



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107709963 B

(45) 授权公告日 2021.04.30

(21) 申请号 201680037147.5

(22) 申请日 2016.07.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107709963 A

(43) 申请公布日 2018.02.16

(30) 优先权数据
62/190,171 2015.07.08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/041649 2016.07.08

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/008062 EN 2017.01.12

(73) 专利权人 怀亚特技术公司
地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 S·特拉伊诺夫

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245
代理人 王永伟 闫茂娟

(51) Int.Cl.
G01N 11/04 (2006.01)
G01N 11/08 (2006.01)
G01N 21/41 (2006.01)
G01N 30/02 (2006.01)
G01N 30/62 (2006.01)

(56) 对比文件
M.D.H.トーマス 等. 橡胶注射成型的过程分析-模型和模拟-.《橡胶参考资料》.1996,第26卷(第4期),

审查员 杨桐

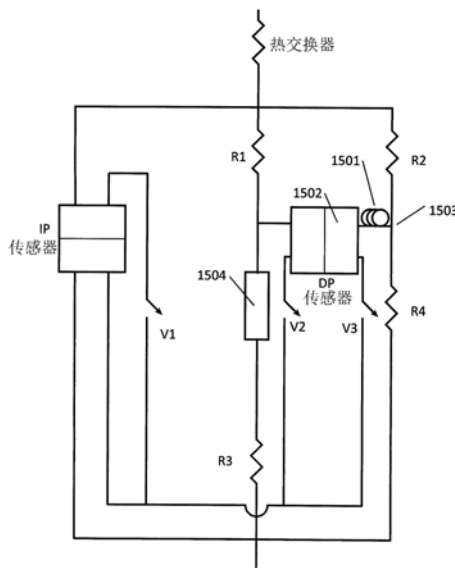
权利要求书1页 说明书7页 附图11页

(54) 发明名称

具有溶剂压缩性修正的差示粘度计

(57) 摘要

公开了改良版毛细管桥式粘度计,其补偿溶剂压缩效应。对常规的毛细管桥式粘度计设计的新型、却简单且便宜的修改可以以超出数量级地提高其排斥泵脉冲的能力。这提高了数据质量并且允许使用较便宜的泵。添加脉冲补偿体积(volume)以便其向压差传感器传递压力而无样本流过那里。所述压力补偿体积能够使毛细管桥式粘度计中的泵脉冲的混杂效应消除。



1. 毛细管桥式粘度计,其包括:
用于接收溶剂的桥接件,其包括:
第一臂,其包括第一对串联的感测毛细管,
第二臂,其包括:
第二对串联的感测毛细管,和
串联在所述第二对串联的感测毛细管之间的延迟体积,
其中所述第二臂与所述第一臂并联,
跨所述第一臂和所述第二臂耦接的第一压差传感器,
以便所述第一压差传感器在所述第一对串联的感测毛细管的每一个之间的第一接合处耦接到所述第一臂,以及
以便所述第一压差传感器在所述第二对串联的感测毛细管中的一个与所述延迟体积之间的第二接合处耦接到所述第二臂,和
压力补偿体积,其连接到所述第一接合和所述第一压差传感器,
其中所述压力补偿体积包括毛细管管道;
与所述第一臂和第二臂并联的第二压差传感器;和
其中所述毛细管管道的长度对应于抑制比的最大值,从而消除来自泵脉冲的寄生噪声。
2. 权利要求1所述的毛细管桥式粘度计,其中所述管道包括不锈钢。
3. 权利要求1所述的毛细管桥式粘度计,其进一步包括连接到所述压力补偿体积的阀,所述阀允许所述体积被流过所述第一臂的流体冲刷。

具有溶剂压缩性修正的差示粘度计

背景技术

[0001] 为理解泵脉冲在测定比粘度中所发挥的作用,首先考虑如图1中所示的单一毛细管粘度计是有教益的。泵101从储液器102吸取流体并使其穿过感测毛细管103。差示传感器104测定跨毛细管的压力。所测压力与流率和样本粘度成比例。如果首先使溶剂流过毛细管并测定压力 P_0 ,并且随后注入样本,那么比粘度简单地为

$$[0002] \quad \eta_{sp} = P_s / P_0 \quad (1)$$

[0003] 如果样本成分随时间变化,如色谱分离的洗脱的情况下,作为时间的函数的比粘度简单地为 $\eta_{sp}(t) = P_s(t) / P_0$ 。

[0004] 由这样的流动系统引发的问题是,如果泵不是完美稳定的话,压力脉冲看起来等同于样本粘度中的变化。因为常规的粘度计的输出与压力成正比,所以这样的装置的灵敏度受限于所用泵的质量。高质量的色谱溶剂递送体系通常提供溶剂小于0.1%的压力脉冲,因此测定比粘度的能力受限于这种水平。然而,高质量的粘度计例如 **ViscoStar®** (Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, California) 能常规地测定下至 $1E-6$ 的比粘度,其小了三个数量级,并且因此,即使采用最好的可用的泵,来自高质量的粘度计的改善的测定灵敏度——例如这些——也消失在色谱体系的泵脉冲的噪声中。

[0005] 作为单一毛细管粘度计的输出实例,考虑图2中所示的色谱洗脱。以 0.6667 ml/min 的流率将 2 mg 牛血清白蛋白(BSA)注射在蛋白柱上(Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, California),并且溶剂是磷酸缓冲盐。泵是 **Agilent®** 1100系列泵(Agilent Technologies, Santa Clara, California)。因为检测器放置在柱后,所以泵脉冲进一步被减弱。粘度计随后联机的是 **Optilab®** rEX浓度检测器(Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, California),其测定产生的洗脱的差示折射率201。尽管采用高质量的色谱泵,但是泵脉冲也如粘度测定数据202中明显所示限制该性能。

[0006] 一种改善泵脉冲冒充为样本峰的问题的方法是使用比如在1982年的美国专利号4,463,598中Haney所描述的毛细管桥式粘度计。毛细管桥式粘度计是经典的惠斯通电桥电路的流体类似物,其中四个毛细管与下方桥臂之一中的大的流体储液器一起连接在桥接件构造内。延迟体积确保当样本被引入到桥接件时桥接件将失去平衡。可以直到样本从延迟柱出现才获取数据,此时必须等柱用溶剂再注满才可以注入另一个样本。失衡压力通过压差传感器(DP)测定,并且从桥接件顶部到底部的压力通过分离传感器(IP)测定。可以结合这两个信号以通过下列关系确定比粘度—— η_{sp} ,

$$[0007] \quad \eta_{sp} = \frac{\eta_s}{\eta_0} - 1 = \frac{4DP}{IP - 2DP} \quad (2)$$

[0008] 其中, η_s 是样本粘度,并且 η_0 是溶剂粘度。如果驱动流体通过体系的泵不是完美稳定的,体系压力和流率周期性地波动。假设DP传感器的两侧经历相同的压力脉冲,以便传感器的差示性质消除该压力脉冲。当桥接件充满纯溶剂时,DP信号应该总等于零。

[0009] 相比之下,IP传感器不经历这样的消除。如果考虑如图3所示的与桥接件相关的戴

维南等效电路,这是清楚的。桥接件好像是两个串联的阻抗R毛细管(桥接件的左侧)与两个串联的阻抗R毛细管(桥接件的右侧)并联。如IP传感器所见,产生的电路只是单一阻抗R毛细管。因此,为了所有的意图和目的,伴随泵脉冲夹杂(拾取,采集,pickup)的所有问题,IP传感器充当单一毛细管粘度计。

[0010] 图4显示来自单一毛细管粘度计的数据,其从通过尺寸排阻柱分级的牛血清白蛋白(BSA)的色谱洗脱取得。DP信号401几乎无泵脉冲,而IP信号402则不然。在图4中所见的强烈的泵脉冲减少的主要问题是许多可见的益处并非由于桥接件的消除。相反,泵脉冲被抑制是因为DP传感器具有很慢的时间常数(~9秒)并且正充当低通过滤器。因此,不提供从高质量的粘度计所期望的高分辨率的优势。

[0011] 体系中传感器的时间常数可通过实施简单的实验测定。图5显示仪器对应用流率从0.5ml/min至1.0ml/min的迅速变化的响应。IP信号501如预期地从5.5psi跳跃至11psi,并用约0.5秒的时间常数平衡至新值。DP信号502,相比之下,具有初始的干扰并用9秒的时间常数平衡至新平衡值。

[0012] 当压力振荡比基本峰(underlying peak)的特征时间标度快得多时,从慢传感器发生的低通过滤很好地工作以消除脉冲。在图6所示的实例中,装有Validyne压力传感器(Validyne Engineering,Northridge,California)的标准ViscoStar® II粘度计(Wyatt Technology Corporation,Santa Barbara,California)用于测定样本峰。该峰由直接注射到粘度计中的100 μ l的2mg/ml BSA组成。流率是0.6667ml/min。粘度计只配置了短的延迟柱以减少样本运行至只有几分钟。Validyne传感器具有约9秒的时间常数,并且在该流率下的泵脉冲具有1.85秒的基本周期(频率=0.54Hz)。峰宽是30秒。因为泵脉冲比传感器的时间常数快得多,所以在抑制泵脉冲上,不可否认是有效的。

[0013] 考虑在使用慢传感器和快传感器之间的性能差异。图7显示用配置了DP86传感器(Measurement Specialties,Fremont,California)的相同系统取得的数据。测量显示了,在这个系统中,这些传感器具有约0.2秒的时间常数。如图7所见,泵脉冲是很明显的。因此,可推断该脉冲总是存在的。但Validyne传感器因为其慢响应而抑制泵脉冲。

[0014] 通过使用慢传感器或低通过滤器抑制泵脉冲的问题是样本峰也被扭曲了。为了使这清楚,图7中的数据经受9秒移动平均过滤器以模拟慢传感器的效果。在图8中显示了结果。将原始信号801与滤过的数据802进行对比。正如预料的,滤过的数据几乎无泵脉冲,但基本峰被扭曲了。这将负面地影响任何源自被扭曲的数据的结果的准确性。而且,在色谱工业中近期的趋势已经正朝着提高峰的分辨率和缩短运行时间发展。新生代的uPLC色谱体系具有仅10秒(或更短)宽的峰。随着峰变得更窄,测量的信号逐步地变得更扭曲。清楚地,使用慢传感器抑制泵脉冲不会发展好。

附图说明

[0015] 图1显示单一毛细管粘度计。在泵和粘度计之间注射样本,并且用压差传感器测定跨毛细管的压降。

[0016] 图2是差示折射率和单一毛细管粘度计测量的对比。泵脉冲引起压力的高频率振荡。

[0017] 图3显示毛细管桥接件的戴维南等效电路。IP传感器的四个阻抗看起来像具有阻

抗R的单个毛细管。

[0018] 图4显示针对来自BSA洗脱的IP信号和DP信号收集的数据。

[0019] 图5显示流率从0.5ml/min至1.0ml/min变化的结果。IP用0.5秒的时间常数停留到新值,然而DP信号在初始的干扰之后用9秒的时间常数停留到新值。

[0020] 图6是通过装有短延迟柱的标准粘度计测定的模拟样本峰。泵脉冲的夹杂不明显。

[0021] 图7显示来自与用于产生图6数据的相同配置的数据,但采用具有约0.2秒的时间常数的DP86传感器。泵脉冲是很明显的。

[0022] 图8显示在移除泵脉冲的低通过滤器的效果。低通过滤强烈地抑制脉冲但以扭曲的峰为代价。

[0023] 图9用图形来解释IP A和DP A的定义。

[0024] 图10显示流率突然从0.5ml/min变化至0.6667ml/min的实验。IP压力在右轴上。DP压力在左轴上。IP平滑地在5.4psi和7.2psi之间变化。DP传感器过冲其最终压力。

[0025] 图11图解在过冲事件中的流率变化。箭头表示桥接件的各个部分中的流量的相对量级。

[0026] 图12图解在流率步骤期间DP传感器两侧的绝对压力。桥接件的右侧和左侧都以不同的速率增加。注释:该图示假设桥接件是完美平衡的,以便DP₊和DP₋达到相同的最终值。对于不完美平衡的桥接件,除了在最终值上的小偏移外,总体结果是一样的。

[0027] 图13显示图12中所示实施例的两个信号的差异。

[0028] 图14是来自图10实验的实际过冲数据,该数据拟合成上述指数模型的差异。点是数据,并且重叠线是拟合。

[0029] 图15显示新型的4毛细管桥接件设计的修饰以包括脉冲补偿(PC)。

[0030] 图16显示抑制比作为针对0.050"ID不锈钢管道的PC管道长度的函数。

[0031] 图17显示抑制比作为针对0.030"ID PEEK管道的PC的长度的函数。

具体实施方式

[0032] 对常规粘度测量体系的新型修饰可以修正常规毛细管桥接件设计所固有的时间常数错配。将额外的体积添加到补偿泵脉冲的体系中,该泵脉冲传统地限制可能的测量灵敏度。

[0033] 更好的是首先理解什么限制了桥接件防止泵脉冲的能力,而不是依赖慢传感器或低通过滤来抑制泵脉冲。为了量化泵脉冲消除的效果,将使用以下度量标准。振幅抑制比被定义为:

$$[0034] \quad SR_a = IPA/DPA \quad (3)$$

[0035] 其中,IPA是如通过IP传感器测量的泵脉冲的振幅,并且DPA是通过DP传感器测量的脉冲的振幅。

[0036] 图9显示绘制在右轴上的IP 901信号和绘制在左轴上的DP信号902。溶剂是通过Shimadzu LC-20AD溶剂递送模块(Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan)泵送的以0.6667ml/min流动的PBS。通过使溶剂在流进粘度计之前流过10ft的0.005"ID聚醚醚酮(PEEK)管道使泵稳定。这在泵上产生了约1000psi背压。背压和PEEK管道膨胀的联合充当简单的脉冲减振器。

[0037] 用这种方式定义抑制比给予了桥接件如何有效地抑制泵脉冲的定量测量。如果桥接件完美地工作,抑制比会是无限的。在图9所示的实施例中,IPA=6E-3psi 903以及DPA=8E-4psi 904,因此,抑制比是7.5,意味着如通过DP传感器所见的泵脉冲是通过IP传感器所见的那些泵脉冲的7.5分之一。

[0038] 虽然振幅抑制比测量峰间偏移,但值得注意的是该抑制是频率的函数。频率依赖的抑制比被定义为

$$[0039] \quad SR(\omega) = |IP(\omega)/DP(\omega)| \quad (4)$$

[0040] 其中,IP(ω)和DP(ω)分别是IP(t)和DP(t)的傅里叶变换。对于其余的讨论,将只考虑抑制比SR(ω_0),其中 ω_0 是基本泵频率。采用这个定义的优势是其对检测器和测量体系的固有噪声不那么敏感。它更好地表征了基本桥接件消除泵脉冲的能力的性能。

[0041] 对于在这些实验中使用的以0.6667ml/min运行的Shimadzu泵,基本频率是 $\omega_0=0.54\text{Hz}$ 。对于图9中的数据,SR(0.54Hz)=17,其意味着桥接件在泵的基本频率通过这个量抑制泵脉冲。泵频率下的抑制比高于振幅抑制比的原因是更高频率谐波的抑制不如基本的强。对于其余的讨论,全部数据均在0.667ml/min下取得并且SR将指代SR(ω_0)。

[0042] 桥接件设计的一个主要特征是延迟柱设计有大的内体积,却有难以察觉地小的流动阻抗。这是通过用大直径的圆珠填充柱实现的。因为间隙大,流动阻抗很低。例如ViscoStar粘度计(Wyatt Technology Corporation,Santa Barbara,California),采用直径0.4mm的ZrSiO₂圆珠。样本液体可进入的开放空间是8.1ml。这可以与单独的毛细管相比,该毛细管具有33 μl 的内体积、0.25mm ID、以及660mm长。跨延迟体积的压降小于跨测量毛细管的压降的1%。用安装的柱平衡桥接件,以便当有纯溶剂流动时,跨DP传感器的压降调整为近乎于零。虽然正如以下将会争辩的——延迟体积在限制桥接件消除泵脉冲的能力中起到意想不到的作用,但是跨柱的压降对计算比粘度的影响微不足道。

[0043] 如果在分析中忽视柱,那么桥接件基本上是对称的。DP传感器的两侧应同等地看到泵脉冲。因为DP是差示传感器,所以任何共模信号——例如泵脉冲——将消除,并且抑制比应该发散。实际的抑制比为大约17。所以必须问的问题是:为什么泵脉冲没被更好地消除?

[0044] 在桥接件左侧的延迟柱的存在当然破坏对称。本公开的主要目的之一是理解其是如何影响数据并如何可被修正的。可以想象几种可能的机制,通过该机制破坏桥接件的左右对称将破坏泵脉冲消除。考虑以下的意见对阐明这个问题有帮助。

[0045] 首先,泵脉冲与IP传感器所见的信号是正相关的。当IP信号高时,DP信号也高。然而,如果桥接件是真正对称的,那么无法区分DP+侧与DP-侧。将预料桥接件任何给定的实现(realization)有时会是正相关的,有时会是负相关的,但事实并非如此;它们总是正相关的。当DP传感器反转(伴随+侧和-侧端口转换)时,效果也反转。这暗示着与延迟柱对面的一侧与IP是相关的。当使用来自不同供应商的传感器时,效果是持久的,显示该效果并非无故地在传感器内产生。

[0046] 下一个意见是,如果放在较小的延迟柱内,抑制比增加。这并不令人惊讶,因为通过使延迟体积更小,体系变得更对称。在消除延迟体积的极限情况中,抑制比以超过数量级地增加。然而,这是学术的兴趣,因为延迟体积是用于测量比粘度的体系所必须的。

[0047] 最后的意见是,考虑当流率突然变化时会发生什么。图10显示当流率突然从

0.5ml/min变化至0.6667ml/min时基线的变化。IP传感器信号1001平滑地从约5.4psi增加至7.2psi。针对这个变化的时间标度可能是来自泵能够多快速地改变流率和传感器的时间常数的结合。更感兴趣的是DP信号1002发生了什么。基线从0.051psi变化至0.060psi。如果四个桥接件毛细管完美地匹配,那么基线对于所有的流率将为零。如果这个体系轻微地失衡,正如本文的情况,那么基线的变化与应用流率成比例。然而,折点是信号过冲新的基线。考虑这具有的对于桥接件中的流动的含义。

[0048] 图11显示在DP传感器1101的任一侧上的压力变化的简单模型。随着流率阶跃(steped),DP传感器1101两侧的绝对压力必须增加。我们将把负侧上的压力表示为 $DP_-(t)$ 1102以及正侧上的压力表示为 $DP_+(t)$ 1103。在过冲事件期间,我们知道 $DP(t) = DP_+(t) - DP_-(t)$ 大于其最终的平衡值。因此,传感器正1103侧上的压力比负侧1102上的高。因此,含义是上方左侧的毛细管1104的压力差异比上方右侧的毛细管1105的高,以及因此,流率也是这样。这在图11中通过线状(lined)箭头的厚度表示。类似地,在延迟体积1107之后通过下方左侧的毛细管1106的流量比通过下方右侧的毛细管1108的低。图示地,桥接件两侧的压力通过追踪 $DP_+(t)$ 1201和 $DP_-(t)$ 1202在图12中显示。图12中显示的两个信号间的差异具有图13中显示的过冲。

[0049] 图10中显示的数据可拟合为包含偏移的模型以代表不完美的桥接件平衡。图14中显示了结果。过冲1401的时间标度为大约3秒以及振幅1402的时间标度是0.004psi。测量的压力数据用模型的拟合覆盖

$$[0050] \quad DP(t) = a + b \exp(-c_1 t) - d \exp(-c_2 t) \quad (5)$$

[0051] 其中a、b、 c_1 、 c_2 、以及d是可调参数。

[0052] 这个模型假设上方左侧的毛细管中的流率比在下方左侧的毛细管的高。因为两个毛细管是串联的,所以这好像是矛盾的。然而,模型的拟合认为这是真的。

[0053] 如果我们假设在过冲事件期间,流体在延迟体积内积累,就不矛盾。存在两种可能的方案,通过其这可以发生。第一种方案是,如果延迟柱内的体积响应递增的压力而变化。第二种方案是,如果流体响应变化的压力而压缩。为了评估这两种假设的相对量级,我们可以通过看图14中显示的过冲大小估算积累了多少流体。积累的流体的体积粗略地是 $\Delta v = Qt \Delta p/p$,其中Q是通过毛细管的体积流率($\sim 0.25\text{ml/min}$),t是时间($\sim 3\text{sec}$), Δp 是过冲振幅($\sim 0.004\text{psi}$),以及p是局部压力($\sim 2.5\text{psi}$)。把这全部放在一起,给出粗略的估算: $\Delta v \approx 20\text{nL}$ 。

[0054] 延迟柱的体积的变化可以通过用于增压缸的膨胀的熟知的公式确定。

$$[0055] \quad \Delta v = \frac{\Delta p d}{4TE} (5 - 4\nu) V \quad (6)$$

[0056] 其中, Δv 是体积的变化, Δp 是压力的变化,d是管道的内径,T是壁厚,E是扬氏模量,以及 ν 是泊松比。当估计延迟体积中的管道时,结果是 $\Delta v = 6\text{nL}$,其小于所预料的效果。

[0057] 类似地,可以估计溶剂压缩了多少。水具有很低的压缩性—— $4.6 \times 10^{-10} \text{Pa}^{-1}$ 。延迟柱具有大约8.1mL的内体积,并且压力变化为大约0.85psi(=6kPa),以便所得的体积变化为大约 $\Delta V \sim 20\text{nL}$,其与所预料的效果大小相一致。结论是,过冲是由于压力变化在DP传感器的两侧上达到平衡的时间常数的错配。时间常数错配的来源是溶剂压缩和管道膨胀的结

合。

[0058] 幸运地,这个时间常数错配可以用毛细管桥接件设计的修改进行校正。考虑图15中显示的桥接件,其代表在毛细管桥式粘度计体系内的发明的实施例,新添加了额外的脉冲补偿体积1501。这个流体体积是大的,其意欲平衡延迟柱内流体的压缩。

[0059] 不能将脉冲补偿(PC)体积1501放置得与测量毛细管串联,或者放置得使其会影响粘度测量。通过将其放置在DP+1502和连接R2和R4的T形接头1503之间,没有样品通过它。它只是向传感器传递压力。可以调节PC体积,直到其与来自延迟柱1504的体积匹配。当阀V2和阀V3开动时(DP清理),PC体积1501与DP传感器的内部一起被冲刷。不必将PC放置得与传感器串联;可以等同地将其放置在R2和R4之间的单独的T形接头上,但在这个位置里,需要另一个阀以冲刷它并消除气泡和截留液。PC可以采取类似在左臂中的延迟柱的形式,但因为样本从不流过PC,所以长度长的毛细管也起作用。确实,使用长度长的毛细管管道更便宜和更紧密。

[0060] 图16显示改变用作PC体积的0.050" ID毛细管管道的长度的效果。随着毛细管长度的增加,抑制比增加,直到其达到约23ft的最大值,在该点上,PC的体积是8.4mL。在桥接件下方左侧上的延迟柱具有22.5mL的聚集(aggregate)内体积,但其填充了粉状圆珠。流体可进入的空间取决于圆珠填充得多紧密,但最佳的随机的紧密球体填充是64%,留36%的空间给流体。因此,延迟柱内的总体积为大约 $22.5\text{mL} \times 0.36 = 8.1\text{mL}$ 。这代表下界(lower bound)。如果圆珠非完美地填充,实际的体积可能稍微高一些。因此,当PC体积匹配延迟体积内的开放空间时,峰抑制比出现。峰抑制比几乎比标准桥接件高两个数量级,并且基本上消除了来自泵脉冲的寄生噪声。这是这个发明的主要目的。改良的设计提高了体系的灵敏度,同时允许使用较便宜的泵。

[0061] 先前部分中显示的数据强烈地论断脉冲补偿管道平衡溶剂的压缩,以及在较小程度上平衡延迟体积管道的体积膨胀。另一检验这个假设的方法是,通过转变为具有不同的压缩性的溶剂以看体系是否保持平衡。如果,如上面的论述表明的,主要的效果是由于溶剂压缩而非延迟体积和毛细管的膨胀,那么当溶剂改变时,体系将保持平衡。为了那个目的,将溶剂从水转换到甲苯,并且重新测定抑制比。在相同的流率(0.6667ml/min)下但采用不同的泵体系取得数据。通过泵设置的基本脉冲频率是0.384Hz。即便如此,在该泵频率下,抑制比是648,其接近在水中测定的值。这支持PC体积补偿溶剂压缩以及管道的膨胀起较小作用的观点。这也意味着体系不需要针对每种溶剂重新调整。

[0062] 为了探究管道膨胀是否曾在泵脉冲的夹杂中发挥作用,采用针对PC体积的PEEK毛细管管道实施一系列实验。因为PEEK具有比不锈钢低得多的扬氏模量,其比同等不锈钢管道膨胀多得多。除了来自溶剂压缩的膨胀,预料管道的膨胀将发挥作用。因此,该预测是需要PC中的较小的体积以平衡体系。图17显示测量抑制比的结果,该抑制比作为在水溶液中的管道长度的函数。曲线中的峰相当于17ft长的0.030" ID PEEK管道。相比于当采用不锈钢毛细管时所需要的8.4ml的内体积,该内体积是2.4mL。正如所预料的,当采用软管道时,溶剂压缩性用低得多的体积进行平衡。

[0063] 作为在线的色谱检测器,四毛细管桥式粘度计已被使用多年。然而,许多研究人员经受了由于来自泵脉冲和其它寄生噪声源的夹杂而引起的有限灵敏度。直到现在,桥接件设计排斥泵脉冲的基本希望只是部分地得到实现。随着对桥接件设计的这个创新且便宜的

改良,可以提高对低浓度、低粘度样本的灵敏度,以及即使当使用便宜的泵时,继续获得高质量的数据。

[0064] 正如对于粘度测量、大分子表征、和色谱领域的技术人员来说所显而易见的,本发明的方法和设备有很多明显的变形,其并不脱离针对其实践所列的基本要素;但所有这样的变形是上文所描述的发明的明显的实施,以及通过引用随后的我们的权利要求被包含。

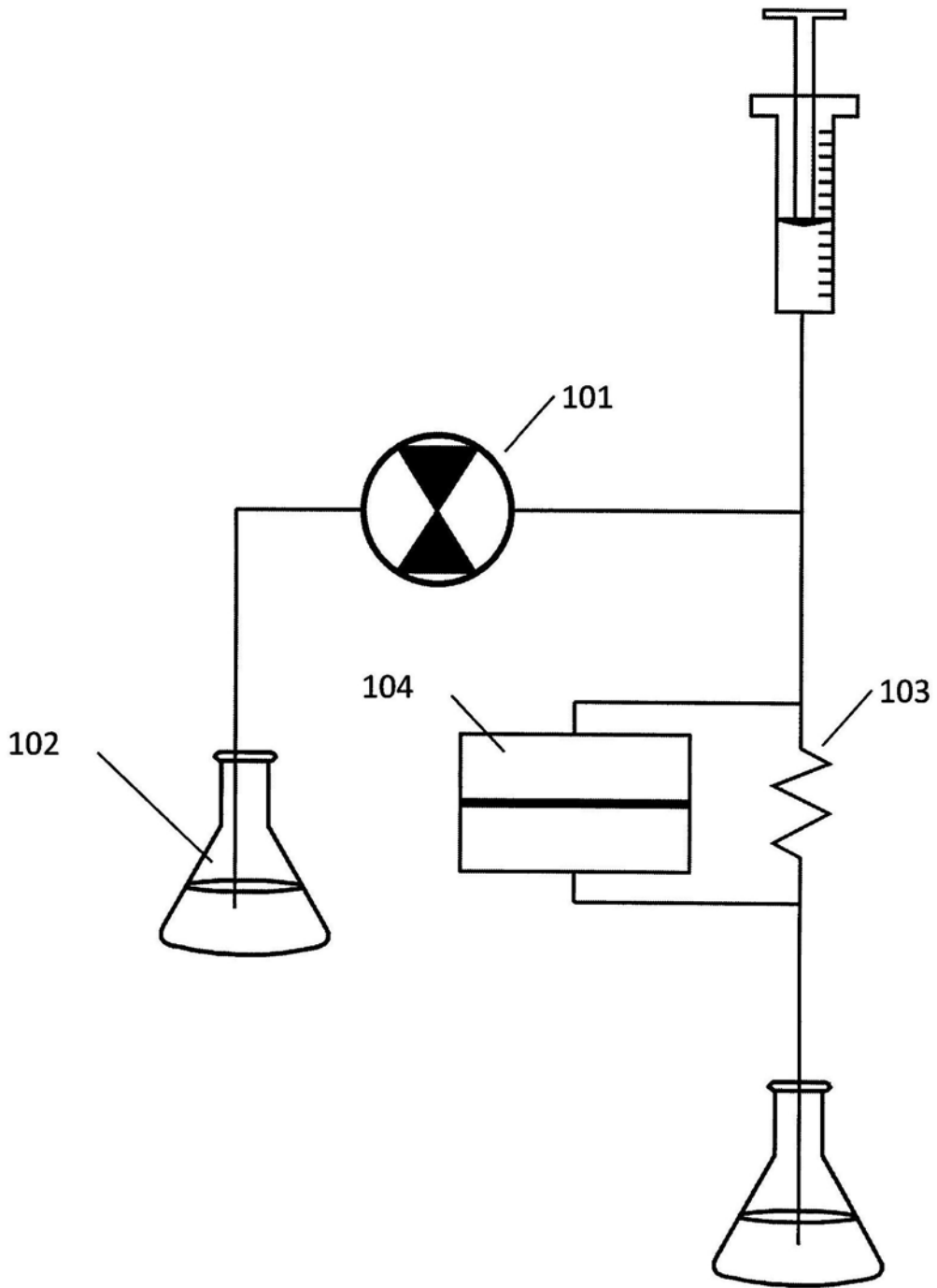


图1

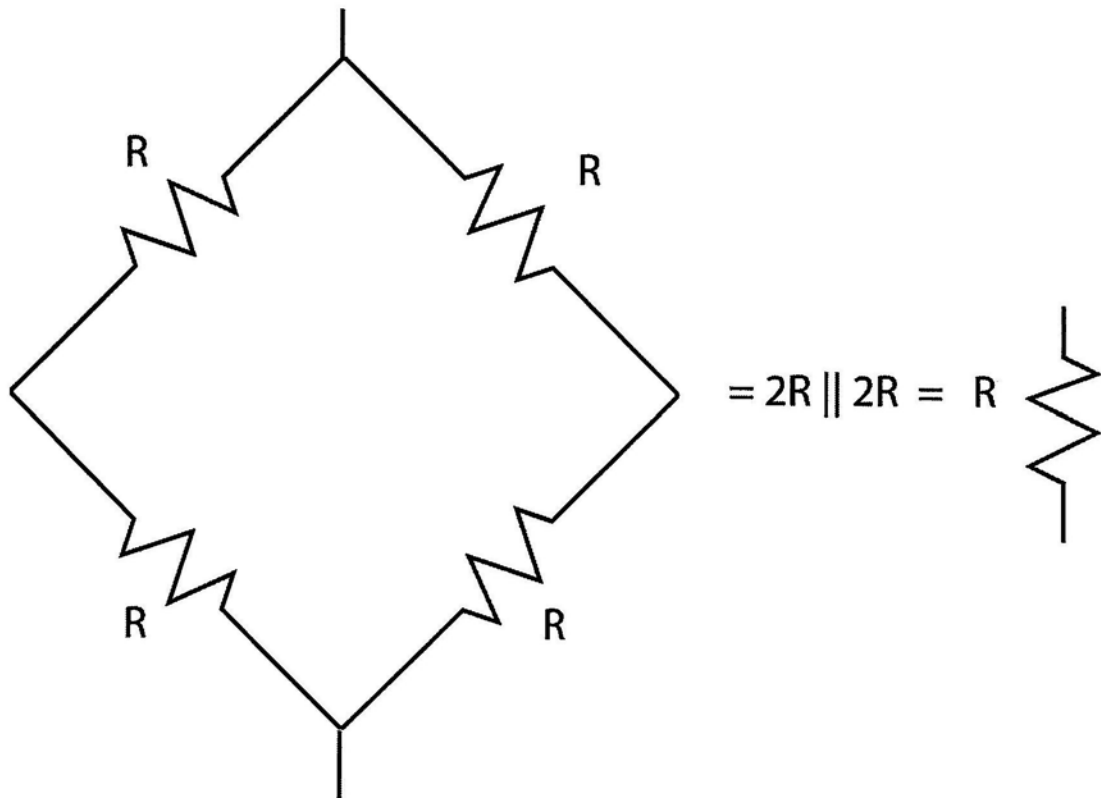
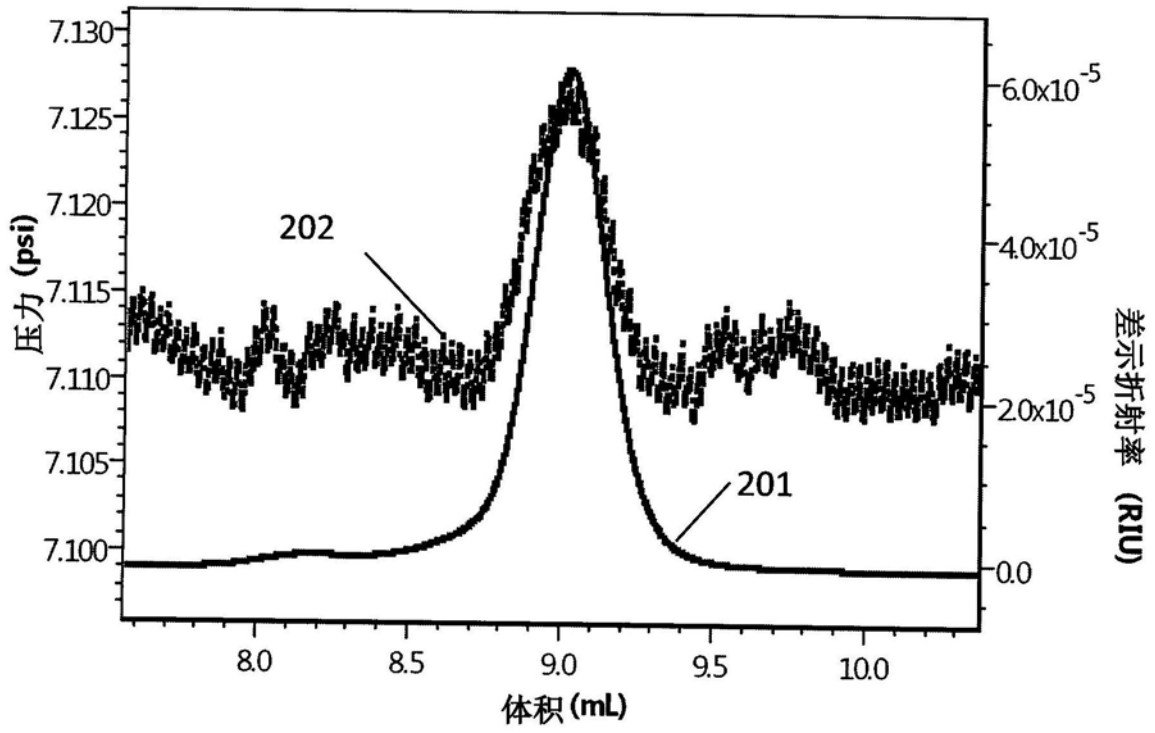


图3

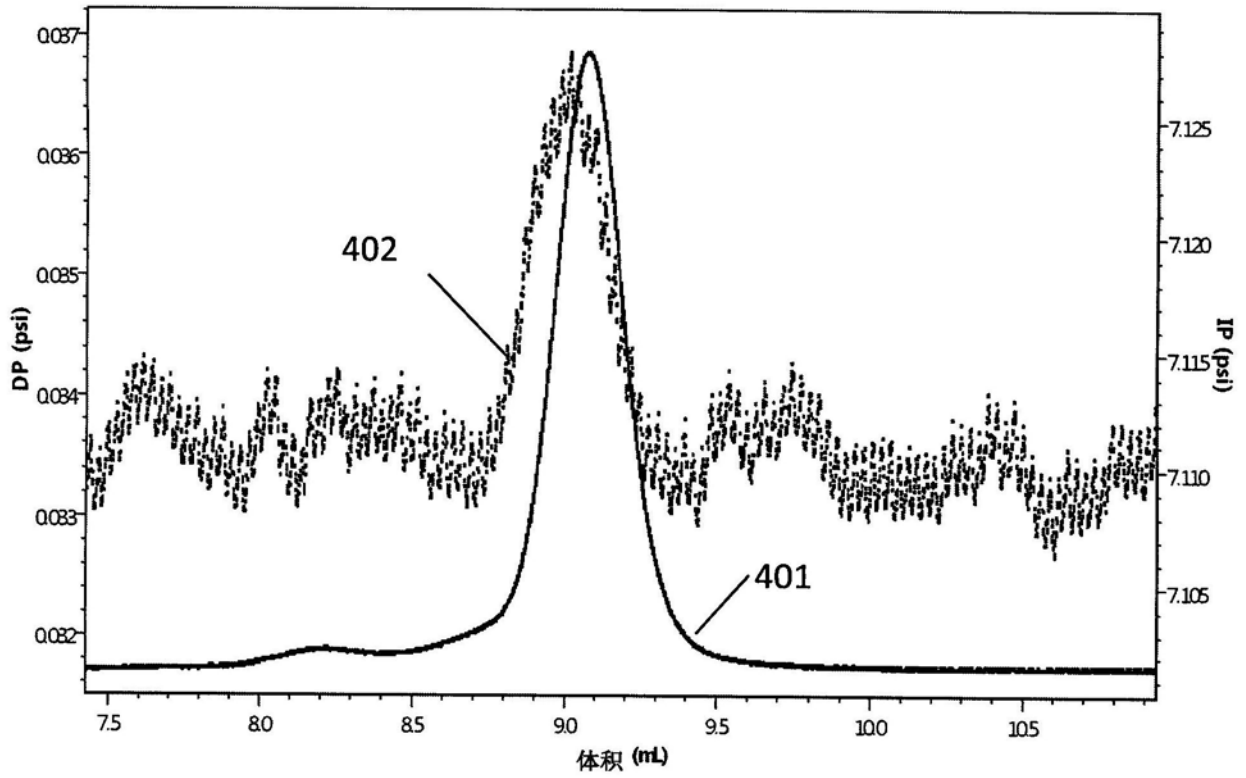


图4

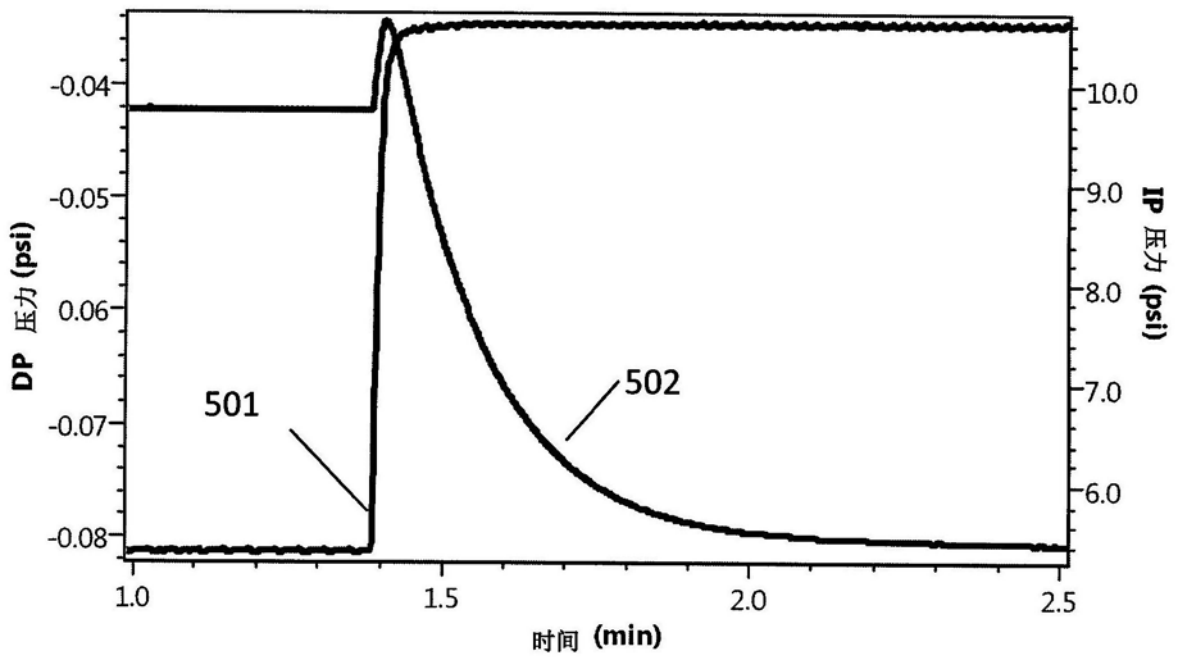


图5

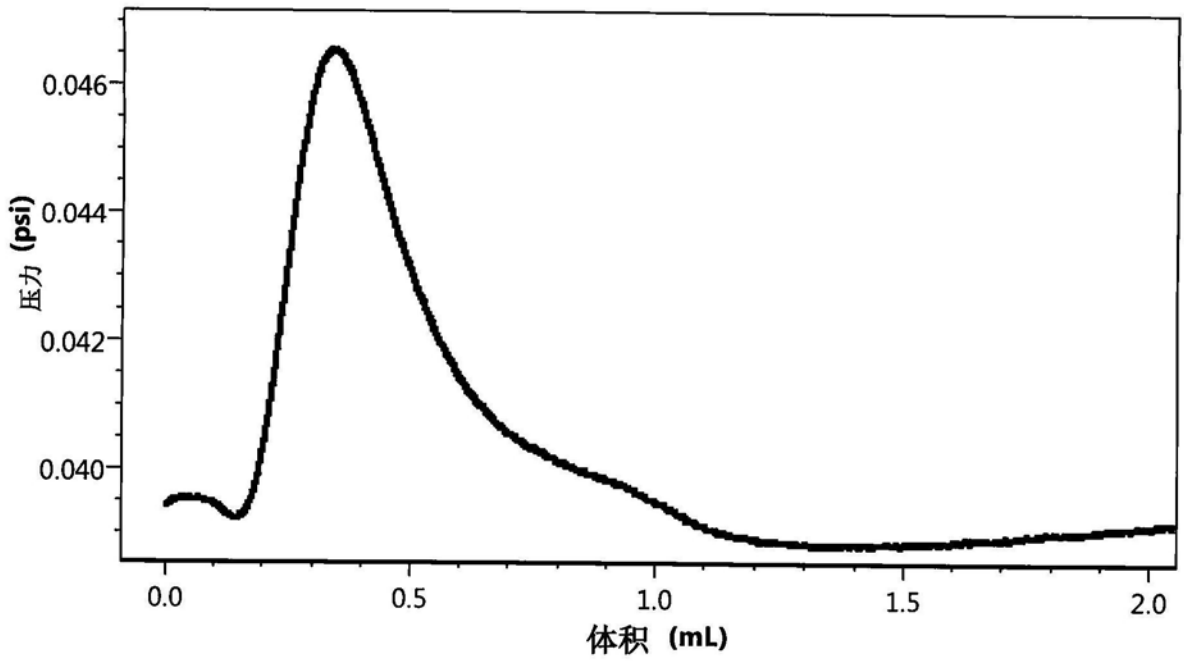


图6

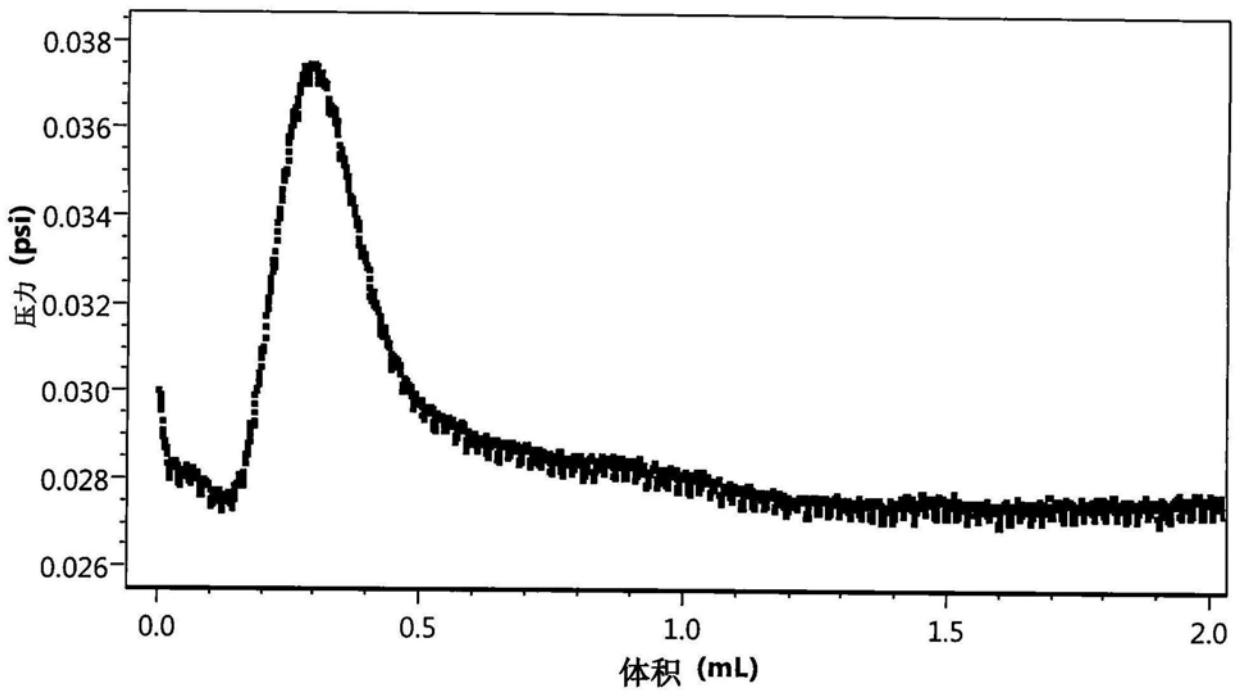


图7

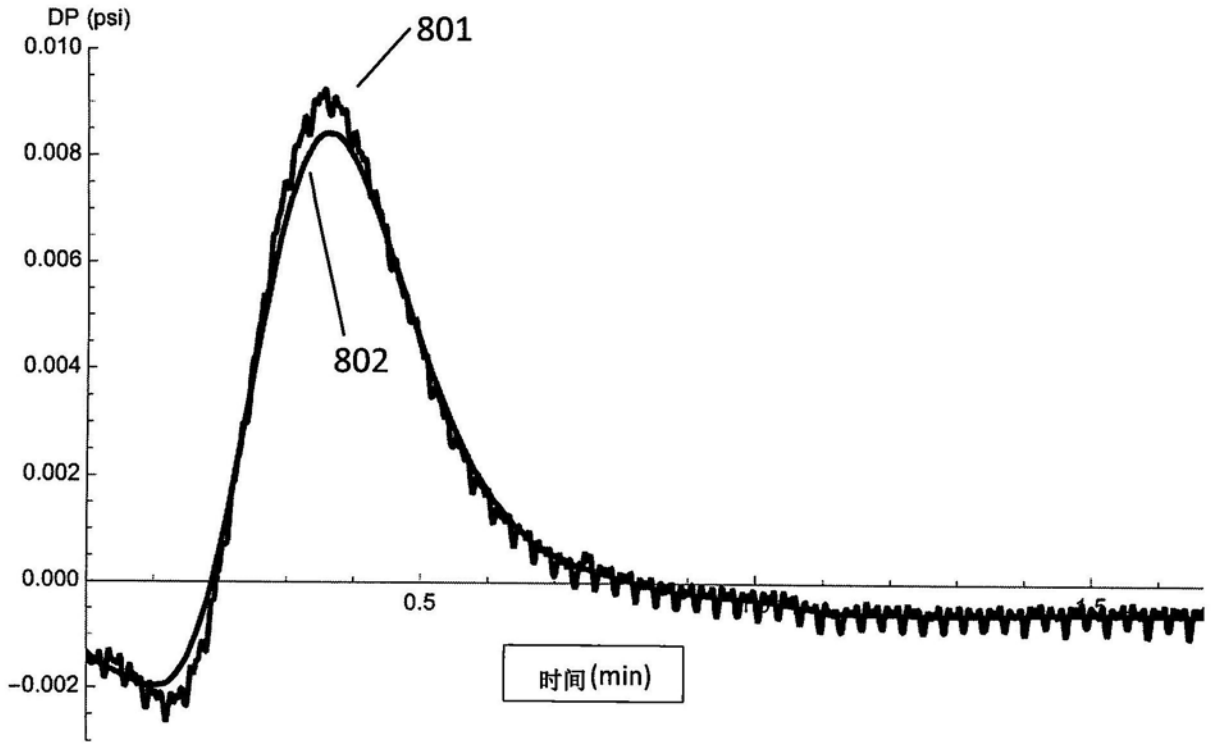


图8

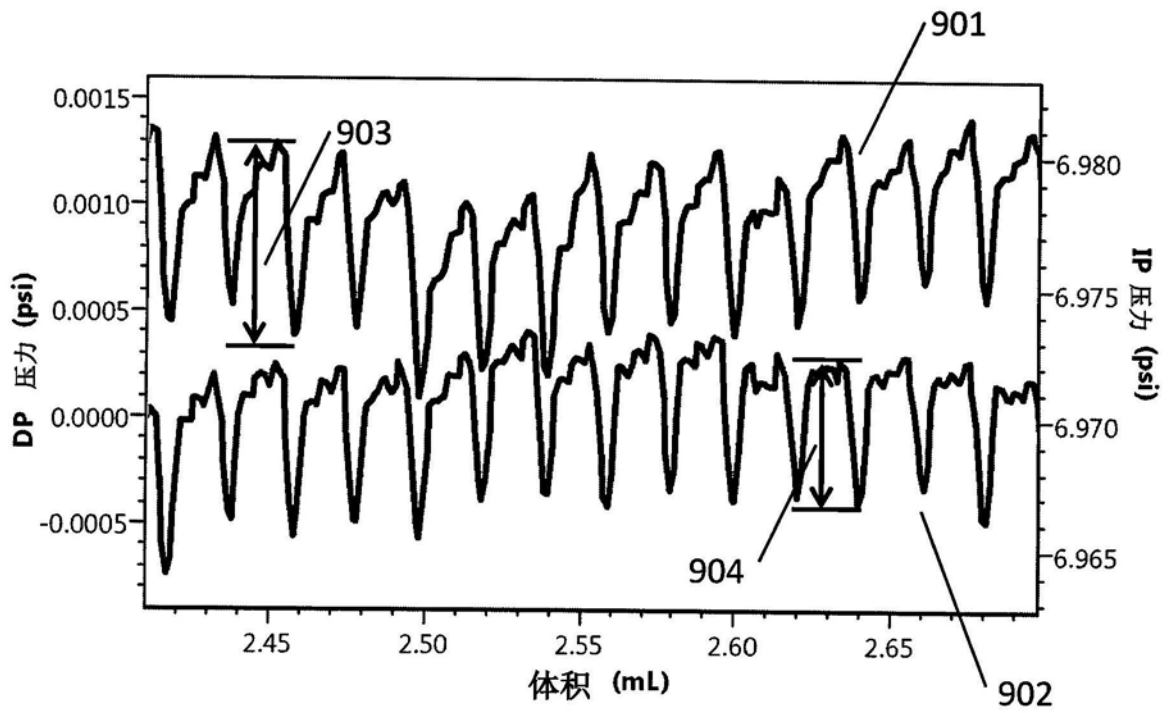


图9

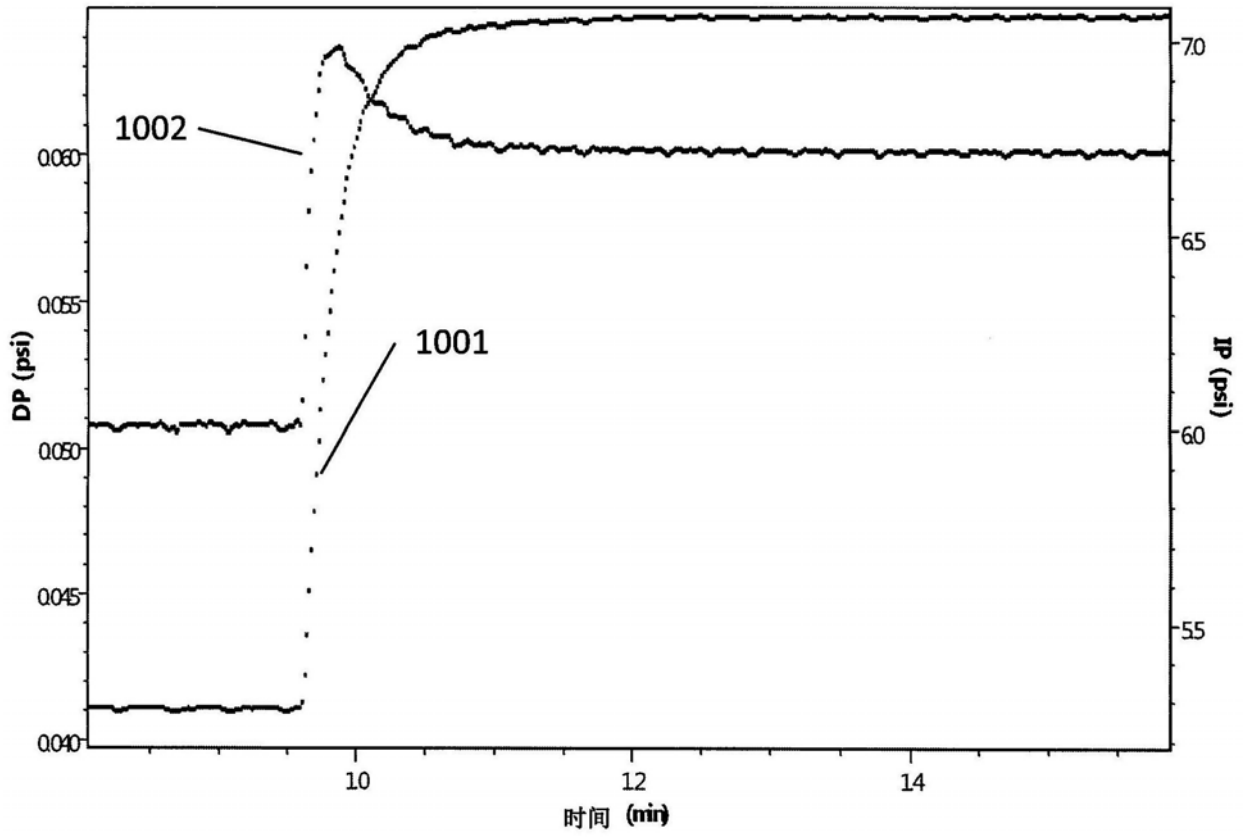


图10

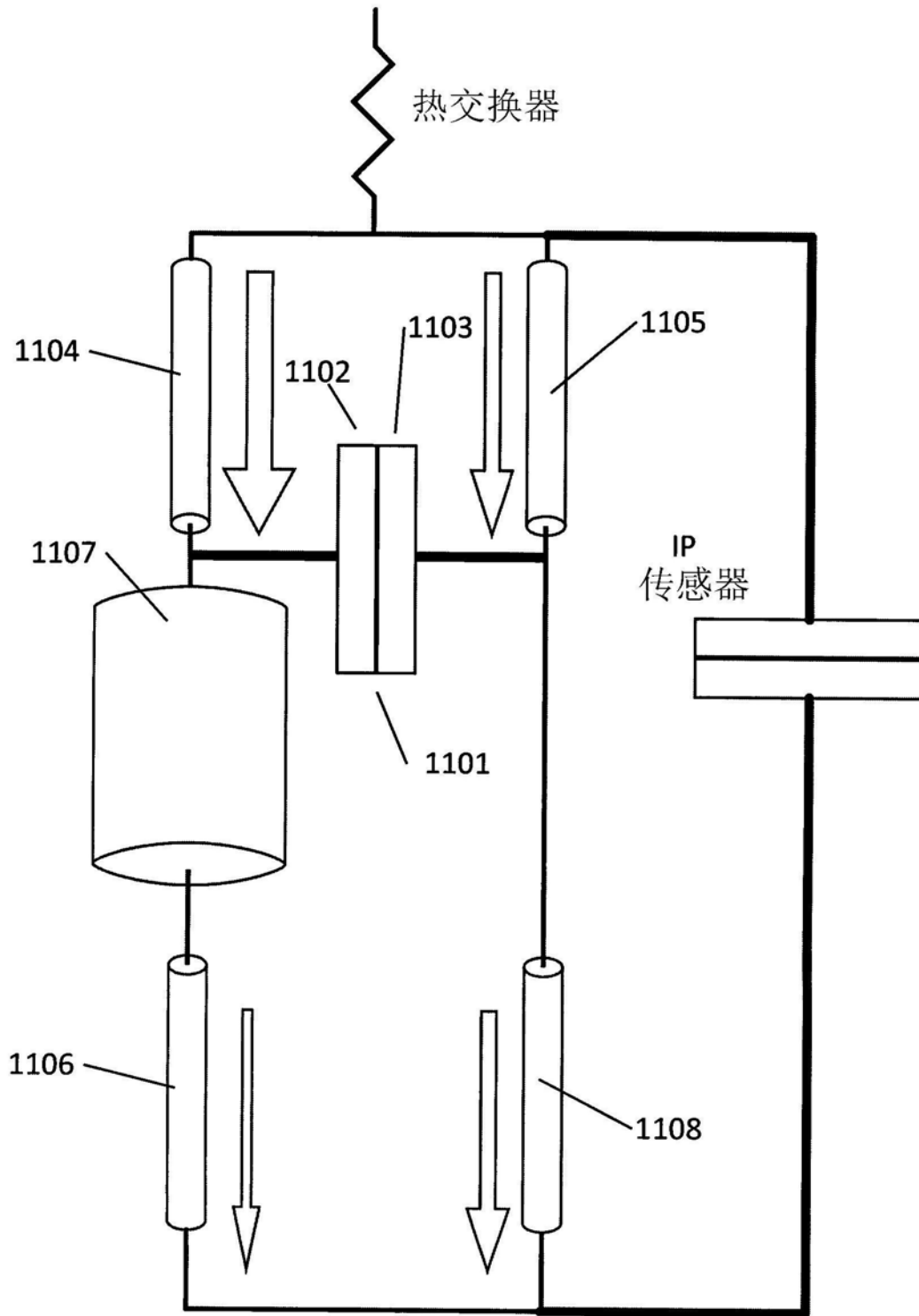


图11

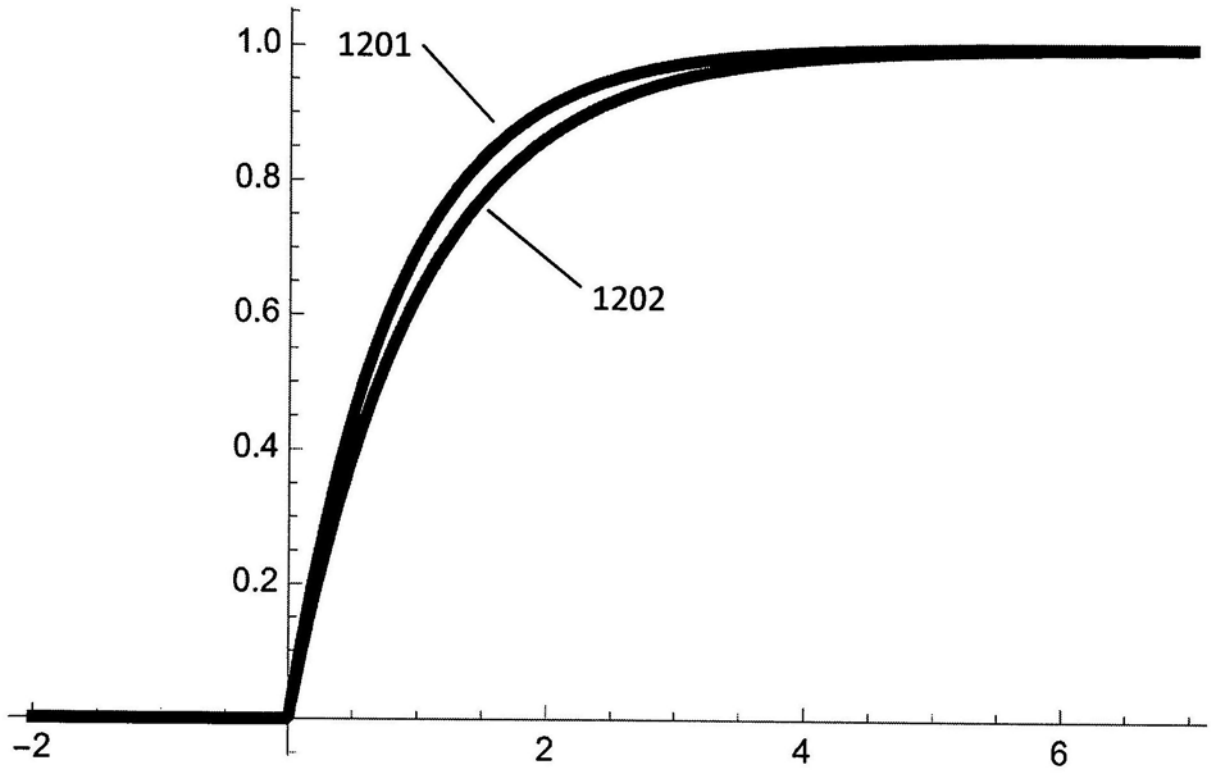


图12

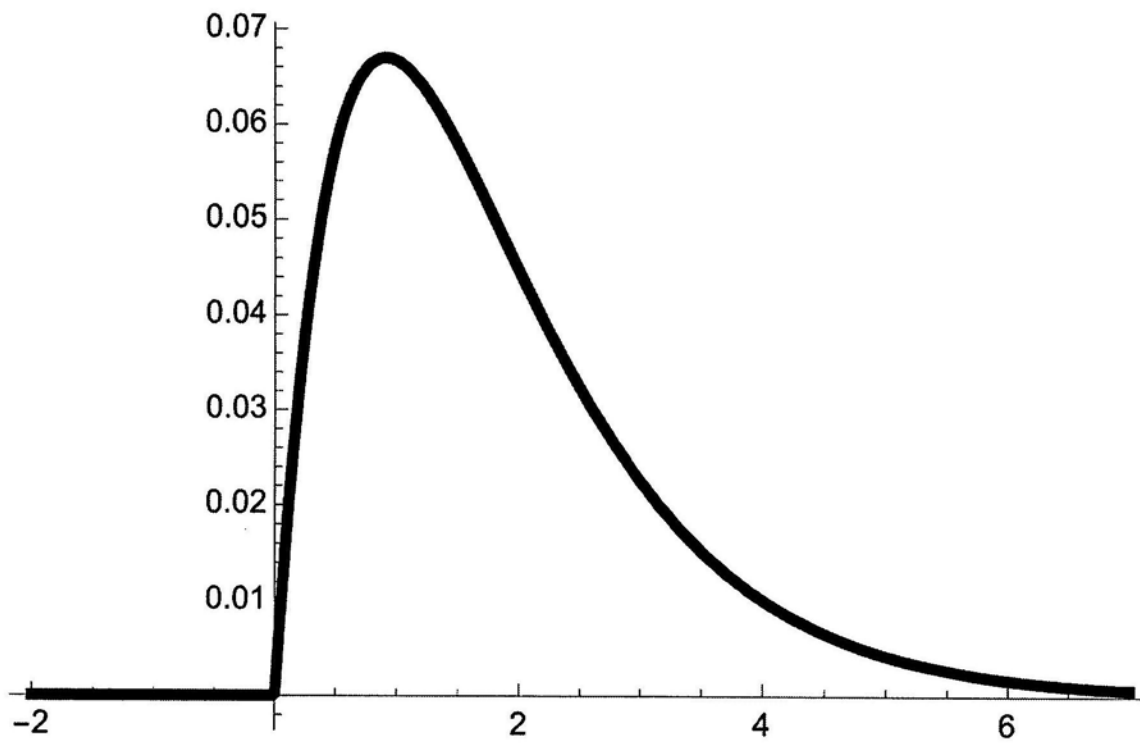


图13

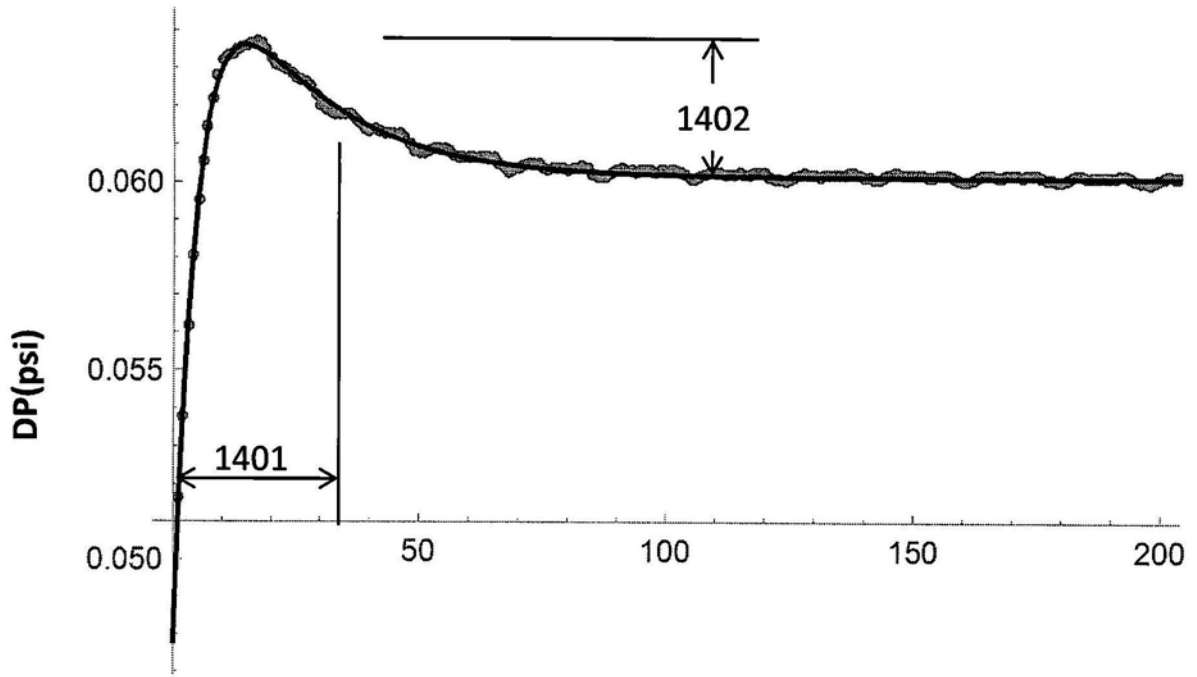


图14

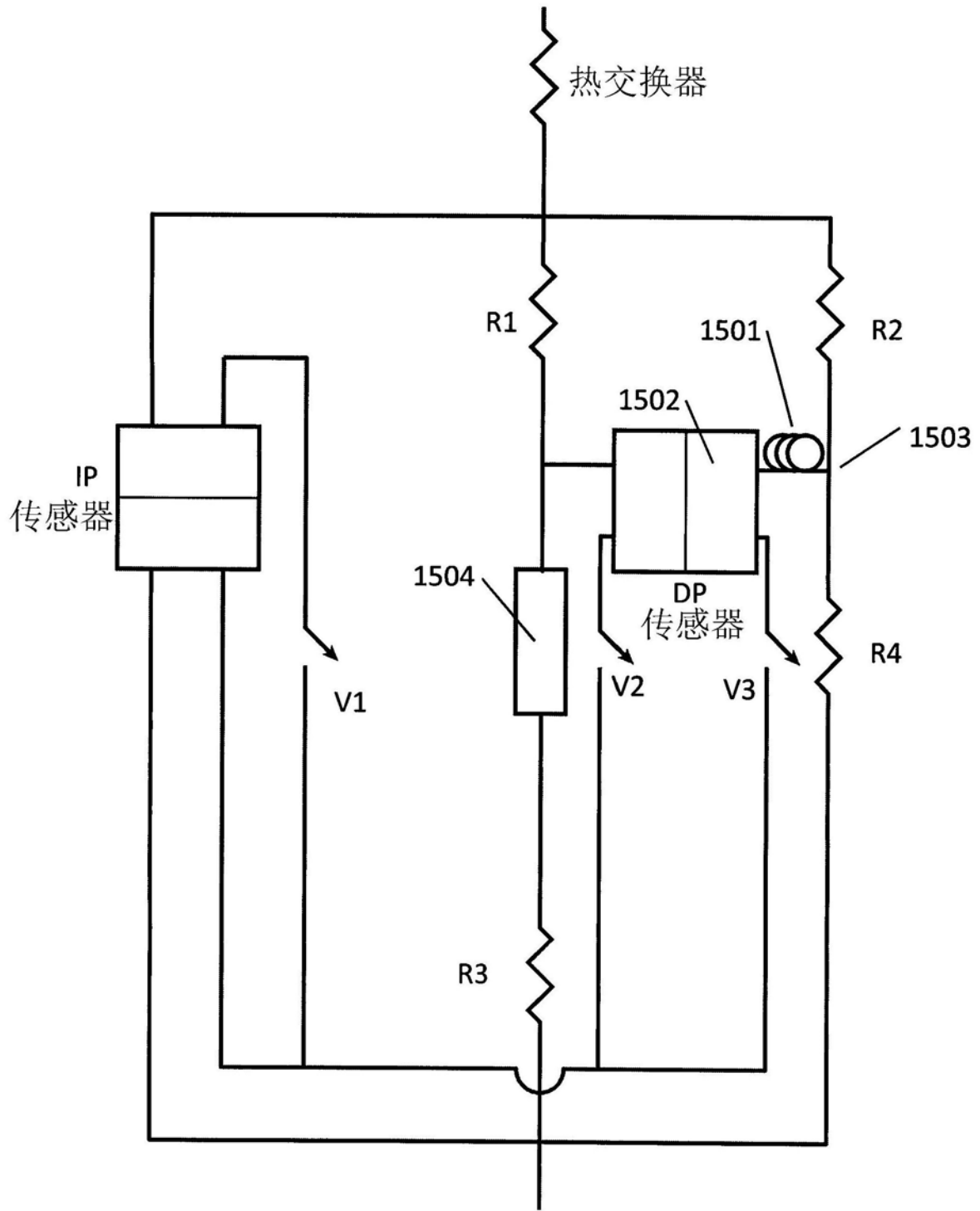


图15

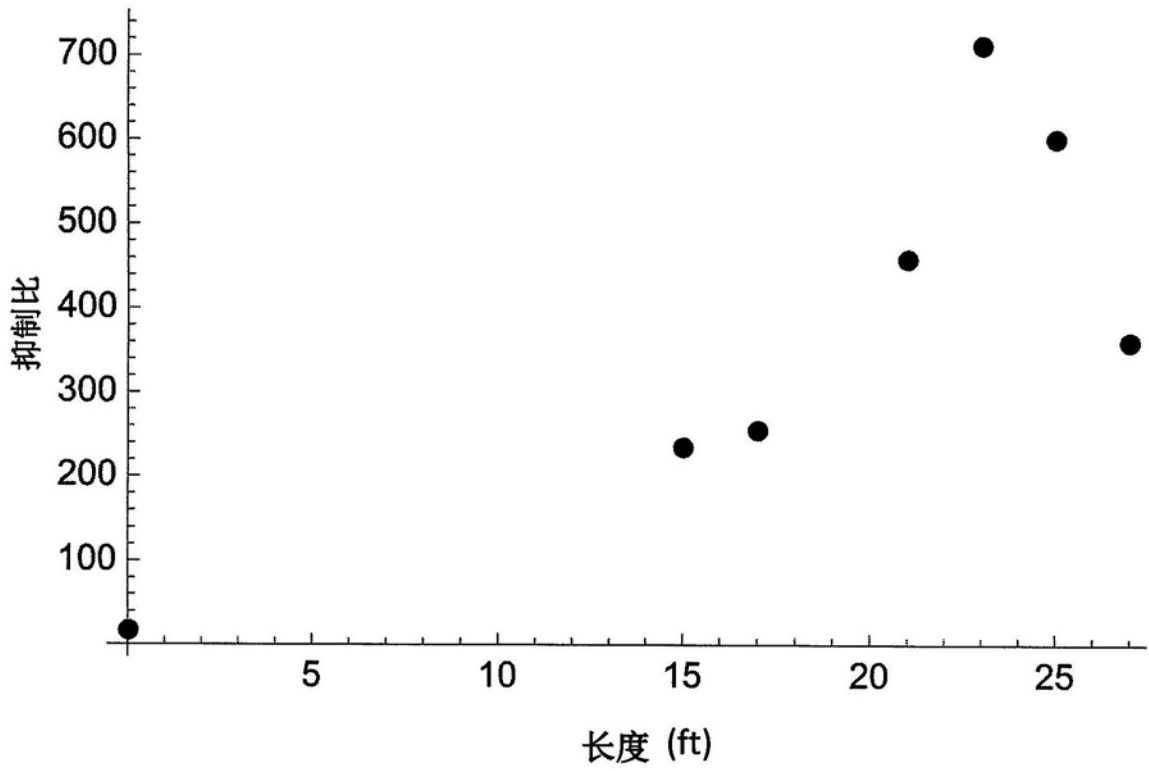


图16

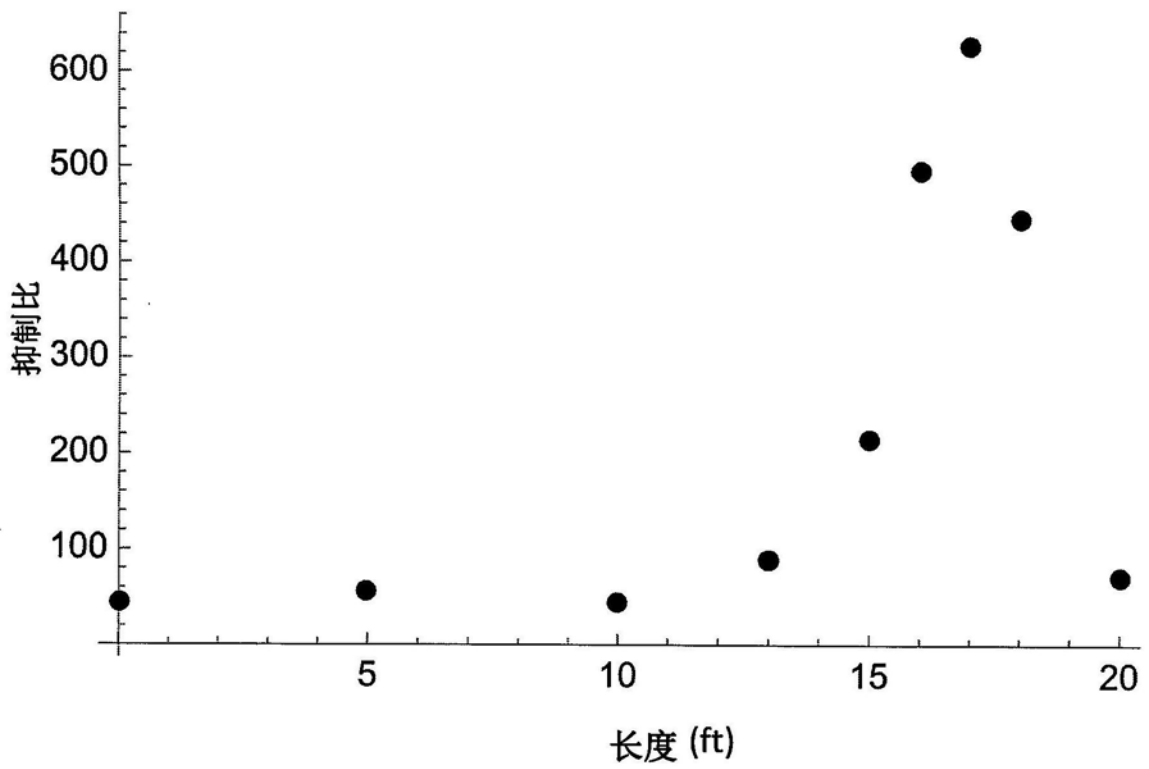


图17