



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 31 486 T2 2008.11.13

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 134 577 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 31 486.7

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 102 469.2

(96) Europäischer Anmeldetag: 03.02.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 19.09.2001

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 21.11.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 13.11.2008

(51) Int Cl.⁸: G01N 21/15 (2006.01)

G01N 21/05 (2006.01)

B08B 3/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
523003 10.03.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
Wyatt Technology Corp., Goleta, Calif., US

(72) Erfinder:
Trainoff, Steven P., Santa Barbara County, CA
93117, US

(74) Vertreter:
Eisenführ, Speiser & Partner, 20457 Hamburg

(54) Bezeichnung: Selbstreinigende optische Durchflusszelle

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Ältere verwandte Patente und Anmeldungen**

[0001] Die vorliegende Erfindung ist auf eine optische Durchflussmesszellenkonstruktion gerichtet, die ohne invasive physische Mittel automatisch gereinigt werden kann. Sie ist besonders nützlich, wenn optische Messungen nach einem chromatographischen Trennvorgang vorgenommen werden, da sich bei einem solchen Vorgang häufig Stoffteilchen und Luftblasen an den optischen Oberflächen absetzen.

Hintergrund

[0002] Auf dem Gebiet der Lichtstreuung, wenn sie zur Bestimmung der molaren Masse und des quadratischen Mittelwertes des Radius von solvatierten Molekülen angewendet wird, werden Messungen an Lösungen vorgenommen, die ein Lösungsmittel enthalten, in dem eine gelöste Probe vorhanden ist. Durch das Messen der Streulichtvariation mit Streuwinkel und Messen der Konzentration des gelösten Stoffes kann im Prinzip die molare Masse und der quadratische Mittelwert des Radius solcher solvatierten Moleküle bestimmt werden. Auf ähnliche Weise können die Lichtstreuereigenschaften von Sub-Mikrometer-Partikeln in Flüssigkeitssuspensionen für die Bestimmung ihrer durchschnittlichen Größe genutzt werden. Lichtstreutechniken können ebenfalls bei der Messung von unelastischer Lichtstreuung wie in der Photonkorrelationsspektroskopie, in der Raman-Spektroskopie, der Fluoreszenz usw. eingesetzt werden. Diese Messungen, die im Allgemeinen mit einem feststehenden einzigen Winkel durchgeführt werden, dienen der Bestimmung der hydrodynamischen Größe von beleuchteten Partikeln oder Molekülen.

[0003] Lichtstremessungen werden häufig mit einem Lichtstrefotometer durchgeführt, bei dem die Probe in eine optische Zelle eingeführt wird, wie es beispielsweise in US-A-4.616.927 und US-A-5.404.217 gezeigt ist. Solche optischen Messungen werden durch eine Reihe von Kontaminationen gestört, deren Vorhandensein in der Durchflussmesszelle häufig dazu führt, dass die aufgezeichneten Lichtstreuesignale verzerrt oder sogar maskiert sind. Solche störenden Einflüsse ergeben sich aus unterschiedlichen Quellen und können häufig nicht vermieden werden. Dazu gehören kleine Luftblasen; feine Partikel, die sich aus chromatographischen Kolumnen absondern, wenn sie für die Trennung von Molekülen oder Sub-Mikrometer-Partikeln vor einer Messung eingesetzt werden; Aggregationen, die die Probe selbst bildet, die eine starke Affinität für die optischen Innenflächen aufweisen kann; Verunreinigungen in dem nicht ausreichend präparierten Lösungsmittel; Reste aus vorherigen Messungen, die sich an den optischen Oberflächen anlagern, usw.

[0004] Das Vorhandensein dieser Kontaminationen wird während des Messvorgangs häufig indirekt anhand der Wirkungen erkannt, die sie auf die Streuung haben, oder weil sie durch eine physikalische Prüfung der Streuzelle sichtbar werden oder anhand beider Möglichkeiten. Solche Kontaminationen können auf unterschiedliche Weise entfernt oder von den inneren optischen Oberflächen abgetrennt werden; beispielsweise kann die optische Zelle mit verschiedenen Lösungen wie Säuren oder Detergenzien durchgespült werden, oder es kann in der Art des bekannten Technicon AutoAnalyzers der 1960er Jahre eine große Luftblase eingeführt werden. Manchmal muss trotz aller Anstrengungen die Durchflussmesszelle auseinander genommen und jede Komponente manuell gereinigt werden. Ist die Zelle einmal auseinander genommen, dann ist die Benutzung von Ultraschallwellen, wie sie in einem Ultraschall-Reinigungsbad erzeugt werden, die wirkungsvollste Weise, um die Oberflächen zu reinigen. Die Komponenten werden in ein Fluid, beispielsweise Wasser, gelegt und Ultraschallwellen mit festen Frequenzen von etwa 50 kHz breiten sich in dem Bad aus. Diese Wellen werden im Allgemeinen mit einem piezoelektrischen Wandler erzeugt, der mit dem Badgehäuse fest verbunden ist. Bei den üblicherweise angewandten Frequenzen und Leistungspegeln verursachen Kavitationseffekte im Allgemeinen die Entstehung von Blasen, die, wenn sie an eine Oberfläche treiben, beim Reinigen und Abscheuern solcher Oberflächen helfen.

[0005] Das Auseinandernehmen einer optischen Messzelle und die anschließende Reinigung ihrer Teile in einem Ultraschallbad sind zwar effektiv, aber zeitraubend. Leider ist diese Art der Reinigung häufig die einzige mögliche. Wird die optische Messzelle in einer Umgebung mit hoher Temperatur verwendet wie es bei chromatographischen Trennungen mit den erforderlichen Fließmitteln hoher Temperatur der Fall ist, dann stellt sich das traditionelle Konzept des Auseinandernehmens als noch zeitraubender heraus, da die Temperatur des Chromatographen selbst häufig bedeutend reduziert werden muss, um Zugang zur optischen Zelle zu bekommen, die dann entfernt und gereinigt wird. Hochtemperaturchromatographen, und insbesondere die darin verwendeten Kolumnen, können während der Temperaturzyklen beschädigt werden und müssen darum sorgfältig behandelt werden. Der Reinigungsvorgang einer im Innern angeordneten optischen Zelle kann in einem solchen Fall bis zu 24 Stunden für das Herausnehmen, Reinigen und Wiedereinsetzen erfordern.

[0006] Es ist immer für wünschenswert gehalten worden, optische Elemente der Lichtstreuzeilen so zu konstruieren, dass das Anlagern von störenden Materialien an ihren Oberflächen verhindert oder dass zumindest ein Aufbau geschaffen wird, der das Reinigen ihrer Innenflächen mit minimaler Anstre-

gung ermöglicht. Um das zu erreichen, sind viele Strukturen, die saubere Oberflächen ohne stoffliche Anhaftungen erfordern, als „selbstreinigend“ bezeichnet worden, so dass, wenn Fällmittel festgestellt werden, sie entfernt werden können, ohne dass die Strukturen selbst auseinandergebaut werden müssen. Ein Vorgang, durch den der Beginn der Bildung solcher Kontaminierungen reduziert werden kann, ist beispielsweise in der Lehre von US-A-5.442.437 enthalten, wo Fenster, durch die optische Messungen vorgenommen werden sollen, so positioniert sind, dass sie sich in die fließende Lösung hinein erstrecken, die dadurch fortlaufend „... am genannten Fenster entlang streift, um eine Kontamination und eine Schichtbildung darauf zu minimieren ...“. Das ist selbstverständlich ein seit langem bekanntes Konzept, das in der oben erwähnten Schrift US-A-4.616.927 offenbart wurde und durch zahlreiche andere, ähnliche Anwendungsgegebenheiten bekannt ist, wo es erforderlich ist, Beobachtungsfenster unterschiedlicher Art zu reinigen. Auch wenn eine solche Reinigung die Beobachtungsfenster für einige Zeit von anhaftenden Stoffteilchen frei halten mag, so können sich doch schließlich so viele Partikel ansammeln, dass sie die Passage von Licht durch irgendeine optische Fläche stören.

[0007] Ein weiteres Beispiel für eine selbstreinigende Zelle ist US-A-4.874.243, wo die Fenster in einem solchen Winkel zur Fließrichtung angeordnet sind, dass es zu einer „... Selbstreinigungsaktion ...“ kommt, während der fließende Strom an ihnen vorbeiströmt. Ein ähnliches Beispiel ist US-A-4.330.206, wo eine Messkammer gezeigt ist, die „... Luft- oder Gasblasen in Flüssigkeitsproben inhärent selbst entfernt ... [die bereitstellt] inhärent effektives Reinigen der Messkammer ...“ Erreicht wird dies durch Ablassmittel, die oberhalb des optischen Bereichs liegen und dadurch Luftblasen nach oben und aus dem im Innern vorhandenen Fluid heraus führen. Das in den Messkanal hineinfließende Fluid trifft schräg auf das Zellenfenster auf, reinigt es so und hält es frei von Verunreinigungen.

[0008] US-A-4.496.454 beschreibt ein weiteres Beispiel eines selbstreinigenden Mechanismus für elektrochemische Zellen, die für bestimmte Formen von Flüssigkeitschromatographie verwendet werden. Dieser Stand der Technik greift ein ähnliches Problem der elektrochemischen Erfassung auf, wie es auch bei der Lichtstreuerfassung auftritt: Das Verschmutzen der Elektrodenflächen während der Messung, was wiederum die Detektorreaktion beeinträchtigt. Handelt es sich um Lichtstreumessungen, dann können die optischen Oberflächen mit Stoffteilchen und kleinen Luftblasen verunreinigt sein. Dieser Stand der Technik erzielt das Reinigen durch die Verwendung eines Kapillarrohrs, um einen Wasserstrahl senkrecht zur Detektorelektrodenfläche zu erzeugen.

[0009] Zusätzlich zu solchen oben beschriebenen Reinigungsmitteln, die Flüssigkeiten verwenden, gibt es eine Anzahl von mechanischen Mitteln, für die US-A-5.185.531 als Beispiel dient. In dieser Ausführung werden die optischen Fenster durch das periodische Einführen mechanisch gesteuerter, flexibler Wischerblätter sauber gehalten „... die sich von entgegengesetzten Seiten eines ... Blatthalters zum wischenden Angriff an den Fensterflächen erstrecken ...“ Andere Anordnungen für eine Wischbewegung zum Reinigen einer optischen Zelle sind in US-A-3.844.661 oder US-A-4.074.217 zu finden.

[0010] Obgleich die Verwendung von Ultraschallwellen als ein attraktives Mittel zum Entfernen von Stoffteilchen von Oberflächen erscheint, wie es in US-A-4.457.880 beschrieben wird, ist dieses Mittel nie als Komponente einer optischen Messzelle zum Ermöglichen der Selbstreinigung verwendet worden. Für das Fehlen einer solchen Verwendung gibt es drei grundsätzliche Gründe. Erstens hat es weder die Mittel für das Einrichten einer geeigneten Frequenzregelung zum Erzielen einer solchen Reinigung geben noch die Mittel, um die Durchführung der Reinigung auf die inneren Messzellflächen zu lokalisieren, die sie benötigen. Zweitens gäbe es selbst dann, wenn eine solche Selbstreinigungsvorrichtung in die Zellenstruktur integriert wäre, keine Sicherheit, dass die einmal von den inneren Messzellwänden entfernten Stoffteilchen sich nicht wieder daran absetzen oder einfach innerhalb der Zelle bleiben, um sich später an einem anderen Bereich wieder anzuhften. Schließlich werden zum Reinigen verwendete Ultraschallwellen traditionellerweise mit Frequenzen im Bereich von 50 kHz erzeugt, die bei den üblicherweise verwendeten Leistungspegeln und in Fluids wie Wasser Kavitationseffekte induzieren, die zum Entstehen von Blasen führen. Solche Blasen sind sehr hilfreich, weil sie implizit auf den zu reinigenden Flächen entlang scheuern. Würden solche Blasen innerhalb einer optischen Messzelle erzeugt, könnten sich die Blasen an den Oberflächen innerhalb der feinen Zwischenräume solcher Zellen festsetzen und damit das Reinigungskonzept von Beginn an wirkungslos machen.

[0011] Die Lehre aus US-A-4.672.984 weitet das Ultraschallwellenkonzept zum Reinigen optischer Flächen dahingehend aus, dass eine Mehrzahl von Reinigungsschritten vorgesehen ist, von denen jeder Schritt eine andere Arbeitsflüssigkeit und/oder Ultraschallintensität beinhaltet kann, die über unterschiedliche Zeitspannen angewendet werden. Auch hier wird das Reinigen für im Innern vorgesehene Strukturen extern vorgenommen, so dass zu reinigende Teile einzeln zu einer Anordnung von Reinigungsbadeeinrichtungen transportiert werden. Dieser Stand der Technik beschreibt weder die Frequenz der angewendeten Ultraschallfrequenzen noch mögliche Variationen dieser Frequenzen, so dass anzu-

nehmen ist, dass die üblichen kavitationserzeugenden Frequenzen um 50 kHz verwendet werden.

[0012] US-A-5.656.095 führt das Konzept multipler Frequenzen ein, von denen einige intermittierend angewendet werden, um die durch die fortlaufend angewandten Frequenzen erzeugten Blasen zu zerstören. Ein solches Vorgehen führt zu entsprechenden Druckimpulsen, denen eine „... stark verbesserte ...“ Waschwirkung zugeschrieben wird. In diesem Stand der Technik wird die sogenannte Niederfrequenzerezeugung für Frequenzen von 28 kHz, 45 kHz und 100 kHz angenommen, wohingegen die Erzeugung von hohen Frequenzen für 160 kHz beschrieben wird. Es wird gesagt, dass die hochfrequenten Ultraschallwellen Blasen im Größenbereich von 20 µm bis 500 µm erzeugen, während die intermittierenden niedrfrequenten Wellen die Blasen zerstören und, während sie kollabieren, noch höhere Ordnungen von Ultraschallwellen erzeugen.

[0013] US-A-5.889.209 beschreibt ein Verfahren und eine Einrichtung zum Verhindern einer biologischen Verschmutzung von im Wasser angeordneter Sensoren. Bei dieser Schrift als Stand der Technik ist ein Wandler, der durch einen Ultraschallgenerator zum Emittieren von Ultraschalldruckwellen angetrieben wird, in einer Wasserumgebung angeordnet. Um den Wandler vor einer Beschädigung durch die Wasserumgebung zu schützen, ist er in einem Gehäuse untergebracht, das ihn von der Wasserumgebung trennt. Der Wandler und das Gehäuse bilden eine Ultraschall-Tauchanordnung, die in der Nähe, jedoch im Abstand von einer mit einer Membran bedeckten Sondenoberfläche eines Sensors für gelösten Sauerstoff angeordnet ist. Die von der Wandleranordnung emittierten Ultraschalldruckwellen interagieren mit der Sondenfläche des Sensors, um eine biologische Verunreinigung zu verhindern. Die Sondenoberfläche enthält die Fläche einer Membran, die über einer Elektrode des Sensors angeordnet ist. Der Abstand zwischen der Sondenfläche und der Gehäusewand, an der der Wandler befestigt ist, kann abhängig von den Gegebenheiten des Wandlers und des Ultraschallgenerators verändert werden. Dahingehend wird in dem genannten Dokument angegeben, dass „ein typischer Abstand im Bereich von 4 mm bis 10 mm für eine effektive Anwendung der Ultraschallwellen auf die Sondenoberfläche“ liegt. Weiter werden in dieser Schrift des Standes der Technik als Beispiele für die erwähnte Wasserumgebung Ozean, See, Fluss, Abwasserbehandlungsbecken, Aquakulturtanks, Laboratoriumsbehälter oder biologische Reaktoren angegeben.

[0014] CH-A-636 200 stellt den Stand der Technik dar, der der vorliegenden Erfindung am nächsten kommt. Es wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Entfernen von Gasblasen und anderen Ausfällungen aus Küvetten beschrieben. Dieser Stand der

Technik lehrt die Anordnung einer Durchflusszelle mit allen zugehörigen Stütz- und Befestigungselementen und mit Mitteln, um einen Ultraschallwellengenerator in festem mechanischem Kontakt mit der Durchflusszelle anzutreiben.

[0015] Die vorliegende Erfindung beschäftigt sich mit der Implementierung einer Ultraschallreinigungsanordnung, die in einer optischen Durchflussmesszelle integriert ist und so gesteuert wird, dass sie eine Schallkopplung mit jenen internen Bereichen der Zelle ermöglicht, für die es besonders wichtig ist, dass sie frei von Stoffteilchen sind. Schallwellen werden auf eine Weise verwendet, die Kavitation nach Möglichkeit vermeidet, da eine solche Kavitation ein Ätzen oder andere Schäden an den fein polierten optischen Oberflächen verursachen kann.

Zusammenfassung der Erfindung

[0016] Nach einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Reinigen einer optischen Durchflussmesszellenanordnung vorgesehen, die optische Elemente enthält, durch deren Flächen Licht passieren muss, mit den folgenden Schritten:

- Mittel vorzusehen, wodurch ein Ultraschallwellengenerator in festem mechanischem Kontakt mit der Durchflussmesszelle befestigt wird;
- einen variablen Bereich von Ultraschallfrequenzen auszuwählen, welche am besten mit den internen Bereichen der Durchflussmesszelle gekoppelt aktiviert ist, um Frequenzen über den abgetasteten Bereich zu erzeugen, sind, wo anhaftende Partikel auftreten können, um die Partikel zu entfernen;
- die Ultraschallwellengeneratoreinrichtung über den ausgewählten Bereich der Ultraschallfrequenzen zu betreiben; und
- ein partikelfreies Fluid durch die Durchflussmesszelle während des Zeitraumes fließen zu lassen, wenn der befestigte Ultraschallwellengenerator

[0017] Nach einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine zur Selbstreinigung fähige optische Durchflussmesszellenanordnung vorgesehen mit einer Durchflussmesszelle mit sämtlichen zugehörigen Stütz- und Befestigungselementen und einem Mittel zur Befestigung eines Ultraschallwellengenerators in festem mechanischem Kontakt mit der Durchflussmesszelle, die gekennzeichnet ist durch ein Mittel zum Betreiben des Ultraschallgenerators über einen variablen Bereich von Ultraschallfrequenzen und Mittel zum Durchleiten eines von Stoffteilchen freien und blasenfreien Fluids durch die optische Durchflussmesszelle während des Zeitraumes, in dem der Ultraschallgenerator aktiviert ist.

[0018] Weitere vorteilhafte Ausführungsformen sind

den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0019] Diese Erfindung stellt ein neues Konstruktionskonzept zum Reinigen optischer Flächen innerhalb von Durchflussmesszellen dar, die im Zusammenhang mit Lichtstreumessungen verwendet werden, wie sie üblicherweise auf dem Gebiet der analytischen Chemie und insbesondere zur Flüssigkeitschromatographie verwendet werden. Das Grundsätzliche dieser Erfindung liegt in dem Einbau von Mitteln in die Durchflussmesszelle selbst, die in der Durchflussmesszelle Schallwellen extrem hoher Frequenzen bereitstellen, wie sie mittels eines elektrisch erregten piezoelektrischen Wandlers erzeugt werden. Die Frequenzen dieser Wellen sind viel höher als diejenigen, die gemäß US-A-5.656.095 verwendet werden. Um Kavitation zu vermeiden und dennoch mit den typischen Innenabmessungen der zu reinigenden Durchflussmesszellen in Resonanz zu sein, werden Frequenzen im Bereich von 1 MHz verwendet. Es gibt viele unterschiedliche Arten von Durchflussmesszellen, für die diese Konstruktion von Nutzen wäre, einschließlich der oben genannten. Im Lehrbuch von B. Chu über „Laser light scattering“ sind mehrere zusätzliche Konstruktionen zu finden, obwohl diese in keiner Weise alle Möglichkeiten darstellen.

[0020] Für diese Erfindung sind vier Merkmale von ausschlaggebender Bedeutung: (1) Integration durch gute mechanische Kontaktmittel von Schallquelle, einem piezoelektrischen Wandler in der bevorzugten Ausführungsform und der optischen Durchflussmesszelle; (2) Variieren der angewendeten Ultraschallwellen, so dass sie eine gute Kopplung mit jenen inneren Bereichen erreichen, wo das Ablösen von Stoffteilchen erforderlich ist; (3) Verwenden von Frequenzen im Bereich von 1 MHz, was weit höher ist als die traditionell zum Ultraschallreinigen verwendeten Frequenzen, und was, bei durchführbaren Leistungspegeln, jenseits der Frequenzen liegt, die konventioneller Weise in den meisten Flüssigkeiten zu Kavitationen führen würden, und (4) Bereitstellen eines fließenden Fluidmittels während der Anwendung der Ultraschallwellen, mit dem losgelöste Stoffteilchen aus der Zelle entfernt werden können.

[0021] Obgleich eine solche integrierte Reinigungstechnik für statische optische Zellen verwendet werden kann, die im Allgemeinen nicht im Durchflussmodus betrieben werden, müssen, wenn solche mechanisch gekoppelten Ultraschallwellen angewendet werden, Mittel vorgesehen sein, die einen fließenden Strom erlauben, um damit durch den Schallreinigungsvorgang während der Anwendung der Ultraschallwellen abgelöste Partikel zu entfernen.

[0022] Das Erfordernis, dass die Frequenz der angewendeten Schallwellen einstellbar sein muss, damit die Schallenergie so wirksam wie möglich mit den

inneren Bereichen der Durchflusszellenstruktur zu koppeln ist, die für das Vorhandensein unerwünschter Stoffteilchen am anfälligsten sind, kann genau so gut automatisch und wiederholt durchgeführt werden, indem ein Frequenzbereich abgetastet wird, der jene Frequenzen enthält, die für die zu reinigenden inneren Bereiche am besten geeignet sind. Es wird darauf verwiesen, dass bei Frequenzen im Bereich von 1 MHz die zugehörigen Wellenlängen im Wasser im Bereich von 1,5 mm liegen, was etwa dem Durchmesser der Durchflussmesszelle der Schriften US-A-4.616.927 und US-A-5.404.217 und damit im Zusammenhang stehender Strukturen entspricht. Das Ablösen von Partikeln durch die vorliegenden erfindungsgemäßen Mittel stützt sich auf die mechanische Entfernung durch die Ultraschallwellen selbst und nicht auf den traditionelleren Scheuervorgang, der zu einem großen Teil durch die durch die Kavitation erzeugten Luftblasen erzeugt wird, die die betreffenden Oberflächen in turbulenter Weise bombardieren.

[0023] Das Fluid, das während der Anwendung der Ultraschallwellen durch die Durchflusszellenstruktur fließen muss, muss selbst partikelfrei sein. Bei einer Anwendung in einer Durchflusszelle in Verbindung mit einer chromatographischen Trennung würde dieses Fluid der sogenannten mobilen Phase des chromatographischen Trennungsprozesses entsprechen. Solche Fluids sollten frei von Stoffteilchen sein und werden vor dem Gebrauch im Chromatographen häufig entgast und gefiltert. Da das Ultraschallfeld Partikelaggregation innerhalb der Durchflusszelle induzieren kann, sind die sich ergebenden Aggregationen außerdem leichter aus der Durchflusszelle zu spülen.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0024] [Fig. 1](#) ist eine auseinandergezogene Ansicht einer Durchflusszelle, die der in US-A-5.404.217 beschriebenen Type gleicht.

[0025] [Fig. 2](#) zeigt eine Sicht von oben auf die Zelle der [Fig. 1](#), die eine Öffnung aufweist, durch die der illuminierende Laserstrahl und die in Axialrichtung verlaufende Öffnung beobachtet werden können.

[0026] [Fig. 3](#) zeigt eine Sicht von oben auf einen piezoelektrischen Wandler, der mit einer Durchflusszellenstruktur gekoppelt ist, die eine direkte Sicht auf darin enthaltene Stoffteilchen ermöglicht.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0027] [Fig. 1](#) zeigt die wichtigsten Elemente einer in der Schrift US-A-5.404.217 beschriebenen Durchflussmesszelle in auseinandergezogener Darstellung. Eine Anordnung, die Elemente 1, 2 und 3 umfasst, hält eine Glaszelle 4, durch die sich eine axial

verlaufende runde Öffnung **5** erstreckt. An jedem Ende der Anordnung ist ein Glasfenster **6**, **7** auf geeignete Weise mit O-Ringmitteln **8** und Feststelleinrichtungen **9** abgedichtet. Fluid, das solvatierte Moleküle oder mitgerissene Partikel enthält, tritt durch das Anschlussstück **10** ein und verlässt die Zelle durch **11**. Eine Beleuchtungsquelle, im Allgemeinen ein fokussierter Strahl **12** aus einem Laser **13**, tritt durch das Fenster **6** ein. Diese Figur zeigt einen charakteristischen Aufbau einer Durchflussmesszelle, die viele Innenflächen und Bereiche aufweist, die Stoffteilchen einfangen können oder an denen sich Ausfällungen bilden können. Eine Sicht von oben auf diese Zelle ist in [Fig. 2](#) gezeigt und zeigt eine Zugangsöffnung **14**, durch die der Laserstrahl **12** und die in Axialrichtung verlaufende Öffnung **5** beobachtet werden können. Wenn Partikel **15** an den Wänden der Öffnung **5** vorhanden sind, können sie häufig visuell daran erkannt werden, dass sie als helle Lichtquellen erscheinen. Es ist darum ein Ziel dieser Erfindung, Mittel bereitzustellen, durch die solche externen Lichtquellen, wie sie durch an den Zellwänden haftende Stoffteilchen entstehen, aus dieser Art von Durchflussmesszellen sowie von allen anderen Strukturen, an denen sich solche Stoffteilchen festsetzen können, entfernt werden können.

[0028] In der vorliegenden Beschreibung wird der Ausdruck „Durchflussmesszelle“ für die Beschreibung einer Struktur verwendet, die die Glaszelle selbst, die Fenster, durch die der einfallende Lichtstrahl eintritt, und alle stützenden und zugehörigen Elemente umfasst, wie es die unterschiedlichen Teile der in [Fig. 1](#) gezeigten Anordnung sind. Obgleich die Lichtquelle für die bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung im Allgemeinen als Laser bezeichnet wird, betrifft die Erfindung in gleichem Maße alle anderen Arten optischer Durchflusszellen, wo die Lichtquelle aus Glühlampen, Licht emittierenden Dioden, Bogenlampen usw. besteht oder wo das Licht sogar innen durch Bestandteile der Probe erzeugt wird.

[0029] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist in [Fig. 3](#) gezeigt, wo ein piezoelektrischer Wandler **16** in mechanischem Kontakt mit der Durchflussmesszelle **17** gehalten wird, und zwar durch die nachfolgend genannten, dargestellten Mittel: Direktkontakteplatte **18**, an der der genannte piezoelektrische Wandler **16** mit Haftmittel befestigt ist; elektrisch leitende Feder **19**, die durch Unterlegscheibenmittel **20** gegen den genannten Wandler gedrückt wird und den durch die Federscheibe **21** ausgeübten Druck gleichmäßig verteilt, und einen mit einem Gewinde versehenen Stellring **22**, wodurch die Anordnung innerhalb des Gehäusemoduls **23** gehalten wird. Das Gehäuse der Anordnung **23** ist mechanisch am Lesekopf **24** befestigt und hält die Durchflussmesszelle **17** mit Hilfe von Schraubenmitteln **25**. Strom wird über Stromanschlussmittel **26** an den Wandler geleitet.

[0030] Die hier beschriebene bevorzugte Ausführungsform bietet einen festen mechanischen Kontakt der Durchflussmesszelle und der Kontaktplatte **18**, an der der piezoelektrische Wandler **16** fest angeordnet ist. Der mechanische Kontakt wird durch Druckmittel erreicht, die auf den piezoelektrischen Wandler/die Kontaktplatte über die Kompressionswirkung der Federscheibe **21** und die leitende Feder **19** Druck ausüben, der auftritt, wenn der mit Gewinde versehene Stellring **22** in das Gehäuse **23** der Anordnung eingeschraubt wird. Das Gehäuse **23** kann ein Anschlagmittel aufweisen, mit dessen Hilfe die Kompressionsstärke eingestellt werden kann. Alternativ kann der piezoelektrische Wandler direkt durch ein Haftmittel oder andere Befestigungsmittel, einschließlich Klebstoff oder Zement unter Verwendung von Epoxidharz oder anderen Klebstoffen befestigt werden. Es liegt auf der Hand, dass es viele andere Stellen an einer gegebenen Durchflussmesszellenstruktur gibt, wo solche Wandervorrichtungen so angebracht werden können, dass sie für die nachfolgende Verwendung einen guten mechanischen Kontakt liefern, um Schallwellen zu erzeugen, die sich durch die genannte axiale Durchflussmesszellenöffnung und andere Innenbereiche ausbreiten, wo sich Stoffteilchen bilden oder festsetzen können.

[0031] Das Konzept, einen piezoelektrischen Wandler direkt an einer Oberfläche zu befestigen, um Stoffteilchen zu entfernen, ist nicht neu. Die Schrift US-A-5.724.186 zeigt, wie ein solches Befestigen von zwei piezoelektrischen Wandlern in einer sogenannten bi-morphen Konfiguration ein Mittel zum Reinigen eines Fahrzeigrückspiegels von Wassertröpfchen bereitstellen kann. Das Konzept des Befestigens eines Ultraschallwandlers an einer Struktur, um unzugängliche, eingeschlossene Innenbereiche zu reinigen, ist neu und einzigartig. Es wird darauf hingewiesen, dass die Partikel sich ausschließlich auf Wassertröpfchen beschränken, die sich in einer Luftumgebung befinden müssen, wobei die Spiegelfläche sich im Wesentlichen parallel zum Gravitationsfeld der Erde befindet.

[0032] In der bevorzugten Ausführungsform einer elektronischen Treiberschaltung zum Betreiben des Ultraschallwandlers nach Art des als Beispiel angegebenen piezoelektrischen Wandlers, sollten Schallwellen erzeugt werden, die einen breiten Frequenzbereich überstreichen. Da es nicht möglich ist, allgemein vorherzusagen, welche genaue Frequenz sich am besten eignet, um durch entsprechende Schallwellen die in den jeweiligen Innenbereichen der Durchflusszellenstruktur festsitzenden Partikeln zu lösen, ermöglicht die bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung das Verändern der Erregungsfrequenz des piezoelektrischen Wandlers. Für jeden Innenbereich ist ein zugeordneter Frequenzbereich besonders gut geeignet, Stoffteilchen zu lösen. Wird also ein Überstreichen des angewendeten Frequenz-

bereiches angewendet, dann kann sichergestellt werden, dass solche optimalen Erregerfrequenzen angewendet worden sind. Wir haben herausgefunden, dass der Überstreichbereich zwischen 0,5 MHz und 5 MHz für solche Strukturen liegen sollte, wie sie in [Fig. 1](#) gezeigt sind.

[0033] Auch wenn für die bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung die Anwendung von Ultraschallwellen extrem hoher Intensität im Megahertz-bereich vorgeschlagen wird, damit sie wirksamer mit den inneren Elementen der optischen Durchflussmesszelle zusammenwirken, ist dies ganz sicher nicht das erste Mal, dass solche Frequenzen zu Reinigungszwecken verwendet werden. Zum Beispiel bietet die Branson Ultrasonics Corporation in Danbury, CT, USA, ihr Gerät 400 kHz MicroCoustic™ als Vorrichtung an, die in der Lage ist, „... unregelmäßige geometrische Formen, enge Zwischenräume und sehr fein bearbeitete Oberflächen ...“ durch Mittel ohne Kavitation zu reinigen. Es ist jedoch keine Frequenzänderung vorgesehen, und die Vorrichtung ist auch nicht in das zu reinigende Objekt integriert. Es ist ein Repräsentant der traditionellen Tauchbadverfahren, wenn auch mit einer höheren Frequenz betrieben. Wieder handelt es sich bei den zu reinigenden Flächen um Außenflächen, obgleich das Branson-Konzept sich ausdrücklich auf das Reinigen von Flächen mit sehr feinen Merkmalen bezieht. Damit die Ultraschallwellen Zugang zu diesen feinen Merkmalen haben, ist es erforderlich, dass diese Flächen in Bäder eingetaucht werden und damit den Ultraschallwellen direkt ausgesetzt sind. Die Möglichkeit, externe Schallquellen an eine Struktur zu koppeln, deren Innenflächen feine, von Stoffteilchen zu reinigende Merkmale aufweisen, ist für eine mögliche Anwendung der Branson-Vorrichtung für ultrahohe Frequenzen nie in Betracht gezogen worden. Der Grund dafür liegt darin, dass die Branson-Vorrichtungen und ähnliche, von anderen Herstellern gefertigte Vorrichtungen dazu konstruiert sind, mit Ultraschallmitteln einen breiten Bereich von Teilen zu reinigen, zu denen nicht Teile und Flächen gehören, die in komplexen Strukturen wie optischen Durchflussmesszellen innen vorhanden sind.

[0034] Das Entfernen von Partikeln durch die Mittel der vorliegenden Erfindung beruht auf dem mechanischen Entfernen durch die Ultraschalldruckwellen selbst und nicht auf der traditionelleren Scheuerwirkung, die zu einem großen Teil auf den durch die Kavitation erzeugten Luftblasen beruht, die die zu reinigenden Flächen von Partikeln säubern. Kavitation induziert das Lösen von Gas des Fluids, und das kann zu Blasen führen, die, wie alle anderen in der optischen Messzelle vorhandenen Fremdteilchen, für die Durchführung von Lichtstreumessungen schädlich sind, weil sie zu Störungen des gestreuten oder einfallenden Lichts führen können. Es wird darauf hingewiesen, dass die Frequenzen im Bereich von 1 MHz

in Wasser bei den zugehörigen Ultraschallwellenlängen im Bereich von 1,5 mm liegen, was etwa dem Durchmesser der Durchflussmesszellen nach US-A-4.616.927 und US-A-5.404.217 und verwandter Strukturen entspricht. Solche Wellen können sich in Längsrichtung und durch die Fließkanäle ausbreiten, wobei sie Druckschwankungen sowohl in Querrichtung als auch parallel zu den optischen Oberflächen daran erzeugen. Würden die piezoelektrischen Ultraschallwandler mit konventionellen Leistungspegeln und Ultraschallfrequenzen im Bereich von 50 kHz betrieben, würde das im Allgemeinen zum Entstehen von zusätzlichen Gasblasen, was die Durchflussmesszelle und die Optik noch weiter kontaminieren würde. Bei ausreichend niedrigen Leistungspegeln könnten solche Kavitationseffekte für die meisten Fluids minimiert werden, jedoch auf Kosten der Reinigungswirkung.

[0035] Während der Experimente mit dem erfindungsgemäßen Konzept wurde bemerkt, dass, obwohl die Schallwellen die Stoffteilchen wirksam von den optischen Bereichen innerhalb typischer Durchflussmesszellen entfernen, dieselben Stoffteilchen an andere, in der Nähe liegende Bereiche getrieben werden, wo sie sich wieder festsetzen. Es wurde auch festgestellt, dass Stoffteilchen mit anderen Partikeln Aggregationen bildeten; solche Aggregationen wurden durch die aufgedrückten Ultraschallfelder verursacht. Dieser Selbstläuterungseffekt ist eine zusätzliche Hilfe, um dispergierte Partikel zu sammeln, da der angelegte Durchflusstrom größere Stoffteilchen aufgrund ihres größeren Querschnitts leichter hinaustreibt. Um sie aus der Durchflussmesszelle auszutreiben, ist es wichtig, dass während des Ablössens der Stoffteilchen durch Ultraschall ein partikelfreier Strom durch die Zelle gerichtet ist. Auf diese Weise werden die Stoffteilchen gezwungen, sich in Richtung des Zellenausgangs fortzubewegen, während sie sich in einer recht zufälligen Bewegung von einem Bereich der Zelloberfläche zu einem anderen Bereich bewegen. Selbst bei Vorhandensein eines solchen aufgezwungenen Stroms ist häufig zu beobachten, dass Partikel sich gegen den Stromverlauf bewegen und sich stromaufwärts wieder anheften. Das sind jedoch statistisch zufällige Bewegungen, die dann von dem ständig strömenden Fluss überlagert werden und dadurch letzten Endes das Entfernen aus der Durchflussmesszelle bewirken. Die für das Putzen der Zelle nach [Fig. 1](#) insgesamt erforderliche Zeit liegt beispielsweise im Bereich von einer Minute. Deshalb ist es nicht notwendig, dass die Schalldruck-Reinigungstätigkeit immer in Funktion ist. Die Betätigung wird darum im Allgemeinen durch die Bedienungsperson der Lichtstreueinrichtung auf der Basis seiner oder ihrer Beobachtung der gesammelten Lichtstreusignale gesteuert. Selbstverständlich könnten solche periodischen Reinigungen so programmiert werden, dass auf der Basis von Lichtstreuignalen Kriterien etabliert würden, die das

Vorhandensein von Teilchenkontamination indizieren, um dann eine Reinigung automatisch durchzuführen.

[0036] Der Druckstrom des während der Anwendung der Ultraschallwellen durch die Durchflussmesszellenstruktur fließenden Fluids muss selbst partikelfrei sein. Während einer Anwendung auf eine Durchflussmesszelle, die zur Durchführung von Lichtstreumessungen nach einer chromatographischen Trennung verwendet wird, entspricht dieses Fluid der sogenannten mobilen Phase. Solche Fluids sollten frei von Stoffteilchen sein und werden oft entgast und gefiltert, bevor sie im Chromatographen verwendet werden.

[0037] Bei verschiedenen Arten von optischen Zellen, in denen statische oder dynamische Lichtstreumessungen durchgeführt werden sollen und bei denen keine andere Quelle für ein ununterbrochen fließendes Fluid zur Durchführung eines solchen Spülvorgangs vorhanden ist, kann es notwendig sein, Mittel anzubringen oder auf andere Weise vorzusehen, mit deren Hilfe solche Fluids in ununterbrochener Weise eingeführt und aus solchen Zellen entfernt werden können, um die durch die angewendeten Ultraschallwellen abgelösten Partikel aus der optischen Zelle hinaus zu befördern. Dieses Fluid selbst muss selbstverständlich frei von Partikeln sein, und das erfordert normalerweise ein vorherigen Filtern und Entgasen.

[0038] Die Anwendung der vorliegenden Erfindung für optische Zellen, die in Chromatographen bei erhöhten Temperaturen benutzt werden, ist von besonderer Bedeutung. Wie bereits beschrieben wurde, nimmt das traditionelle Auseinanderbauen und Reinigen immer mehr Zeit in Anspruch, da die Temperatur des Chromatographen selbst häufig stark reduziert werden muss, um Zugang zu der optischen Zelle zu erhalten, die dann entfernt und gereinigt wird. Hochtemperaturchromatographen, insbesondere die darin verwendeten Kolonnen, können durch Temperaturwechsel beschädigt werden, so dass diese Temperaturveränderungen sorgfältig durchgeführt werden müssen. Der Reinigungsvorgang einer innen angebrachten optischen Zelle kann in einem solchen Fall bis zu 24 Stunden erfordern, um ein Entfernen, Reinigen und Wiedereinsetzen durchzuführen. Das Einfügen der selbstreinigenden Struktur in solche Hochtemperaturchromatographen ist darum sowohl wünschenswert als auch von wesentlicher Bedeutung. Die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, die einen piezoelektrischen Ultraschallgenerator verwendet, sollte in der Lage sein, bei Temperaturen betrieben zu werden, die 250°C erreichen.

[0039] Ein weiteres Problem, das bei der Implementation der Erfindung in Betracht gezogen werden muss, ist die immer vorhandene Brandgefahr, wenn

organische Lösungsmittel sowohl bei Umgebungstemperaturen als auch bei hohen Temperaturen verwendet werden. Da die Ultraschallschaltungen das Anlegen von Spannungen im Bereich von 100 V erfordern, existiert die Möglichkeit einer durch Funken ausgelösten Entladung. Dementsprechend ist es in solchen Fällen wichtig, dass ein Dampfdetektor (wie er von Figaro USA Inc. hergestellt wird) sehr nah am Ultraschallwandler angeordnet ist. Der Dampfdetektor selbst kann als Sicherheitszwischenglied benutzt werden, um eine Betätigung des Wandlers zu verhindern, wenn ein solches Leck eine Brand- oder Explosionsgefahr darstellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen einer optischen Durchflussmesszellenvorrichtung, die optische Elemente enthält, durch deren Flächen Licht passieren muss, mit den Schritten,

- a) Mittel (**19, 21, 22**) vorzusehen, wodurch ein Ultraschallwellengenerator (**16**) in festem mechanischem Kontakt mit der Durchflussmesszelle (**17**) befestigt wird;
- b) einen variablen Bereich von Ultraschallfrequenzen auszuwählen, welche am besten mit den internen Bereichen der Durchflussmesszelle (**17**) gekoppelt sind, wo anhaftende Partikel auftreten können, um die Partikel zu entfernen;
- c) die Ultraschallwellengeneratoreinrichtung (**16**) über den ausgewählten Bereich der Ultraschallfrequenzen zu betreiben; und
- d) ein partikelfreies Fluid durch die Durchflussmesszelle (**17**) während des Zeitraumes fließen zu lassen, wenn der befestigte Ultraschallwellengenerator (**16**) aktiviert ist, um Frequenzen über den abgetasteten Bereich zu erzeugen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der Ultraschallgenerator (**16**) ein piezoelektrischer Wandler ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der ausgewählte Bereich der Ultraschallfrequenzen zwischen 0,5 und 5 MHz liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die optische Durchflussmesszellenvorrichtung als die Durchflussmesszellenkomponente eines Lichtstreuphotometers vorgesehen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei welchem das Lichtstreuphotometer zusammen mit einem Flüssigkeitsschmatographen verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das partikelfreie Fluid die mobile Phase ist, die mit einer chromatographischen Flüssigkeitstrennung verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der feste mechanische Kontakt durch Klebemittel erzielt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei welchem ein Epoxymaterial als das Klebemittel verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der feste mechanische Kontakt durch Federdruckmittel erzeugt wird.

10. Optische Durchflussmesszellenvorrichtung, die zur Selbstreinigung fähig ist, mit einer Durchflussmesszelle (17) mit sämtlichen zugehörigen Stütz- und Befestigungselementen (1–4, 23, 24); und einem Mittel (19, 21, 22) zur Befestigung eines Ultraschallwellengenerators (16) in festem mechanischem Kontakt mit der Durchflussmesszelle (17); gekennzeichnet durch ein Mittel zum Betreiben des Ultraschallgenerators (16) über einen variablen Bereich von Ultraschallfrequenzen; und Mittel zum Durchleiten eines Partikel- und blasenfreien Fluids durch die optische Durchflussmesszelle (17) während des Zeitraumes, in dem der Ultraschallgenerator (16) aktiviert ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, bei welcher der Ultraschallgenerator (16) ein piezoelektrischer Wandler ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 10, bei welcher der variable Bereich von Frequenzen zwischen 0,5 und 5 MHZ liegt.

13. Vorrichtung nach Anspruch 10, welche die Durchflussmesszellenkomponente eines Lichtstreuophotometers ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, bei welcher das Lichtstreuophotometer zusammen mit einem Flüssigkeitschromatographen vorgesehen ist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 10, bei welcher das partikelfreie Fluid die mobile Phase ist, die mit einer chromatographischen Flüssigkeitstrennung verwendet wird.

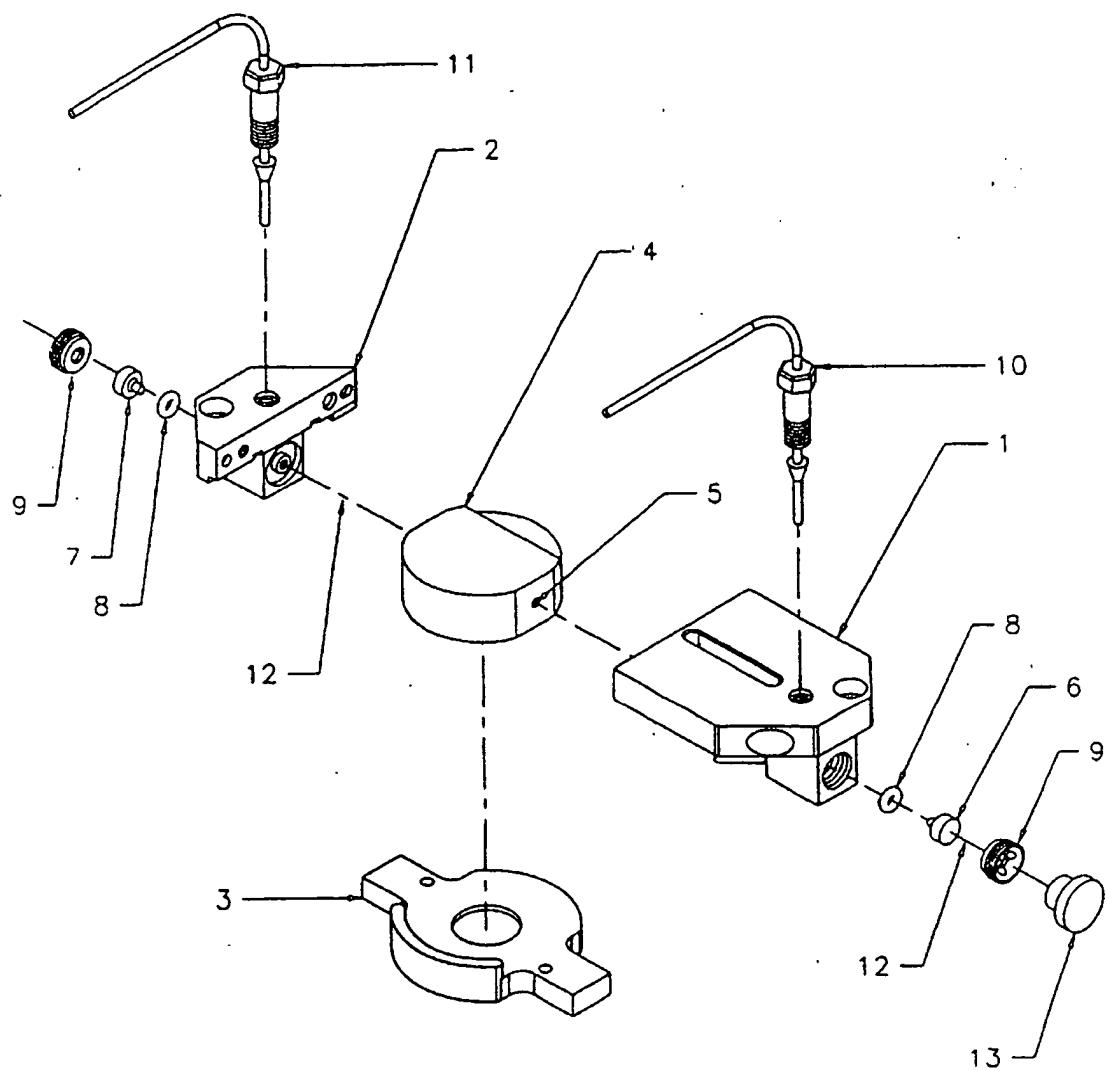
16. Vorrichtung nach Anspruch 10, bei welcher der feste mechanische Kontakt durch Federdruckmittel erzeugt wird.

17. Vorrichtung nach Anspruch 10, bei welcher der feste mechanische Kontakt durch Klebemittel erzielt wird.

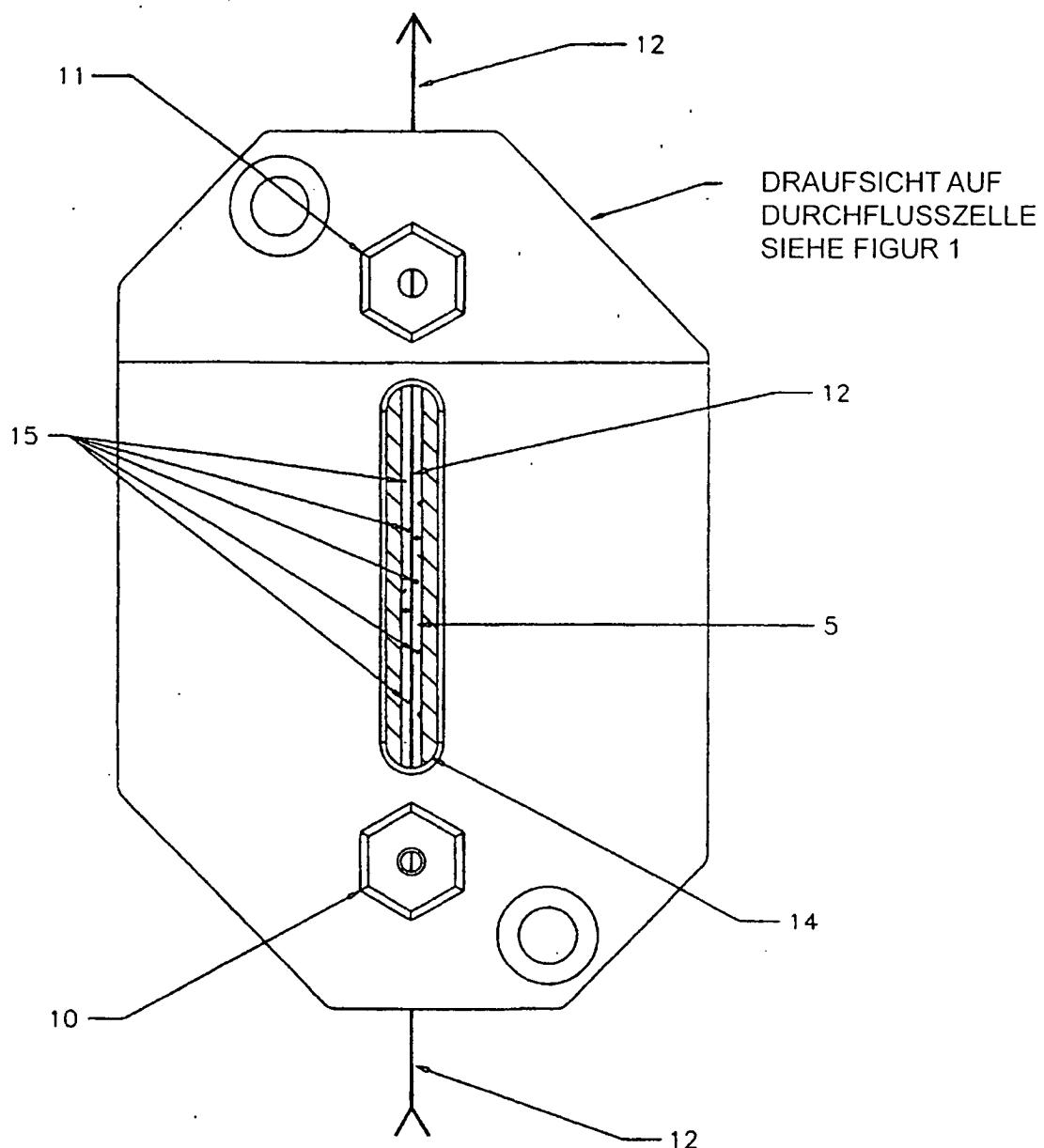
18. Vorrichtung nach Anspruch 17, bei welcher das Klebemittel ein Epoxymaterial ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

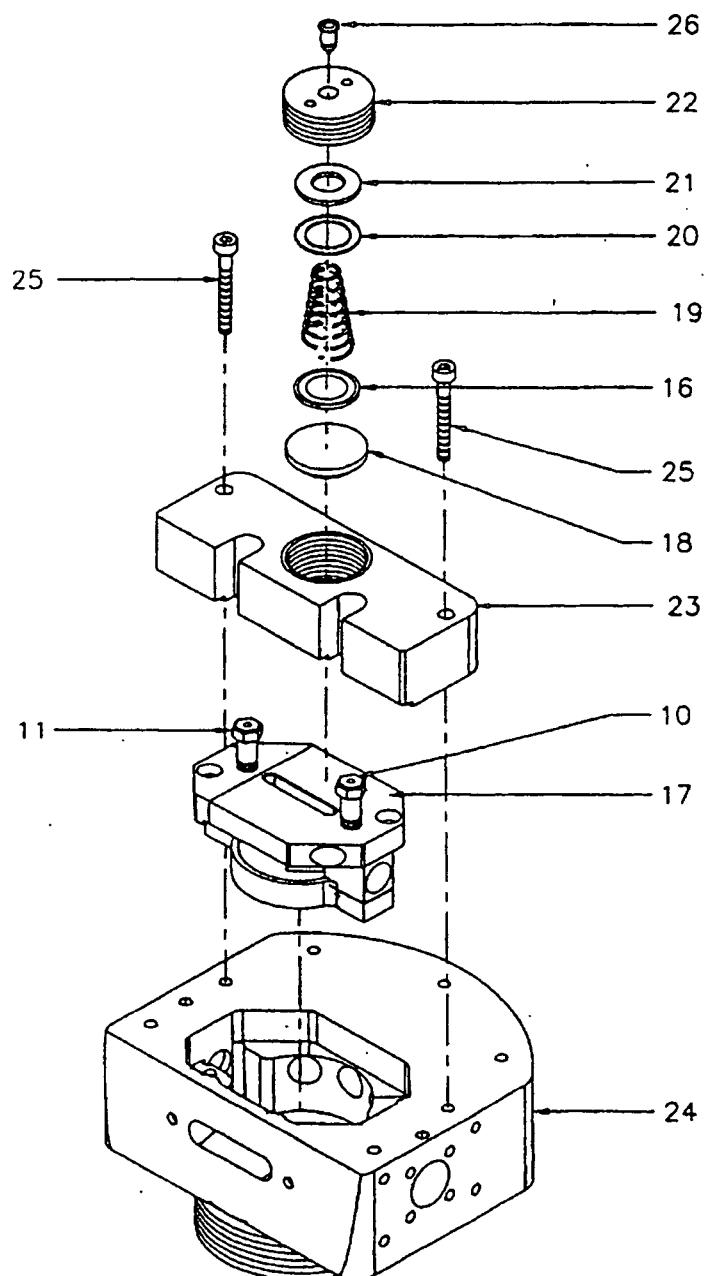
Anhängende Zeichnungen



FIGUR 1



FIGUR 2



FIGUR 3