



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

VF 76
POPIS VYNÁLEZU 214 151
K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 06 80
(21) PV 4187 - 80

(11) (B1)

(51) Int. Cl. B 01 D 15/08

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 15 02 85

(75)

Autor vynálezu BROŽ LUDĚK RNDr. CSc.,
BROŽOVÁ ZUZANA ing.,
ŘEŘICHA LADISLAV ing., PRAHA

(54) Tlumič rázů kapalin pro chromatografii

1

Vynález se týká tlumiče, který po zařazení mezi zdroj pulzního toku kapaliny a hydraulický odpor tlumí velikost rázů toku kapaliny. Zařízení pracuje jako hydraulický akumulátor, který ve spojení s hydraulickým odporem, v případě kapalinové chromatografie s chromatografickou kolonou, tvoří tlumicí hydraulický RC-člen.

Pro přesnost výsledků chromatografických analýz je nutné, aby do chromatografické kolony byla přiváděna kapalina uklidněná - bez tlakových rázů. Při dopravě kapalin se však používá čerpadel, která vytlačují kapalinu s pulsy, které se před kolonou musí tlumit. Proto bývají kapalinové chromatografy vybaveny tlumičem rázů kapaliny dopravované ke koloně.

Tlumič rázů kapalin bývá zapojen mezi výstup čerpadla a vstup chromatografické kolony. Podstatnou částí tlumiče je tlakový převodník, což bývá membránová krabice rozdělená membránou horní - primární průtočnou komoru a na dolní - sekundární komoru. Primární hydraulický okruh tlumiče sestává ze spojovací trubky mezi čerpadlem a jednou stranou primární průtočné komory, a ze spojovací trubky mezi druhou stranou primární průtočné komory a chromatografickou kolonou. Pokud se v tlumiči používá monitor tlaku, bývá zabudován v primárním hydraulickém okruhu. Sekundární hydraulický okruh obsahuje neprůtočnou sekundární komoru tlakového převodníku spojenou s akumulátorem tlaku a s uzavíracími a škrtícími prvky. Aby se mohl měnit tlak v sekundárním hydraulickém okruhu, který ovládá proudovou charakteristiku primárního hydraulického okruhu, obsahuje tlumič složité regulační zařízení, které musí obsahovat tlakové

čidla na primárním a sekundárním hydraulickém okruhu spojená s diferenciálním elektronickým zesilovačem, kterým se ovládá servomotor, který řídí manostat pro ovládání regulačních prvků.

Tato složitá regulační část je nutná proto, peněvadž neprůtočná sekundární komora není hydraulicky přímo spojená s primárním okruhem. Jsou tedy dosavadní tlumiče rázů kapalin vyba-
veny komplikovaným a tím i poruchovým, především však drahým zařízením.

Sekundární hydraulické okruhy musí obsahovat hydraulické akumulátory, jejichž kapacita je $C = dV/dP$, kde V a P jsou objem a tlak akumulované kapaliny. Některé akumulátory jsou tvo-
řeny průtočnými nebo neprůtočnými komorami s pružnými stěnami, jako jsou Bourdonova pera, spe-
ciální vlnovce, akumulátory se stěnami z vrstvených plochých per. Požadovaná odolnost akumu-
látorů vůči tlakům do 30 MPa nedává možnost dosáhnout dostatečnou kapacitu při zachování při-
měřených hmotností a rozměrů.

Plynové hydraulické akumulátory obsahují v jedné nádobě obě tekutiny neoddělené. Obtíže
při dělení kapaliny od komprimovaného plynu při změně tlaku kapaliny brání aplikaci tohoto
typu akumulátoru v kapalinové chromatografii, ačkoliv mají jinak vhodné vlastnosti.

Uvedené nevýhody odstraňuje tlumič rázů kapalin pro chromatografii, který obsahuje pri-
mární hydraulický okruh, v němž je primární průtočná komora tlakového převodníku zapojena me-
zi čerpadlo a kolonu chromatografu, který obsahuje sekundární hydraulický okruh, v němž je
sekundární komora tlakového převodníku spojena s akumulátorem a blokem uzavíracích a omezova-
cích prvků, a který obsahuje dále monitor tlaku. Podstata vynálezu spočívá v tom, že primární
a sekundární hydraulický okruh je propojen jednosměrným ventilem, jehož vstup je umístěn před
nebo na primární průtočnou komoru a sekundární hydraulický okruh je opatřen monitorem tlaku.
Monitor tlaku může být také umístěn na akumulátoru vytvořeném nádobou s vloženým pružným čle-
nem, přičemž jeden z takto vzniklých oddělených prostorů je průtočný a spojený s kapalinou
sekundárního hydraulického okruhu. Je-li pružný dutý člen průtočný, má na jednom konci spojo-
vací trubky ve tvaru spirály. V alternativním řešení může být sekundární komora na jedné stra-
ně spojena s výstupem jednosměrného ventilu a na opačné straně se vstupem akumulátoru.

Výhody tlumiče rázů kapalin vyplývají zásadně již z hydraulického propojení primárního
a sekundárního hydraulického okruhu. Kromě toho se k propojení použilo velmi jednoduchého ale
spolehlivého jednosměrného ventilu, jehož cena je jen zlomkem dosavadního zařízení na snímá-
ní tlaků s regulačním zařízením v obou hydraulických okruzích.

Akumulátor se dvěma oddělenými medii, v jedné komoře, odstraňuje závady dosavadních smí-
šených akumulátorů a umožňuje použití plynového hydraulického akumulátoru v chromatografii.

Nová souhrnná koncepce tlumiče dává možnost teoreticky libovolně zvýšit hodnotu kapa-
city akumulátoru a tím i účinnost tlumení rázů toku kapaliny bez vzrůstu efektivního vnitřní-
ho objemu systému tlumiče, a hodí se obzvláště pro tlumení pulzace levných jednočinných plun-
žrových čerpadel s konstantní frekvencí a proměnnou výškou zdvihu plunžru. Konstrukční a vý-
robní náročnost předloženého řešení je hodnotově nejmeně o řád nižší než rozdíl hodnotových
náročností recipročního a jednočinného čerpadla při zachování analogických kvalitativních pa-
rametrů s výjimkou doby náběhu hydraulického systému tlumiče.

Tlumič rázů kapalin pro chromatografii podle tohoto vynálezu je znázorněna přiložených
třech výkresech, na nichž obr. 1 znázorňuje celkové schematické zapojení tlumiče s průtočnou

sekundární komorou tlakového převodníku. Obr. 2 představuje jedno z možných provedení akumulátoru a obr. 3 znázorňuje tlumič s neprůtočnou sekundární komorou tlakového převodníku.

Tlumič rázů kapalin pro chromatografii představuje hydraulický systém, který je zapojen mezi výstup pulsního čerpadla 1 a vstup hydraulické zátěže, kterou je v tomto případě kolona kapalinového chromatografu 8 s výstupem 9. Důležitou součástí tlumiče je tlakový převodník 2, což je membránová krabice, která svou membránou 3 rozděluje tlumič na primární a sekundární hydraulický okruh. Oba hydraulické okruhy jsou propojeny jednosměrným ventilem 7.

Primární hydraulický okruh obsahuje primární průtočnou komoru 4, což je membránou 3 oddělená horní část tlakového převodníku 2. Tato primární průtočná komora 4 je na jedné straně spojena s čerpadlem 1 a na druhé straně s kolonou chromatografu 8.

Sekundární hydraulický okruh obsahuje sekundární komoru, 5, která je podle obr. 1 průtočná, a proto je na jedné straně napojena na akumulátor 11 a blok uzavíracích a omezovacích prvků 12, který končí výstupem 9 do atmosféry. Sekundární komora 5 je dále na protilehlé straně napojena na jednosměrný ventil 7.

Jednosměrný ventil 7 spojuje podle obr. 1 výstup z primární průtočné komory 4 s jednou stranou sekundární komory 5 a umožňuje propouštění jen z primárního do sekundárního hydraulického okruhu. Tímto propojením se sekundární komora 5 stává průtočnou. Jestliže nebude třeba přivodní systém ke chromatografické koloně 8 proplachovat, postačí neprůtočná sekundární komora 5 podle obr. 3. V tom případě ústí sekundární hydraulický okruh do středu sekundární komory 5 a jednosměrný ventil 7 je spojen s tímto výstupním vedením. Pro snížení mrtvých objemů v primárním hydraulickém okruhu je vstupní objem jednosměrného ventilu 7 nulový, případně je proveden kapilární trubičkou, sloužící jako oddělovací člen s nízkým axiálním difúzním tokem. Vstup jednosměrného ventilu 7 může být v primárním okruhu zapojen v libovolném pořadí: buď za primární průtočnou komorou 4, jak je znázorněno na obr. 1, nebo před touto komorou 4. V druhém případě je pak nutno v sekundární komoře 5, má-li být tato průtočná, přemístit výstup k akumulátoru 11 na opačnou stranu.

Tlumičí efekt tlumiče je určen velikostí kapacity akumulátoru 11. Nejjednodušším řešením akumulátoru 11 je průtočná nebo neprůtočná nádoba 13. Její akumulční kapacita C je rovna hodnotě výrazu $V_1 \cdot \alpha$, kde V_1 je objem kapaliny v nádobě 13 a α koeficient stlačitelnosti akumulčního média, jímž je nádoba 13 naplněna, při daném tlaku. Nejvýhodnější je, jestliže se akumulční kapacita stlačitelného média 14 rovná alespoň akumulční kapacitě dané stlačitelnosti vody. Snížení efektivní hodnoty objemu nádoby 13 se dosáhne vložením pružného dutého členu 15 do uzavřené nádoby 13. Podle obr. 2 je pružný dutý člen 15 průtočný, a proto je potřeba na jednom konci tohoto pružného členu 15 tvarováno do spirály 16 spojené s blokem uzavíracích a omezovacích prvků 12. Spirála slouží k vyrovnávání délkových změn pružného dutého členu 15. V tomto případě protéká pružným členem 15 kapaliny sekundárního hydraulického okruhu a v neprůtočné nádobě 13 je stlačitelná kapalina. Uvedený pružný dutý člen 15 má schopnost zvětšit svůj objem o hodnotu V_C dle vztahu

$$\Delta V_C = \int_0^{P_{\max}} C \cdot dP,$$

kde $P_{\max}$ je nejvyšší dovolený tlak v systému. Pružný dutý člen 15 průtočný zabraňuje smíšení stlačitelného média 14 s médiem sekundárního hydraulického okruhu.

Popsaný akumulátor 11 může být proveden také opačně. V tom případě je nádoba 13 průtočná, poněvadž jí protéká kapalina sekundárního hydraulického okruhu. Pružný dutý člen 15 je neprůtočný a obsahuje stlačitelné medium 14.

Stlačitelným médiem 14 může být kapalina nebo kapalina a plyn. Objem plynu V_g při otevření, tj. průchozím bloku uzavíracích a omezovacích prvků 12, je řádově roven několika setinám objemu nádoby 13 případně pružného členu 15 při plnicím tlaku P_g . Hodnota výsledného zvlnění tlaku v sekundárním hydraulickém okruhu je pak, při zanedbání hydraulických odporů a tuhostí pružných členů sestavy tlumiče, pro všechny hodnoty odporu kolony chromatografu 8 a pro všechny rychlosti průtoku čerpané kapaliny nejvýše rovna hodnotě výrazu

$$\Delta P/P \leq Q/(8 \cdot P_g \cdot V_g \cdot V_1 \cdot \kappa)^{1/2},$$

kde Q je nejvyšší objem očekávaného proudového rázu kapaliny například $0,1 \text{ cm}^3$, P_g a V_g plnicí tlak a objem plynu například $0,2 \text{ MPa}$ a 10 cm^3 , V_1 objem kapaliny v nádobě 13 případně v pružném členu 15, například 500 cm^3 a její koeficient stlačitelnosti například $8 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ pro petrolej. Dosažitelná hodnota zbytkového zvlnění tlaku, v daném příkladě $P/P = 0,04$, je dostatečně malá i pro nejvyšší nároky na stabilitu základní linie vysoce citlivých optických detektorů pro kapalinovou chromatografii.

Monitor tlaku 17 lze v zásadě připojit do libovolného místa hydraulického systému tlumiče. V případě řešení hydraulické akumulační kapacity dle posledně uvedené varianty, je monitor tlaku 17 s výhodou připojen ke stlačitelnému mediu 14, což vede k dalšímu snížení objemu hydraulického systému tlumiče, přicházejícího do styku s čerpanou kapalinou, a umožňuje použití méně nákladného řešení monitoru tlaku 17.

Sestava bloku uzavíracích a omezovacích hydraulických prvků 12 je volena podle účelu použití kapalinového chromatografu. Pro izokratickou eluční chromatografii, tj. při stálém složení a rychlosti průtoku čerpané kapaliny, postačí na tomto místě uzavírací kohout. Po přestavení ovládacích prvků čerpadla, které působí snížení průtoku čerpané kapaliny, je nutno snížení tlaku v sekundárním hydraulickém okruhu těsně pod očekávaný pracovní tlak vypuštěním části kapaliny kohoutem. Čas nutný k tomuto úkonu včetně doby na ustálení systému je řádově 5 minut. Stejně uspořádání lze použít i pro recyklační chromatografii, pro chromatografii s gradientem tvořeným vzrůstající velikostí průtoku čerpané kapaliny a pro chromatografii s gradientem tvořeným změnou složení čerpané kapaliny s rostoucí viskozitou.

V případě, kdy viskozita čerpané kapaliny v průběhu chromatografické analýzy klesá, klesá tlak v primárním hydraulickém okruhu a zvlnění tlaku se zvyšuje o hodnotu středních tlaků mezi sekundárním a primárním hydraulickým okruhem. V extrémně nepříznivém případě snížení tlaku v koloně chromatografu 8 z 20 MPa na 10 MPa za 30 minut, je pro uvedený příklad požadovaná rychlost snížení objemu kapaliny v sekundárním hydraulickém okruhu asi $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Za podmínek přicházejících v úvahu v analytické praxi vyhoví hodnoty nejméně o řád nižší.

Nejjednodušším řešením bloku uzavíracích a omezovacích prvků 12 pro gradientovou chromatografii je použití jemného mikrometrického ventilu s výhodou opatřeného stupnicí pro dosaže-

ní dobré reprodukovatelnosti. Vyšší operativnosti tlumiče je dosaženo, jestliže se za mikrometrický ventil zařadí uzavírací kohout. Tyto dva prvky se mohou případně paralelně doplnit dalším kohoutem. Je tím umožněn mžikový přechod z izokratického na gradientový provoz kapalinového chromatografu a na proplach sekundárního hydraulického okruhu.

Činnost tlumiče lze rozdělit na dvě fáze, a to na výtlačnou a sací část pracovního cyklu kapalinového čerpadla 1. Je-li po ukončení sací části cyklu čerpadla 1 tlak v primárním hydraulickém okruhu nižší než tlak v sekundárním hydraulickém okruhu, uvede tlakový pulz ve výtlačné části cyklu čerpadla 1 membránu 3 tlakového převodníku 2 do polohy odpovídající dosaženému tlakovému spádu mezi primární a sekundární komorou 4 a 5 nejvýše rovnému otevíracímu tlaku jednosměrného ventilu 7. Trvá-li výtlačná část cyklu čerpadla 1 i po dosažení otevíracího tlaku jednosměrného ventilu 7, protéká čerpaná kapalina tímto ventilem 7 z primárního hydraulického okruhu. Během výtlačné části cyklu pulsního čerpadla 1 je čerpaná kapalina akumulována v primární průtočné komoře 4 a jestliže není dosaženo ustáleného stavu při uzavřeném bloku uzavíracích a omezovacích prvků 12 - akumuluje se ještě v akumulátoru 11.

Během sací části cyklu čerpadla 1 vychyluje tlak akumulovaný v akumulátoru 11 membránu 3, snižuje objem primární průtočné komory 4 a tím dodává tok kapaliny do kolony chromatografu 8. V ustáleném stavu, při konstantním středním průtoku čerpané kapaliny, je průtok jednosměrným ventilem 7 nulový a v průběhu sací části cyklu čerpadla 1 klesá tlak v sekundárním hydraulickém okruhu o hodnotu ΔP . Zvlnění tlaku v primárním hydraulickém okruhu je rovno hodnotě ΔP zvýšené o rozdíl tlaků odpovídajících dvěma krajním pracovním stavům membrány 3. Otevírací tlak jednosměrného ventilu 7 a tuhost membrány 3 jsou proto voleny menší než odpovídá nejmenšímu požadovanému zvlnění tlaku v primárním hydraulickém okruhu.

Průtok čerpané kapaliny v hydraulickém systému tlumiče je možný výlučně jednosměrně od čerpadla 1 do kolony chromatografu 8 a do sekundárního hydraulického okruhu. Tím je zaručeno, že nedochází k míšení kapaliny ze sekundárního hydraulického okruhu do primárního hydraulického okruhu a k ovlivňování složení kapaliny na vstupu do kolony chromatografu 8.

Pro vypnutí čerpadla 1, například pro účel dávkování vzorku určitým typem dávkovacího zařízení, je na jednosměrném ventilu 7 a membráně 3 tlakový spád rovný původnímu pracovnímu tlaku. Je proto nutné, aby jednosměrný ventil 7 a tlakový převodník 2 byly odolné vůči celému rozsahu pracovních tlaků čerpadla 1. To je zaručeno opěrrou membrány 3 ve tvaru kulového vrchlíku.

Objem primární průtočné komory 4 a sekundární komory 5 je roven nebo o málo větší než nejvyšší očekávaný objem rázu toku kapaliny, pro obvyklá čerpadla používaná v analytických chromatografech řádově o $0,1 \text{ cm}^3$.

Pro minimalizování mrtvých objemů v primárním hydraulickém okruhu používá se vždy primární komora 4 průtočná. Při záměně některých čerpaných kapalin, např. vodných roztoků solí nepochopitelnými organickými rozpouštědly, by mohlo dojít k vyloučení pevných látek a k zanesení až ucpání hydraulického systému. V takovém případě je výhodné, aby i sekundární hydraulický okruh byl průtočný. Otevření bloku uzavíracích a omezovacích prvků 12 při zapnutém čerpadle 1 umožňuje proplach celého hydraulického systému tlumiče. V případě, kdy k vyloučení pevných látek nemůže dojít, například při záměně mísitelných čerpaných kapalin, není nutné provádět

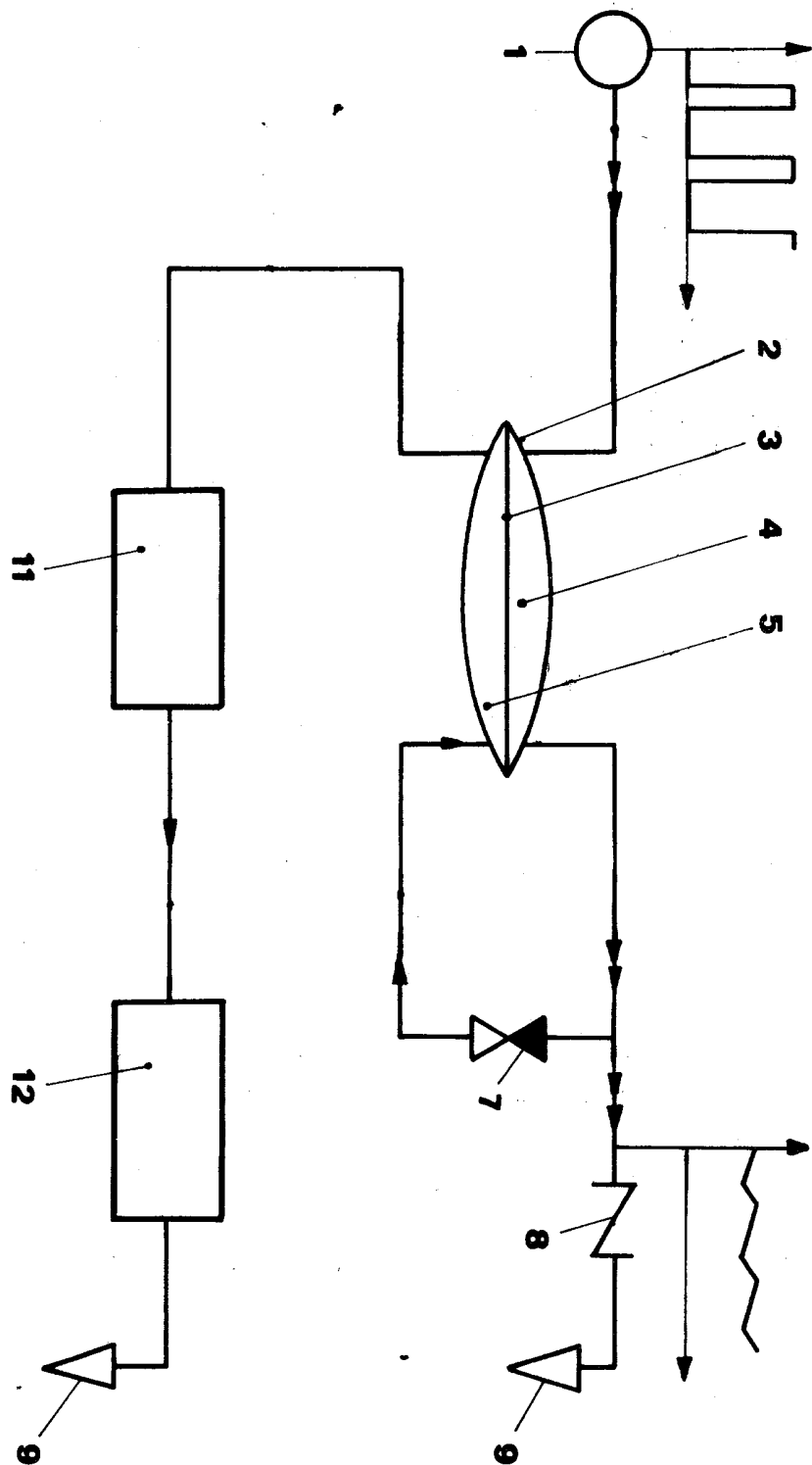
proplach sekundárního hydraulického okruhu, což znamená úsporu rozpouštědel a času operátora. V tom případě postačí neprůtočná sekundární komora 5.

Doba náběhu nutná k ustálení hydraulického systému tlumiče při přechodu z nulového na pracovní tlak všech hydraulických prvků tlumiče je kratší než u jednoduchého tlumicího RC-členu, protože objem kapaliny akumulovaný v hydraulickém akumulátoru 11 je oddělen od primárního hydraulického okruhu a nemůže se během sací části cyklu čerpadla 1 snížit více než o hodnotu odpovídající omezené pohyblivosti membrány 3 tlakového převodníku 2. Doba náběhu při použití hydraulického akumulátoru 11 dle uvedeného příkladu, je nejvýše rovna 20 minut. Stabilizace kolony chromatografu 8 po více než několikahodinovém stání nebo po přechodu na jiný aluent trvá nejméně stejnou dobu. Postupné zvyšování tlakového spádu na koloně chromatografu 8, která nebyla po určitou dobu používána, přispívá k prodloužení životnosti kolony chromatografu 8. Je-li čerpadlo 1 po dosažení ustáleného stavu tlumiče zastaveno a blok uzavíracích a omezovacích prvků 12 uzavřen, je náběh tlaku v primárním hydraulickém okruhu po opětovném zapnutí čerpadla 1 prakticky okamžitý.

Tlumič rázů kapaliny dává možnost využití levných jednočinných plunžrových čerpadel pro kapalinovou chromatografii.

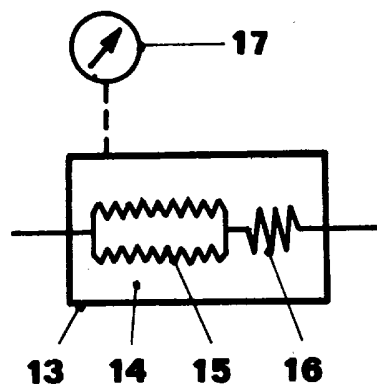
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Tlumič rázů kapalin pro chromatografii, obsahující primární hydraulický okruh, v němž je primární průtočná komora tlakového převodníku zapojena mezi čerpadlo a kolonu chromatografu, a obsahující sekundární hydraulický okruh, v němž je sekundární komora tlakového převodníku spojena s akumulátorem a blokem uzavíracích a omezovacích prvků, a obsahující dále monitor tlaku, vyznačený tím, že primární a sekundární hydraulický okruh je propojen jednosměrným ventilem (7), jehož vstup je umístěn před nebo za primární průtočnou komorou (4) a sekundární hydraulický okruh je opatřen monitorem tlaku (17).
2. Tlumič rázů kapalin pro chromatografii podle bodu 1 vyznačený tím, že monitor tlaku (17) je umístěn na akumulátoru (11) vytvořeném nádobou (13) s vloženým dutým pružným členem (15), přičemž jeden z takto vzniklých oddělených prostorů je průtočný a spojený s kapalinou sekundárního hydraulického okruhu.
3. Tlumič rázů kapalin pro chromatografii podle bodu 2 vyznačený tím, že průtočný pružný dutý člen (15) má na jednom konci spojovací trubku ve tvaru spirály (16).
4. Tlumič rázů kapalin pro chromatografii podle bodu 1 vyznačený tím, že jednosměrný ventil (7) je spojen s jednou stranou sekundární komory (5), jejíž opačná strana je spojena se vstupem akumulátoru (11).

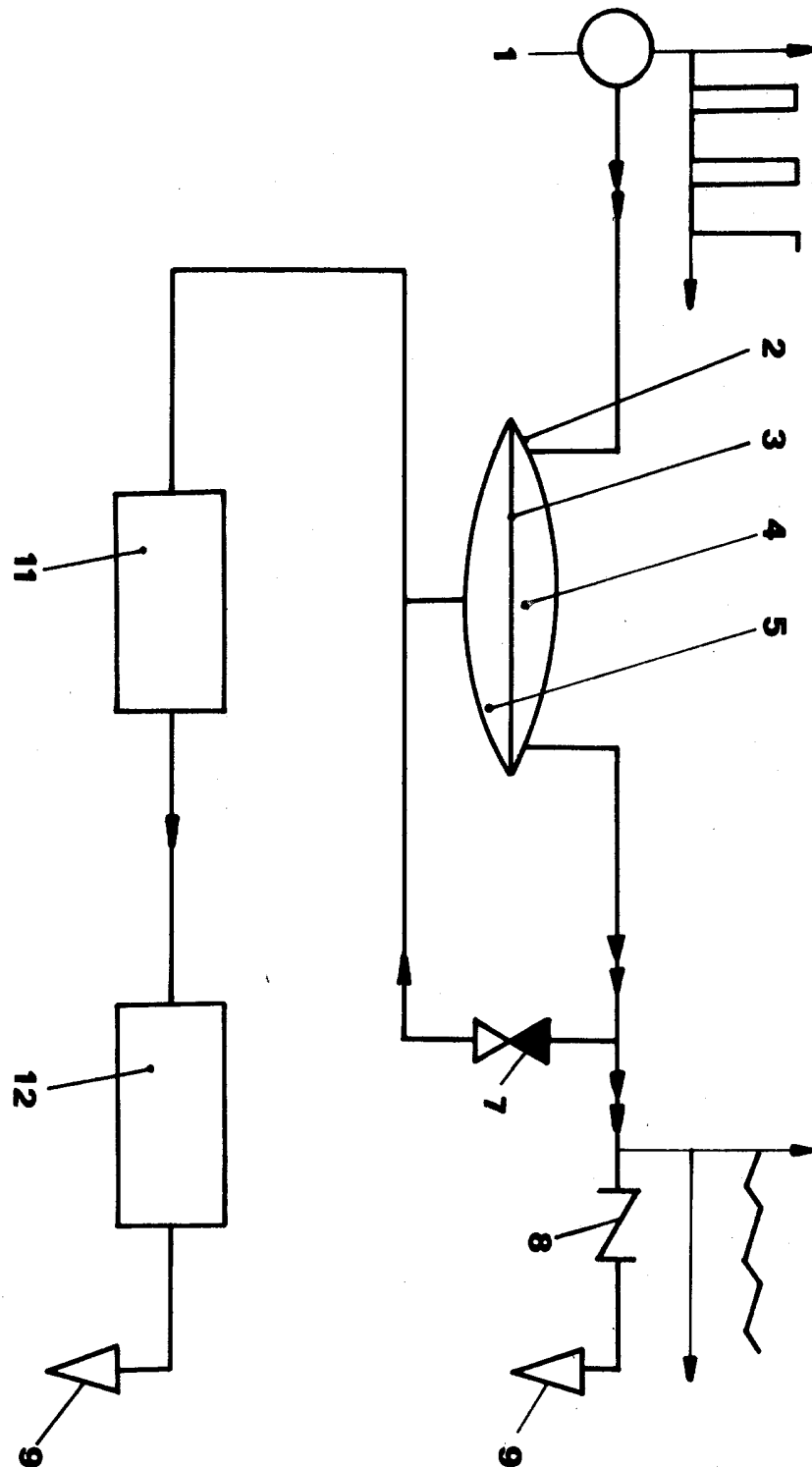


Obr. 1

214151



Obr. 2



Obz. 3