控制,使流路的压力上升而使溶剂为超临界流体的状态从而维持规定处理的执行环境;以及第二控制部,在结束规定处理的执行环境时,设定流路的压力的中间目标值,朝向中间目标值对流路的压力进行控制。



1. 一种超临界流体装置,其特征在于,包括:

溶剂供给部,供给溶剂;

压力控制装置,设置于由所述溶剂供给部供给的溶剂的流路;以及

控制部,对所述压力控制装置进行控制,

所述控制部包括:

第一控制部,通过对所述压力控制装置进行控制,使所述流路的压力上升而使所述溶剂为超临界流体的状态从而维持规定处理的执行环境;以及

第二控制部,在结束所述规定处理的执行环境时,设定所述流路的压力的中间目标值,朝向所述中间目标值对所述流路的压力进行控制。

2. 根据权利要求1所述的超临界流体装置,其特征在于,所述第二控制部在朝向所述中间目标值对所述流路的压力进行控制之后,设定比所述中间目标值低的新的中间目标值,朝向所述新的中间目标值对所述流路的压力进行控制。

3. 根据权利要求1所述的超临界流体装置,其特征在于,若将所述规定处理的执行环境下的所述流路的压力设为设定压力(P),将从开始对所述流路的减压起的时间设为经过时间(T1),及将完成所述流路的减压为止的设定时间设为减压设定时间(T2),则所述中间目标值通过

减压速度(V) = 设定压力(P) / 减压设定时间(T2)

中间目标值 = 设定压力(P) - (减压速度(V) × 经过时间(T1))

算出。

4. 根据权利要求1所述的超临界流体装置,其特征在于,朝向所述中间目标值降低的压力的减少率比不设置所述中间目标值而降低压力时的压力的减少率缓慢。

5. 根据权利要求1所述的超临界流体装置,其特征在于,以作为所述规定处理的执行环境下的所述流路的压力减半为止的时间至少经过10秒以上的方式设定所述中间目标值。

6. 根据权利要求1所述的超临界流体装置,其特征在于,以作为所述规定处理的执行环境下的所述流路的压力减半为止的时间至少经过1分钟以上的方式设定所述中间目标值。

7. 根据权利要求1所述的超临界流体装置,其特征在于,所述超临界流体装置包括超临界流体色谱仪。

8. 根据权利要求1所述的超临界流体装置,其特征在于,所述超临界流体装置包括执行超临界流体提取的装置。

9. 一种超临界流体装置的压力控制方法,其特征在于,包括以下处理:

通过对设置于由溶剂供给部供给的溶剂的流路的压力控制装置进行控制,使所述流路的压力上升而使所述溶剂为超临界流体的状态从而维持规定处理的执行环境;以及

在结束所述规定处理的执行环境时,设定所述流路的压力的中间目标值,朝向所述中间目标值对所述流路的压力进行控制。

超临界流体装置及超临界流体装置的压力控制方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种超临界流体装置及在超临界流体装置中执行的压力控制方法。

背景技术

[0002] 作为试样的分析方法,有对流动相使用超临界流体的超临界流体色谱法(Supercritical Fluid Chromatography,SFC)。超临界流体具有液体及气体两方面的性质,具有相较于液体扩散性高且粘性低的特征。通过将此种性质的超临界流体用作溶剂,能够以高速、高分离或高灵敏度进行试样的分析。另外,作为试样的提取方法,有将超临界流体用作提取介质的超临界流体提取(Supercritical Fluid Extraction,SFE)。

[0003] 为了将溶剂维持在超临界状态,例如,将溶剂的流量设为3ml/min以下的微小流量,将流路内的压力设为10Mpa以上。因此,在进行超临界流体色谱法或超临界流体提取的超临界流体装置中,为了调整溶剂的流路的压力而设置了压力控制装置。

[0004] 下述专利文献1涉及设置于超临界流体色谱仪的压力控制阀的结构。在专利文献1的压力控制阀中,作为驱动阀体的致动器,使用步进马达及压电元件。

[0005] 专利文献1:国际公开2015-029253号公报

发明内容

[0006] [发明所要解决的问题]

[0007] 在超临界流体色谱仪中,当分析处理结束后,通过对压力控制装置进行控制,执行流路的减压工序。而且,超临界流体色谱仪所包括的分离管柱内的压力也从10MPa以上的高压力下降至大气压左右。此时,由于突然的压力下降,有时分离管柱内的固定相中会产生偏差,或者基于流动相的路径会在固定相中产生。如此,若分离管柱内的固定相的均匀性下降,则在下一次的分析处理中会成为使分离性能劣化的原因。另外,若分离管柱的固定相的均匀性下降,则还会缩短分离管柱的寿命。

[0008] 在进行超临界流体提取的装置中,有时从提取容器中提取无用的成分,并将提取容器内的残存物作为目标试样予以采集。在此种提取处理的情况下,由于流路内的压力的突然的变动,提取容器内的试样会被搅乱。

[0009] 本发明的目的是在超临界流体装置中抑制流路内的压力突然地变动。

[0010] [解决问题的技术手段]

[0011] 根据本发明一方面的超临界流体装置包括:溶剂供给部,供给溶剂;压力控制装置,设置于由溶剂供给部供给的溶剂的流路;以及控制部,对压力控制装置进行控制。控制部包括:第一控制部,通过对压力控制装置进行控制,使流路的压力上升而使溶剂为超临界流体的状态从而维持规定处理的执行环境;以及第二控制部,在结束规定处理的执行环境时,设定流路的压力的中间目标值,朝向中间目标值对流路的压力进行控制。

[0012] [发明的效果]

[0013] 根据本发明,在超临界流体装置中可抑制流路内的压力突然地变动。

附图说明

- [0014] 图1是本实施方式的超临界流体色谱仪的整体图。
[0015] 图2是表示本实施方式的压力控制方法的流程图。
[0016] 图3是表示使用了本实施方式的压力控制方法的实验结果的图。

具体实施方式

[0017] 接下来,参照随附的附图对本发明实施方式的超临界流体色谱仪的结构进行说明。

[0018] (1) 超临界流体色谱仪的整体结构

[0019] 图1是本实施方式的超临界流体色谱仪10的整体结构图。超临界流体色谱仪10包括:二氧化碳储气瓶1、改性剂槽(modifier tank)2、第一泵3、第二泵4、混合器5、自动取样器6、分离管柱7、检测器8及背压控制阀(背压调整器(Back Pressure Regulator,BPR))9。

[0020] 在二氧化碳储气瓶1中储留液化二氧化碳。通过驱动第一泵3,二氧化碳储气瓶1内的液化二氧化碳被输送至二氧化碳流路R1。在改性剂槽2中储留作为改性剂的有机溶剂。通过驱动第二泵4,改性剂槽2内的改性剂被输送至改性剂流路R2。在本实施方式中,作为改性剂使用的是甲醇。

[0021] 在二氧化碳流路R1内输送的液化二氧化碳及在改性剂流路R2内输送的甲醇在混合器5中混合。如此,在本实施方式的超临界流体色谱仪10中,使用液化二氧化碳及甲醇作为流动相。二氧化碳在比较低的温度及低压力下获得超临界状态。改性剂用于提高作为测定对象的试样的溶解性。作为改性剂,可使用乙醇等其他有机溶剂。

[0022] 由混合器5混合的液化二氧化碳及甲醇作为流动相被供给至分析流路AR。在分析处理中,分析流路AR的内压通过设置于检测器8的下游的背压控制阀9调整至10MPa以上。另外,为了使二氧化碳为超临界流体的状态,分析流路AR的温度被调整为适当的温度(31.1度以上)。由此,向分析流路AR供给的流动相成为超临界流体的状态。

[0023] 供给至分析流路AR的流动相被送至自动取样器6。在自动取样器6中,通过喷射器61向分析流路AR内的流动相滴加试样。在自动取样器6中滴加了试样的超临界流体即流动相被送至分离管柱7。

[0024] 向分离管柱7供给注入了试样的流动相。在分离管柱7中,在流动相通过分离管柱7内的固定相的期间,进行试样的分离。从分离管柱7流出的试样溶解后的流动相被送至检测器8。

[0025] 向检测器8供给在分离管柱7中分离出试样的流动相。在检测器8中,进行试样的检测。作为检测器8,例如使用紫外线检测器、可见光检测器或荧光检测器等。

[0026] 另外,如图1所示,超临界流体色谱仪10包括压力传感器11及控制部12。压力传感器11设置于供作为超临界流体的流动相流动的分析流路AR内。压力传感器11设置于从检测器8至背压控制阀9的分析流路AR内。控制部12对由压力传感器11检测出的超临界流体即流动相的压力进行检测。控制部12输入压力传感器11的检测值。控制部12基于压力传感器11的检测值等对背压控制阀9进行控制。

[0027] (2) 控制部的结构

[0028] 控制部12包括第一控制部121及第二控制部122。第一控制部121在超临界流体色

谱仪10执行分析处理的过程中对分析流路AR内的流动相的压力进行控制。第一控制部121通过对背压控制阀9进行控制,使分析流路AR的压力上升而使流动相为超临界流体的状态从而维持分析处理的执行环境。第一控制部121通过对背压控制阀9进行控制,将分析流路AR内的压力维持在10MPa以上。第一控制部121基于压力传感器11的检测值对背压控制阀9进行控制。

[0029] 第二控制部122在超临界流体色谱仪10结束分析处理之后,进行分析流路AR的减压控制。第二控制部122通过对背压控制阀9进行控制,使分析流路AR内的压力下降至大气压左右。第二控制部122基于压力传感器11的检测值对背压控制阀9进行控制。

[0030] 图2是表示由第二控制部122执行的压力控制方法的流程图。第二控制部122在结束利用超临界流体色谱仪10进行的分析处理之后,执行图2所示的压力控制方法。图2所示的压力控制方法是分析流路AR的减压处理方法。例如,接受操作员对分析处理的结束指示或者操作员对减压的指示,第二控制部122执行图2所示的压力控制方法。

[0031] 在开始图2所示的压力控制方法时,第二控制部122从压力传感器11获取当前的分析流路AR内的压力。即,第二控制部122获取分析处理的执行环境下的分析流路AR内的压力。例如,第二控制部122从压力传感器11获取检测值10MPa,作为当前的分析流路AR内的压力。

[0032] 在开始图2所示的压力控制方法时,第二控制部122将计时器123重置为0,开始测量压力控制方法的执行过程中的经过时间(T1)。在步骤S1中,第二控制部122从计时器123获取当前的经过时间(T1)。第二控制部122在步骤S1中判定当前的经过时间(T1)是否超过减压设定时间(T2)。

[0033] 此处,所谓减压设定时间(T2),是指将分析流路AR内的压力从分析处理的执行环境下的压力减压至大气压左右为止的时间。即,所谓减压设定时间(T2),是指将用于使溶剂为超临界流体的状态的分析流路AR内的压力减压至大气压左右为止的时间。例如,是将分析流路AR内的压力从分析处理中的压力即10MPa减压至大气压左右即0.1MPa为止的时间。此处,作为一例,设为分析处理的执行环境下的分析流路AR内的压力为10MPa,作为减压设定时间(T2)设定为200秒。

[0034] 在经过时间(T1)未超过减压设定时间(T2)时,第二控制部122执行步骤S2。在步骤S2中,第二控制部122算出中间目标值。中间目标值是分析流路AR内的压力的目标值。第二控制部122设定比最终目标值高的中间目标值作为分析流路AR内的压力的目标值,而非设定作为最终目标值的大气压作为分析流路AR内的压力的目标值。

[0035] 为了算出中间目标值,第二控制部122首先算出减压速度(V)。减压速度(V)通过下式1求出。

[0036] (式1) 减压速度(V) = 设定压力(P) / 减压设定时间(T2)

[0037] 设定压力(P)是在分析处理的执行环境中设定的压力。此处,如上所述,设定压力(P)设为10MPa,减压设定时间(T2)设为200秒。因此,由

[0038] 减压速度(V) = 10 (MPa) / 200 (秒) = 0.05 (MPa/秒)

[0039] 表示。

[0040] 接着,第二控制部122通过下式2算出中间目标值。

[0041] (式2) 中间目标值 = 设定压力(P) - (减压速度(V) × 经过时间(T1))

[0042] 若经过时间 (T1) 为10秒,则中间目标值如下所述。

[0043] 10秒后的中间目标值

[0044] $=10 \text{ (MPa)} - (0.05 \text{ (MPa/秒)} \times 10 \text{ (秒)}) = 9.5 \text{ MPa}$

[0045] 即,在从开始减压工序起经过时间 (T1) 成为10秒的时间点,中间目标值设定为 9.5MPa。

[0046] 当算出中间目标值时,接着,第二控制部122在步骤S3中进行基于中间目标值的压力控制。第二控制部122从压力传感器11获取当前的分析流路AR内的压力,基于中间目标值与所获取的压力之差进行反馈控制。例如,作为驱动背压控制阀9的阀体的致动器,使用步进马达及压电元件。当通过第二控制部122进行朝向中间目标值的反馈控制时,对背压控制阀9所包括的步进马达或压电元件进行控制。例如,在控制量大的情况下,由步进马达来驱动阀体,在控制量小的情况下,由压电元件来驱动阀体。

[0047] 第二控制部122在步骤S3中进行基于中间目标值的压力控制之后,返回至步骤S1。然后,第二控制部122从计时器123获取经过时间 (T1)。在经过时间 (T1) 未超过减压设定时间 (T2) 的情况下,第二控制部122再次执行步骤S2,算出新的中间目标值。然后,第二控制部122在步骤S3中基于新的中间目标值进行压力控制。如此,第二控制部122根据经过时间 (T1) 算出新的中间目标值,进行基于新的中间目标值的压力控制。由于中间目标值是通过所述式2算出,因此中间目标值与经过时间 (T1) 一并成为小的值。

[0048] 第二控制部122反复执行步骤S1~步骤S3的处理,使分析流路AR内的压力逐渐下降。然后,在步骤S1中,在经过时间 (T1) 超过减压设定时间 (T2) 时,第二控制部122结束图2所示的压力控制方法。

[0049] 如此,本实施方式的超临界流体色谱仪10包括第二控制部122,所述第二控制部122在结束分析处理的执行环境时,设定分析流路AR内的压力的中间目标值,并朝向中间目标值对分析流路AR内的压力进行控制。由此,在结束分析处理的执行环境时,与将最终目标值设定为分析流路AR内的压力的控制相比,可使分析流路AR内的压力缓慢地降低。

[0050] 在本实施方式的超临界流体色谱仪10中,在结束分析处理的执行环境时,可抑制分析流路AR内的压力的突然的变动。由此,可抑制分离管柱7内的固定相的均匀性丧失。由此,可防止分离管柱7的分离性能下降。另外,可防止分离管柱7劣化、分离管柱7的寿命缩短。

[0051] 在本实施方式的超临界流体色谱仪10中,第二控制部122在朝向中间目标值对分析流路AR内的压力进行控制之后,设定比中间目标值低的新的中间目标值,朝向新的中间目标值对分析流路AR内的压力进行控制。由此,可使分析流路AR内的压力逐渐下降。

[0052] 在所述实施方式中,使用式1及式2算出了压力的中间目标值。由此,可根据减压设定时间 (T2) 来调整压力的下降速度。通过调整减压设定时间 (T2),可抑制分析流路AR内的压力变动,防止分离管柱7的劣化。

[0053] 在所述实施方式中,在超临界流体色谱仪10的分析处理结束之后,将减压设定时间 (T2) 设定为200秒,但这为一例。只要根据超临界流体色谱仪10的结构或分离管柱7的结构,适宜决定最佳的减压设定时间 (T2) 即可。例如,优选为以设定压力 (P) 减半为止的时间至少成为10秒以上的方式设定减压设定时间 (T2)。通过以设定压力 (P) 减半为止的时间成为10秒以上的方式设定减压设定时间 (T2),可抑制分析流路AR内的压力的突然的变动。进

而优选为设定压力(P)减半为止的时间为1分钟以上。通过以设定压力(P)减半为止的时间成为1分钟以上的方式设定减压设定时间(T2),可更有效地抑制分析流路AR内的压力的突然的变动。在所述实施方式中,由于作为减压设定时间(T2)设定了200秒,因此设定压力(P)减半为止的时间为100秒左右。

[0054] (3) 实验结果

[0055] 图3是表示实施了本实施方式的压力控制方法时的实验结果的图形。图3的横轴是经过时间T1(分钟),纵轴是背压控制阀9的上游侧的压力(MPa)。在图3中,实线所示的图形G1是表示执行了本实施方式的压力控制方法时的压力传感器11的检测值的图形。即,图形G1是表示执行了本实施方式的压力控制方法时的背压控制阀9的上游侧的压力变化的图形。在图3中,虚线所示的图形G2是表示未执行本实施方式的压力控制方法时的压力传感器11的检测值的图形。即,图形G2是表示在分析处理结束时,将背压控制阀9的阀体全开,而使分析流路AR内的压力一下子下降时的压力变化的图形。

[0056] 如图3的图形G1所示,在执行了本实施方式的压力控制方法的情况下,第二控制部122朝向中间目标值对压力进行控制,因此压力的变动变得缓慢。与此相对,可知在未执行本实施方式的压力控制方法的情况下,背压控制阀9的上游侧的压力急剧地下降。如此,在执行了本实施方式的压力控制方法的情况下,朝向中间目标值降低的压力的减少率比不设置中间目标值而降低压力时的压力的减少率缓慢。由此,与将背压控制阀9一下子全开的情况相比,可抑制流路内的压力变动。

[0057] (4) 技术方案的各构成构件与实施方式的各构件的对应

[0058] 以下,对技术方案的各构成构件与实施方式的各构件的对应的例子进行说明,但本发明不限于下述例子。在所述实施方式中,超临界流体色谱仪10为超临界流体装置的例子。另外,二氧化碳储气瓶1、改性剂槽2、第一泵3、第二泵4、二氧化碳流路R1及改性剂流路R2为溶剂供给部的例子。另外,在所述实施方式中,背压控制阀9为压力控制装置的例子,分析流路AR为流路的例子,利用超临界流体色谱仪10进行的分析处理为规定处理的例子。

[0059] 作为技术方案的各构成构件,也可使用具有技术方案中记载的结构或功能的各种构件。

[0060] (5) 其他实施方式

[0061] 如上所述,在本实施方式中,作为使用超临界流体的装置,列举超临界流体色谱仪10为例进行了说明。除此以外,本发明还能够应用于作为超临界流体装置的、执行利用超临界流体提取试样的方法(SFE)的装置。即便在使本发明应用于执行SFE的装置的情况下,也抑制流路内的压力急剧地变动。在SFE中,有时从提取容器中提取无用的成分,并将提取容器内的残留物作为目标试样予以采集。在此种提取处理的情况下,由于流路内的压力的突然的变动,提取容器内的试样会被搅乱。通过实施本实施方式的压力控制方法,可抑制提取容器内的试样因压力变动而被搅乱。整洁地保持由SFE提取的容器内的试样。

[0062] 再者,本发明的具体的结构并不限于所述实施方式,能够在不脱离发明的主旨的范围内进行各种变更及修正。

[0063] (6) 形态

[0064] 本领域技术人员将理解,所述多个例示性的实施方式为以下形态的具体例。

[0065] (第一项)一形态的超临界流体装置可包括:溶剂供给部,供给溶剂;

- [0066] 溶剂供给部,供给溶剂;
- [0067] 压力控制装置,设置于由所述溶剂供给部供给的溶剂的流路;以及
- [0068] 控制部,对所述压力控制装置进行控制,
- [0069] 所述控制部可包括:
- [0070] 第一控制部,通过对所述压力控制装置进行控制,使所述流路的压力上升而使所述溶剂为超临界流体的状态从而维持规定处理的执行环境;以及
- [0071] 第二控制部,在结束所述规定处理的执行环境时,设定所述流路的压力的中间目标值,朝向所述中间目标值对所述流路的压力进行控制。
- [0072] 在超临界流体装置中可抑制流路内的压力突然地变动。
- [0073] (第二项)根据第一项所述的超临界流体装置,其中,也可为:所述第二控制部在朝向所述中间目标值对所述流路的压力进行控制之后,设定比所述中间目标值低的新的中间目标值,朝向所述新的中间目标值对所述流路的压力进行控制。
- [0074] 可使流路内的压力逐渐下降。
- [0075] (第三项)根据第一项所述的超临界流体装置,其中,也可为:若将所述规定处理的执行环境下的所述流路的压力设为设定压力(P),将从开始对所述流路的减压起的时间设为经过时间(T1),及将完成所述流路的减压为止的设定时间设为减压设定时间(T2),则所述中间目标值通过
- [0076] 减压速度(V) = 设定压力(P) / 减压设定时间(T2)
- [0077] 中间目标值 = 设定压力(P) - (减压速度(V) × 经过时间(T1))
- [0078] 算出。
- [0079] 可根据减压设定时间来调整压力的下降速度。通过调整减压设定时间,可抑制流路内的压力变动。
- [0080] (第四项)根据第一项所述的超临界流体装置,其中,也可为:朝向所述中间目标值降低的压力的减少率比不设置所述中间目标值而降低压力时的压力的减少率缓慢。
- [0081] (第五项)根据第一项所述的超临界流体装置,其中,也可为:以作为所述规定处理的执行环境下的所述流路的压力减半为止的时间至少经过10秒以上的方式设定所述中间目标值。
- [0082] 可抑制流路内的压力急剧地变动。
- [0083] (第六项)根据第一项所述的超临界流体装置,其中,也可为:以作为所述规定处理的执行环境下的所述流路的压力减半为止的时间至少经过1分钟以上的方式设定所述中间目标值。
- [0084] 可更有效果地抑制流路内的压力急剧地变动。
- [0085] (第七项)根据第一项所述的超临界流体装置,其中,也可为:所述超临界流体装置包括超临界流体色谱仪。
- [0086] 可抑制分析流路的压力变动。由此,可防止分离管柱的劣化。
- [0087] (第八项)根据第一项所述的超临界流体装置,其中,也可为:所述超临界流体装置包括执行超临界流体提取的装置。
- [0088] 可抑制流路的压力变动。由此,防止提取容器内的试样被搅乱。
- [0089] (第九项)另一形态的超临界流体装置的压力控制方法可包括以下处理:

[0090] 通过对设置于由溶剂供给部供给的溶剂的流路的压力控制装置进行控制,使所述流路的压力上升而使所述溶剂为超临界流体的状态从而维持规定处理的执行环境;以及

[0091] 在结束所述规定处理的执行环境时,设定所述流路的压力的中间目标值,朝向所述中间目标值对所述流路的压力进行控制。

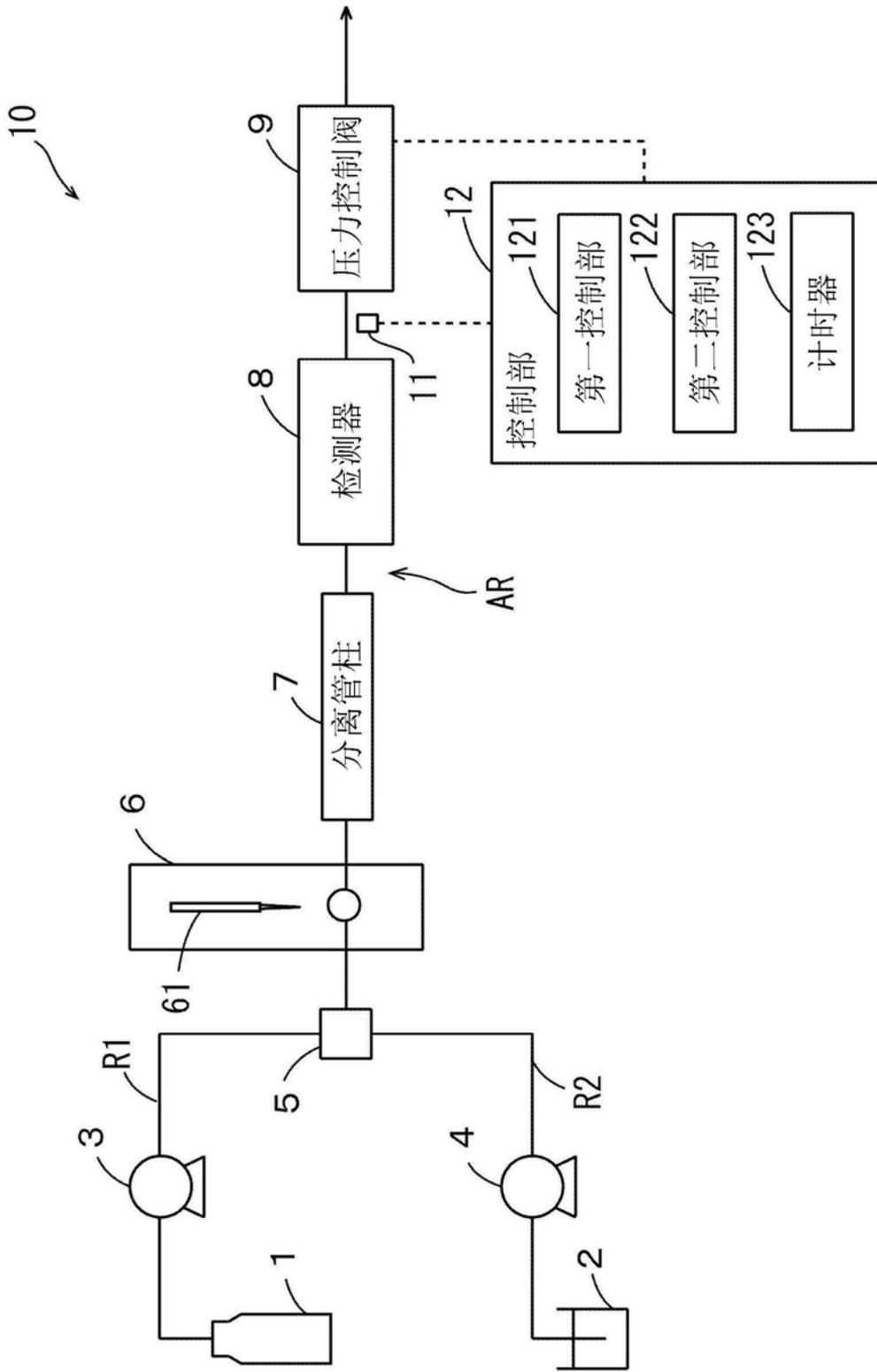


图1

压力控制方法

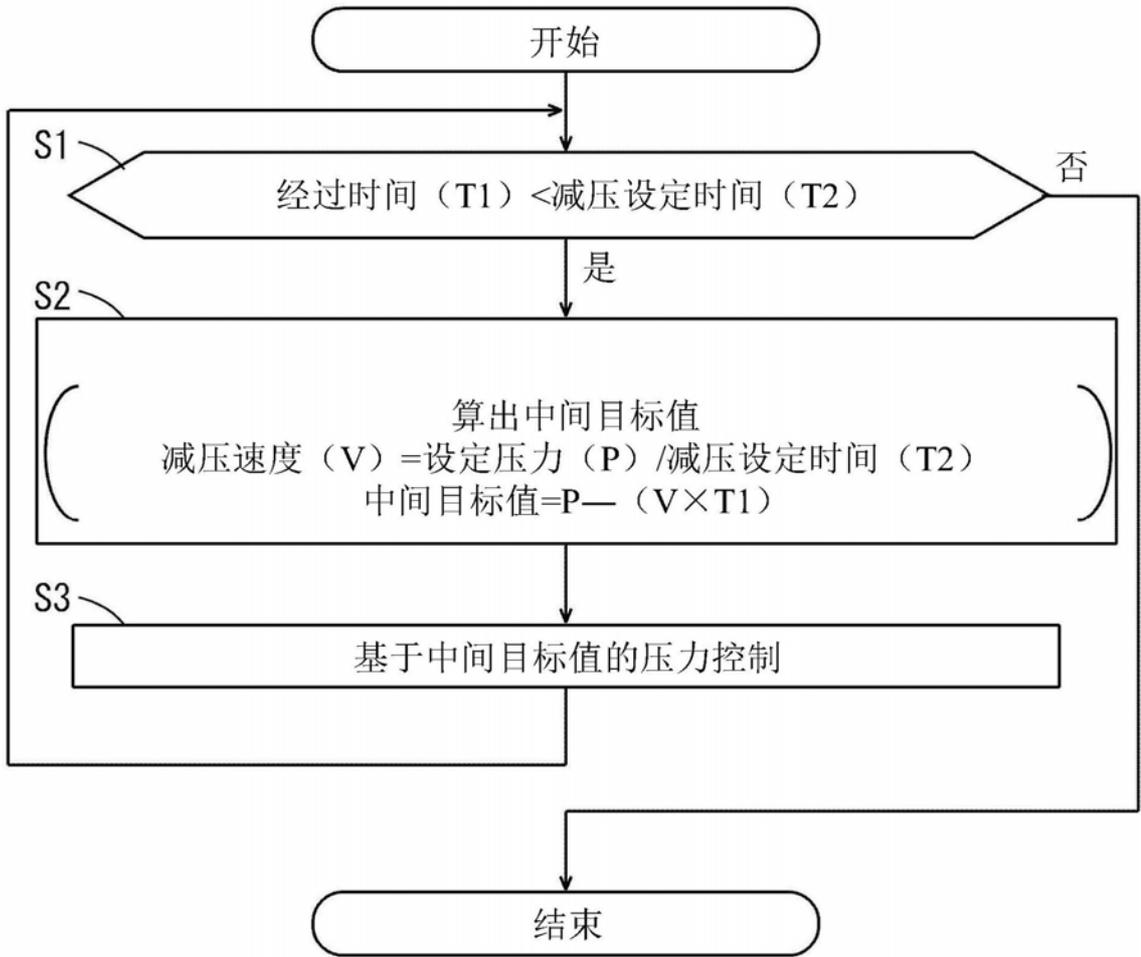


图2

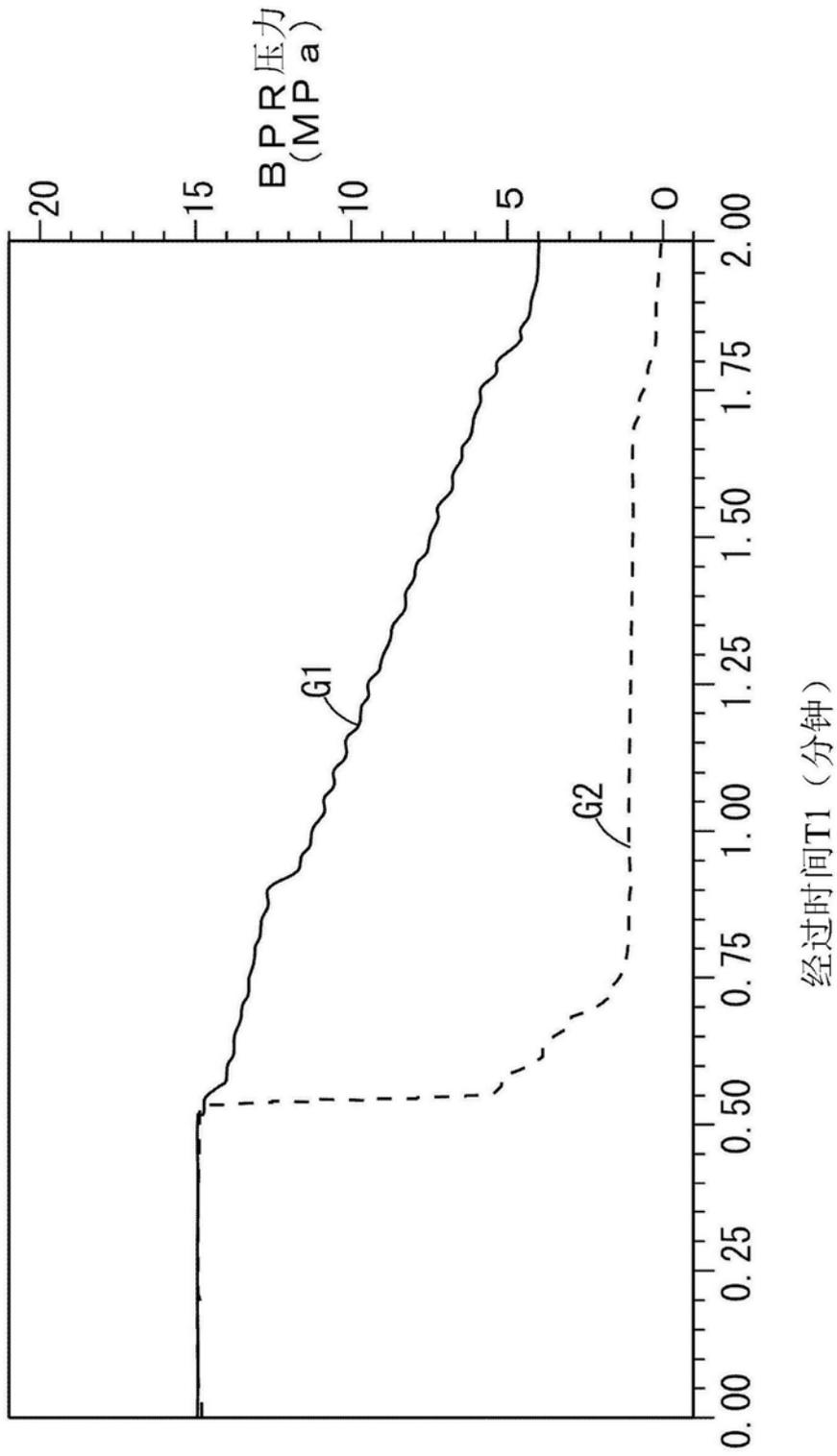


图3