



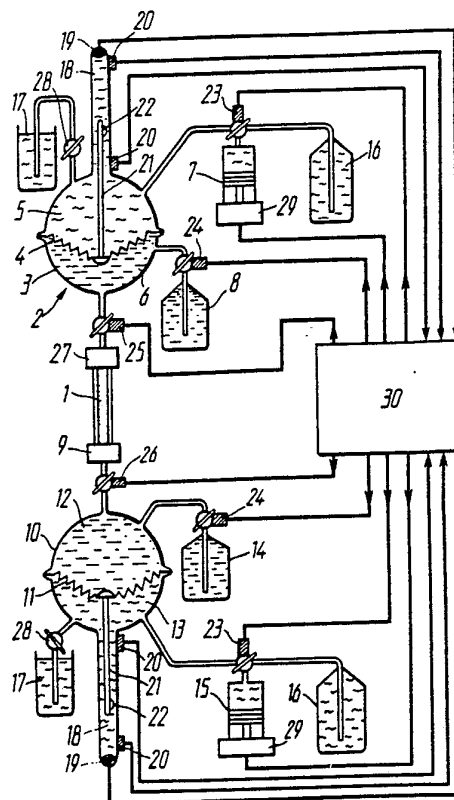
(51) Международная классификация изобретения ⁴ : G01N 30/34, B01D 15/08	A1	(11) Номер международной публикации: WO 88/10425 (43) Дата международной публикации: 29 декабря 1988 (29.12.88)
(21) Номер международной заявки: PCT/SU87/00068 (22) Дата международной подачи: 16 июня 1987 (16.06.87) (71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US): НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ АКАДЕМИИ НАУК СССР [SU/SU]; Ленинград 198103, пр. Огородникова, д. 26 (SU) [NAUCHNO-TEKHNIЧЕСКОЕ OBIEDINENIE AKADEMII NAUK SSSR, Leningrad (SU)]. (72) Изобретатели, и (75) Изобретатели/Заявители (только для US): АЛЕКСАНДРОВ Максим Леонидович [SU/SU]; Ленинград 194017, пр. Энгельса, д. 63, корп. 3, кв. 89 (SU) [ALEXANDROV, Maxim Leonidovich, Leningrad (SU)]. БЕЛЕНЬКИЙ Борис Григорьевич [SU/SU]; Ленинград 191014, Литейный пр., д. 46, кв. 10 (SU) [BELENKY, Boris Grigorievich, Leningrad (SU)]. ГОТЛИБ Владимир Абович [SU/SU]; Ленинград 199034, Васильевский остров, 4 линия, д. 1/3, кв. 65 (SU) [GOTLIB, Vladimir Abovich, Leningrad (SU)]. ВЛАСОВ Аркадий Петрович [SU/SU]; Ленинград		199226, ул. Беринга, д. 32, корп. 1, кв. 11 (SU) [VLA-SOV, Arkady Petrovich, Leningrad (SU)]. КОМАРОВ Николай Николаевич [SU/SU]; Ленинград 198097, ул. Трефолева, д. 6/30, кв. 64 (SU) [KOMAROV, Nikolai Nikolaevich, Leningrad (SU)]. СУДЬИН Валерий Владимирович [SU/SU]; Ленинград 197136, ул. Лахтинская, д. 20, кв. 14 (SU) [SUDIN, Valery Vladimirovich, Leningrad (SU)]. ШЕВКУНОВ Всеволод Викторович [SU/SU]; Ленинград 195196, ул. Стахановцев, д. 12, кв. 34 (SU) [SHEV-KUNOV, Vsevolod Viktorovich, Leningrad (SU)]. (74) Агент: ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПАЛАТА СССР; Москва 103735, ул. Куйбышева, д. 5/2 (SU) [THE USSR CHAMBER OF COMMERCE AND INDUSTRY, Moscow (SU)]. (81) Указанные государства: AT, CH, DE, FI, GB, HU, JP, SE, US Опубликована С отчетом о международном поиске

(54) Title: MICROCOLUMN LIQUID CHROMATOGRAPH

(54) Название изобретения: МИКРОКОЛОНОЧНЫЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФ

(57) Abstract

A microcolumn liquid chromatograph comprises a microcolumn (1); an eluant feeding unit (2) consisting of a reservoir (3) divided by a "loose" diaphragm (4) into two semi-chambers (5, 6), one of which is connected to a pressure source (7) and the other to an eluant source (8), and to the inlet of the microcolumn (1); a pass-through cuvette (9) of the detector and a receptor (14) of the eluant. The chromatograph is provided with an additional reservoir (1) divided by a "loose" diaphragm (11) into two semi-chambers (12, 13), and with an additional pressure source (15), whereas the semi-chamber (12) is connected to the outlet of the pass-through cuvette (9) and to the receptor (14) of the eluant and the semi-chamber (13) to the pressure source (15).



(57) Реферат:

Микроколоночный жидкостный хроматограф содержит микроколонку (I), узел (2) подачи элюента в виде резервуара (3), разделенного "вялой" мембраной (4) на две полупокамеры (5,6), одна из которых сообщена с источником (7) давления, а другая - с источником (8) элюента и с входом в микроколонку (I), проточную кювету (9) детектора и приемник (I4) элюента. Хроматограф снабжен дополнительным резервуаром (I), разделенным "вялой" мембраной (II) на две полупокамеры (I2,I3), и дополнительным источником (I5) давления, при этом полупокамера (I2) сообщена с выходом проточной кюветы (9) и с приемником (I4) элюента, а полупокамера (I3) с источником (I5) давления.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ:

AT	Австрия	FR	Франция	ML	Мали
AU	Австралия	GA	Габон	MR	Мавритания
BB	Барбадос	GB	Великобритания	MW	Малави
BE	Бельгия	HU	Венгрия	NL	Нидерланды
BG	Болгария	IT	Италия	NO	Норвегия
BJ	Бенин	JP	Япония	RO	Румыния
BR	Бразилия	KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SD	Судан
CF	Центральноафриканская Республика	KR	Корейская Республика	SE	Швеция
CG	Конго	LI	Лихтенштейн	SN	Сенегал
CH	Швейцария	LK	Шри Ланка	SU	Советский Союз
CM	Камерун	LU	Люксембург	TD	Чад
DE	Федеративная Республика Германии	MC	Монако	TG	Того
DK	Дания	MG	Мадагаскар	US	Соединенные Штаты Америки
FI	Финляндия				

МИКРОКОЛОНОЧНЫЙ ЖИДКОСТНЫЙ ХРОМАТОГРАФ

Область техники

Настоящее изобретение относится к области аналитического приборостроения, в частности, к конструкциям микроколоночных жидкостных хроматографов.

Предшествующий уровень техники

Известен микроколоночный жидкостный хроматограф, содержащий микроколону, узел подачи элюента, в виде резервуара, разделенного "вялой" мембраной на две полукamеры, одна из которых сообщена с источником давления и заполнена рабочей средой, а другая - с источником элюента и со входом в микроколону, проточную кювету детектора на выходе микроколонки и приемник элюента (SU, A, 715996).

В микроколоночной хроматографии используют колонки с сорбентом, частицы которого имеют размер порядка единиц микрон. Перепад давления на такой колонке достигает величины сотен атмосфер. Большой перепад давления на микроколоне обуславливает неоднородность во времени потока элюента через неоднородную набивку колонки. При прохождении компонентов пробы через столб сорбента в микроколоне возникают мощные толчки давления, которые не совпадают с моментом прохождения этих компонентов через кювету детектора и детектор (в микроколоночной хроматографии - обычно высокочувствительный рефрактометрический детектор) регистрирует расплывчатые границы хроматографических пиков, соответствующих каждому компоненту, то есть форма пиков не отражает истинного состава пробы. Кроме того, в результате резкого снижения давления по мере продвижения элюента вдоль хроматографической микроколонки, растворенный в элюенте газ выделяется в виде пузырьков, которые с одной стороны закупоривают каналы (поры) сорбента, а с другой стороны регистрируются детектором и являются помехой в полезном сигнале, что приводит к снижению точности хроматографического анализа.

Для устранения указанных недостатков в жидкостных хроматографах известно использование средств создания

- 2 -

противодавления на выходе хроматографической колонки. В частности, известен жидкостный хроматограф, в котором средство создания противодавления на выходе хроматографической колонки выполнено в виде столба жидкости (JP, B, 54-19194).

- Однако средство создания противодавления известной конструкции не может быть применено в микроколоночном жидкостном хроматографе, поскольку подпор на выходе из микроколонки должен быть того же порядка, что и величина давления на входе микроколонки, которая, как уже говорилось выше, в микроколоночных хроматографах достаточно высока. Только в случае выполнения этого условия колебания давления в микроколонке будут составлять доли процента от величины давления в кювете детектора.
- Столбом жидкости требуемого для микроколоночного хроматографа подпора на выходе микроколонки создать технически невозможно.

Раскрытие изобретения

- В основу изобретения положена задача создать микроколоночный жидкостный хроматограф, который был бы оснащен средством создания противодавления на выходе микроколонки, имеющим простую и надежную конструкцию, что позволило бы устранить выделение пузырьков газа на выходе микроколонки, а также колебания давления в микроколонке и в итоге повысить достоверность и точность хроматографического анализа.

- Сущность изобретения состоит в том, что микроколоночный жидкостный хроматограф, содержащий микроколонку, узел подачи элюента в виде основного резервуара, разделенного "вялой" мембраной на две полупокамеры, одна из которых сообщена с основным источником давления и заполнена рабочей средой, а другая - с источником элюента и со входом в микроколонку, проточную кювету детектора на выходе микроколонки и приемник элюента, согласно изобретению, снабжен дополнительным резервуаром, объем которого существенно больше объема элюента, необходимого для проведения одного анализа, разделенным

- 3 -

"вялой" мембраной на две полукамеры, и дополнительным источником давления, при этом одна полукamera дополнительного резервуара сообщена с выходом проточной кюветы детектора и с приемником элюента, а другая - с дополнительным источником давления.

Целесообразно основной и дополнительный резервуары выполнить идентичными с внутренней поверхностью полукамер в форме тела вращения, а площадь поверхности "вялой" мембраны выбрать равной или большей площади внутренней поверхности полукамеры

В каждой полукамере, сообщенной с источником давления, желательно установить датчик положения "вялой" мембраны.

При этом датчик положения "вялой" мембраны можно выполнить в виде цилиндрического полого выступа на поверхности полукамеры, оснащенного сигнальными элементами двух крайних положений "вялой" мембраны, и штока, скрепленного одним концом с центром "вялой" мембраны и несущего на другом конце сигнальный элемент текущего положения "вялой" мембраны, установленного с возможностью перемещения в полости выступа и взаимодействия своим сигнальным элементом с сигнальными элементами выступа.

Микроколоночный жидкостный хроматограф, выполненный в соответствии с настоящим изобретением, имеет установленное на выходе проточной кюветы детектора средство, которое позволяет создавать противодействие на выходе из проточной кюветы детектора, соизмеримое с давлением на входе в хроматографическую колонку, на фоне которого толчки давления от прохождения компонентов пробы через столб сорбента в микроколонке становятся пренебрежимо малыми, исключается выделение пузырьков газа на выходе колонки. Кроме того, толчки давления при наличии дополнительного резервуара большого объема, установленного на выходе из проточной кюветы, лучше демпфируются. Поскольку весь элюент, рассчитанный на многие тысячи анализов, заключен между двумя "вялыми" мембранами, взаимодействующими с текущей рабочей средой, находящейся при том же

- 4 -

давлении, демпфируются все толчки давления, возникающие в гидравлической системе хроматографа, например, толчки давления от ступенчатой подачи элюента шприцевыми насосами с шаговыми двигателями, срабатывания крана-дозатора пробы, срабатывания автоматических кранов-переключателей. В итоге повышается точность измерений детектора и его чувствительность за счет устранения возможностей возникновения ложных сигналов, искажения формы хроматографических пиков и фоновой линии детектора.

10

Краткое описание чертежа

В дальнейшем изобретение поясняется описанием конкретного варианта его осуществления и прилагаемым чертежом, на котором схематично изображен микроколоночный жидкостный хроматограф, согласно изобретению, в общем виде.

15

Лучший вариант осуществления изобретения

Показанный на чертеже микроколоночный жидкостный хроматограф содержит микроколону I, набитую мелкодисперсным сорбентом, узел 2 подачи элюента, выполненный в виде резервуара 3, разделенного "вялой" мембраной 4 на две полукамеры 5, 6, из которых камера 5 сообщена с источником 7 давления, например, насосом шприцевого типа и заполнена рабочей средой, а камера 6 сообщена с источником 8 элюента и со входом в микроколону I. С выходом микроколони I сообщена проточная кювета 9 высокочувствительного лазерного детектора (на чертеже не показан), которая гидравлически соединена с дополнительным резервуаром 10, объем которого существенно превышает объем элюента, необходимый для проведения одного анализа. Дополнительный резервуар 10 разделен "вялой" мембраной 11 на две полукамеры 12, 13, из которых полукamera 12 соединена с проточной кюветой 9 и с приемником 14 элюента, а полукamera 13 с дополнительным источником 15 давления (например, с насосом шприцевого типа или с баллоном с газом). Полукamera 13 заполнена рабочей средой (несжимаемая инертная смазывающая жидкость или газ). В случае использования в качестве источников 7, 15 давления насосов

20

25

30

35

- 5 -

шприцевого типа (как изображено на чертеже) они сообщены каждый с вспомогательным резервуаром I6 с рабочей средой для подзарядки вытеснительных полостей насосов в случае их опорожнения при прямом (рабочем) ходе поршня насоса в режиме выталкивания жидкости под давлением из полости насоса. Прецизионные насосы шприцевого типа, обеспечивающие ультрамалые объемные скорости подачи жидкостей под давлением (единицы микролитров в минуту при рабочем ходе поршня), не могут иметь вытеснительные полости большого объема. Поэтому необходимы регулярные операции перезаполнения полости насосов.

Полукамеры 5 и I3 с рабочей средой снабжены каждая сливной емкостью I7 для вспомогательных операций подрегулировки положения мембран 4, II в резервуарах 3 и I0. Полукамеры 5 и I3 с рабочей средой и полукамеры 6 и I2 с элюентом имеют форму тела вращения, а площадь "вялых" мембран 4 и II равна или больше площади внутренней поверхности каждой полукамеры 5, 6, I2, I3.

Полукамеры 5 и I3 с рабочей средой имеют каждая на своей поверхности цилиндрический полый выступ I8 с датчиком I9 давления. Выступы I8 оснащены каждый двумя сигнальными элементами 20 для регистрации двух крайних положений "вялых" мембран 4, II в резервуарах 3 и I0. С центрами "вялых" мембран 4 и II механически связаны по одному с каждым штоки 2I, способные свободно перемещаться в цилиндрических выступах I8. На конце каждого штока 2I установлен сигнальный элемент 22, способный возбуждать сигнал в элементе 20 в момент, когда элемент 22 располагается напротив элемента 20. На выходе каждый источник 7 и I5 давления имеет управляемый кран-переключатель 23, резервуары 8, I4 с элюентом также снабжены аналогичными управляемыми кранами-переключателями 24. Аналогичные краны-переключатели 25, 26 установлены соответственно на входе и выходе из хроматографической колонки I, причем кран-переключатель 25 установлен перед дозатором 27, который укреплен непосредственно на входном торце микроколонки I, а кран-переключатель 26 установлен за

- 6 -

проточной кюветой 9, которая также укреплена непосредственно на выходном торце микроколонки I.

Кроме того, имеются краны-переключатели 28 для ручного переключения на два положения ("открыто" и "закрыто") (в трубопроводах, соединяющих полукамеры 5 и I3 со сливными емкостями I7.

Датчики I9 давления, сигнальные элементы 20, электропривод 29 источников 7, I5 давления и исполнительные механизмы управляемых кранов-переключателей 23, 24, 25, 26 имеют электрическую связь с управляющей вычислительной машиной 30.

Работу с жидкостным микроколоночным хроматографом производят следующим образом.

По сигналам вычислительной машины 30 осуществляют перезаполнение полукамеры 6 узла 2 подачи элюента свежим элюентом и опорожнение полукамеры I2 дополнительного резервуара I0 от отработанного в предыдущих анализах элюента.

Все операции перераспределения жидкостей в хроматографе производят воздействием источников 7, I5 давления на инертную рабочую среду в полукамерах 5 и I3. Откачкой рабочей среды из полукамер 5 и I3 производят заполнение полукамер 6 и I2 элюентом из сосудов 8 и I4, открыв при этом по сигналу вычислительной машины 30 краны-переключатели 24, а прокачку элюента из полукамер 6 и I2 через хроматографическую колонку I производят нагнетанием рабочей жидкости в полукамеры 5 или I3 в зависимости от направления прокачки. Давление на рабочую среду передается через мембрану 4 или II элюенту, а объемная скорость подачи рабочей среды равна скорости прокачки элюента через столб сорбента микроколонки I. При этом одна из полукамер 6 или I2 с элюентом, на которую подают большее по величине давление, опорожняется, а другая заполняется. Шприцевые насосы (источники 7, I5 давления) при этом должны работать в противофазе. Насос, обеспечивающий большее давление, должен совершать прямой (рабочий) ход поршня, то есть работать на выталкивание жидко-

- 7 -

сти из вытеснительной полости, а насос, установленный с другого конца микроколони I, должен совершать обратный ход, то есть работать в режиме всасывания рабочей среды в вытеснительную полость (поршень насоса должен опускаться).

Поскольку объем вытеснительных полостей насосов шприцевого типа небольшой, при подготовке хроматографа к работе, в частности при наборе запаса элюента в полукамеру 6 на несколько тысяч анализов, производят несколько циклов перезаполнения и опорожнения вытеснительной полости источника 7 давления.

Аналогично одновременно перезаполняют полость источника I5 давления рабочей жидкостью, чтобы по частям набрать необходимый объем этой жидкости для вытеснения отработанного элюента из полукамеры I2 в приемник I4 элюента.

Операцию набора новой порции элюента в хроматограф производят в следующей последовательности. Закрывают краны-переключатели 25, 26 и 28, а краны-переключатели 24 открывают. Источник 7 давления (насос шприцевого типа) начинает работать в режиме обратного хода (поршень насоса опускается), и рабочая жидкость из полукамеры 5 всасывается в вытеснительную полость этого насоса. Кран-переключатель 23 при этом перекрывает трубопровод, соединяющий полость насоса с сосудом I6. Когда вытеснительная полость насоса наполняется рабочей жидкостью, кран-переключатель 23 по сигналу вычислительной машины 30 открывает трубопровод, соединяющий полость насоса с сосудом I6, и перекрывает соединение полости насоса с полукамерой 5. Затем по сигналу машины 30 электропривод 29 побуждает насос осуществить рабочий ход и вся жидкость из полости насоса выталкивается в сосуд I6. После этого кран-переключатель 23 переводится в положение соединения вытеснительной полости насоса с полукамерой 5 и насос начинает всасывать новую порцию рабочей жидкости из полукамеры 5. При этих операциях аналогичные по объему порции свежего элюента из сосуда 8 засасываются в полукамеру 6.

- 8 -

Информацию о положении мембраны 4, то есть о степени заполнения полупамеры 5,6 рабочей средой и элюентом, получают от сигнальных элементов 20, когда мимо них проходит сигнальный элемент 22, установленный на штоке 21. Шток 21 свободно возвратно-поступательно перемещается в полости цилиндрического выступа 18, а движение ему сообщает мембрана 4, с которой он механически связан. Когда большая часть рабочей среды из полупамеры 5 будет выкачена и шток 21 войдет в полость выступа 18, а сигнальный элемент 22 на конце штока 21 окажется расположенным напротив соответствующего сигнального элемента 20 на выступе 18, вычислительная машина 30 автоматически остановит насос (источник 7 давления). Резервуар 3 в этом случае окажется заполненным элюентом в количестве, существенно превышающем количество элюента на один анализ (в тысячи раз).

Аналогично производится опорожнение полупамеры 12 в дополнительном резервуаре 10 при закрытых кранах-переключателях 25,26 и 28 и открытом кране-переключателе 24. Накопившийся в процессе ранее производимых работ элюент в полупамере 12 выдавливают с помощью мембраны II в приемник 14 элюента, закачивая рабочую среду в полупамеру 13 с помощью источника 15 давления. В случае применения насоса шприцевого типа при опорожнении вытеснительной полости насоса рабочую среду в него засасывают из резервуара 16 при обратном ходе поршня насоса и положении крана-переключателя 23, когда вытеснительная полость насоса соединена с резервуаром 16, а трубопровод, соединяющий полость насоса с полупамерой 13, перекрыт. Сигнал о достижении мембраной II крайнего положения поступает от сигнальных элементов 20 аналогично тому, как это было описано для мембраны 4. Когда процесс опорожнения дополнительного резервуара 10 заканчивается, весь резервуар 10 оказывается заполненным рабочей средой, а весь отработанный элюент находится в приемнике 14 элюента. После этого по сигналам вычислительной машины 30 открывают краны-переключатели 25 и 26, предохранявшие мик-

- 9 -

- роколонку I, и закрывают краны-переключатели 24, краны-переключатели 23 переводят в положение, когда заполненные вытеснительные емкости насосов (источников 7,15 давления) соединены с полукамерами 5 и 13. Источником 7 давления создают поток элюента через колонку I, а источником 15 давления - противодавление в заданном соотношении к давлению на входе в колонку I. Давление на входе и выходе микроколоники I измеряют датчики 19 давления, установленные в цилиндрических выступках 18.
- 10 Когда заданные величины давления на входе и выходе микроколоники I достигнуты (например, 200 и 100 атм.), с помощью дозатора 27 в колонку I вводят пробу, где производится ее разделение на компоненты и измерение отделившихся хроматографических зон при их прохождении через проточную кювету 9. Далее производят промывку микроколоники I, продолжая прокачку через нее элюента, а затем вводят новую порцию пробы. Сосуды 17 с кранами-переключателями 28 используют для подрегулировки хроматографической системы, например, для уравнивания положения мембран 4,II в резервуарах 3 и 10, а также для стравливания рабочей среды в случае использования в качестве источника 15 давления баллона с газом.

При использовании в качестве источников 7,15 давления идентичных насосов шприцевого типа их подключают для работы в противофазе, то есть, если один насос совершает прямой ход и подает элюент на вход в колонку I, то другой насос совершает обратный ход в режиме всасывания с той же скоростью (после того, как заданная величина противодействия была уже достигнута при подготовке системы).

30 Чаще работают при небольшом нагнетании рабочей среды в приемной системе и регулярном стравливании рабочей среды в сосуд 17. При этом каждый раз при измерениях записываются фоновые показания детектора.

Особенностью предложенной конструкции жидкостного микроколоночного хроматографа является то, что микроколонка I оказывается подключенной с двух концов к резервуарам 3 и 10, имеющим объем, в десятки тысяч раз превы-

- 10 -

шающий свободный объем микроколоники I, причем резервуары 3, 10 всегда заполнены жидкостью, находящейся под значительным давлением, на фоне которого волны давления от шагов электроприводов 29 в насосах или от прохождения хроматографических зон через микроколонику I составляют малые доли процента. Толчки давления демпфируются большими объемами жидкостей. Даже перекачка одной порции жидкости в процессе одного анализа из узла 2 подачи элюента в дополнительный резервуар 10 изменит давление в резервуаре 10 всего на $\sim 0,01\%$, что выходит за пределы чувствительности детекторов.

Дополнительным преимуществом хроматографа, согласно изобретению, является температурная компенсация между элюентом до входа в микроколонику I и после выхода из нее, то есть между температурой кюветы 9 и элюента, что чрезвычайно важно для рефрактометров. Большие объемы жидкостей до и после микроколоники I не могут сильно отличаться по температуре, и потому степень термостабилизации, необходимая для точных измерений, соблюдается.

Термостабилизация будет более надежной, если оба резервуара 3 и 10 выполнить из теплопроводных материалов и соединить их теплопроводными конструктивными элементами, в которых разместить микроколонику I и проточную кювету 9. Чаще всего эти условия соблюдаются в большинстве конструкций хроматографов, где либо сама микроколонка I выполняется металлической, либо она снабжена металлическим кожухом.

Промышленная применимость

Микроколониный жидкостный хроматограф, выполненный в соответствии с настоящим изобретением, предназначен для анализов сложных смесей органических соединений в тех случаях, когда по сути эксперимента проба не может быть достаточной для обычных анализов. Например, в медицине для анализов мазков внутренних органов новорожденных детей, в генной инженерии для анализов гормонов и ферментов, синтетических и выделенных из организмов, в сельском хозяйстве - для определения пестицидов в

- II -

органах насекомых, в криминалистике и других областях научных исследований и промышленности.

- 12 -

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

5 I. Микроколоночный жидкостный хроматограф, содержащий микроколону (I), узел 2 подачи элюента в виде основного резервуара (3), разделенного "вялой" мембраной (4) на две полупамеры (5,6), одна из которых сообщена с основным источником (7) давления и заполнена рабочей средой, а другая соединена с источником (8) элюента и со входом в микроколону (I), проточную кювету (9) детектора на выходе микроколонки (I) и приемник (I4) элюента, отличающийся тем, что он снабжен
10 дополнительным резервуаром (I0), объем которого существенно больше объема элюента, необходимого для проведения одного анализа, разделенным "вялой" мембраной (II) на две полупамеры (I2,I3), и дополнительным источником
15 (I5) давления, при этом полупамера (I2) сообщена с выходом проточной кюветы (9) детектора и с приемником (I4) элюента, а полупамера (I3) - с дополнительным источником (I5) давления.

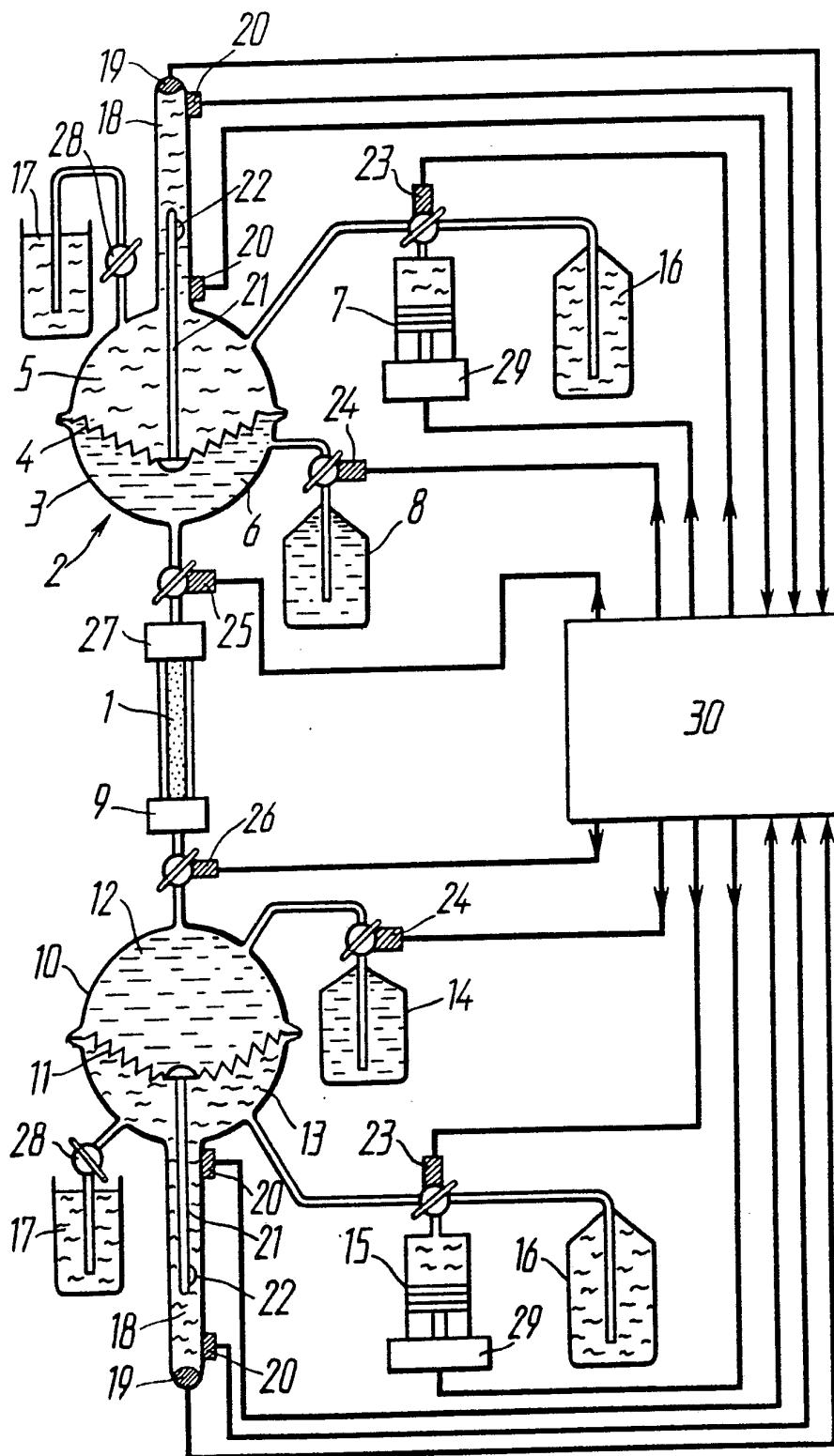
20 2. Микроколоночный жидкостный хроматограф по п.1, отличающийся тем, что основной и дополнительный резервуары (3,I0) идентичны и внутренняя поверхность их полупамер (5,6,I2,I3) имеет форму тела вращения, а площадь поверхности "вялой" мембраны (4 или II) равна или больше площади внутренней поверхности полупамер (5,6,I2,I3).

3. Микроколоночный хроматограф по п.1 или 2, отличающийся тем, что в каждой полупамере (5, I3), сообщенной со своим источником (7,I5) давления, установлен датчик положения "вялой" мембраны (4,II).

30 4. Микроколоночный хроматограф по п.3, отличающийся тем, что датчик положения "вялой" мембраны (4,II) выполнен в виде цилиндрического полого выступа (I8) на поверхности полупамеры (5,I3), оснащенного сигнальными элементами (20) двух крайних положений
35 "вялой" мембраны (4,II), и штока (2I), скрепленного одним концом с центром "вялой" мембраны (4,II) и несущего на другом конце сигнальный элемент (22) текущего положения.

- 13 -

ния "вялой" мембраны (4,II), установленного с возможностью перемещения в полости выступа (18) и взаимодействия своим сигнальным элементом (22) с сигнальными элементами (20) выступа (18).

1 /
1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/SU 87/00068

International Application No

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
IPC ⁴ G 01 N 30/34, B 01 D 15/08		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC ⁴	G 01 N 31/08, 30/32, 30/34, B 01 D 15/08	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 4165284, (Prolabo), 21 August 1979 (21.08.79), see fig. 1	1-4
A	US, A, 4234427, (Varian Associates Inc.), 18 November 1980 (18.11.80), see fig. 1	1-4
A	SU, A1, 1092410, (Vsesojuzny nauchno-issledovatel'skiy i proektno-konstruktorskiy institut neftyanoy i gazovoy promyshlennosti), 15 May 1984 (15.05.84), see fig. 1	1-4

[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
10 December 1987 (10.12.87)	24 February 1988 (24.02.88)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
ISA/SU		

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка № PCT/SU 87/00068

I. КЛАССИФИКАЦИЯ ОБЪЕКТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (если применяются несколько классификационных индексов, укажите все) ⁶ В соответствии с Международной классификацией изобретений (МКИ) или как в соответствии с национальной классификацией, так и с МКИ МКИ ⁴ - G 01 N 30/34, B 01 D 15/08		
II. ОБЛАСТИ ПОИСКА Минимум документации, охваченной поиском ⁷		
Система классификации	Классификационные рубрики	
МКИ ⁴	G 01 N 31/08, 30/32, 30/34, B 01 D 15/08	
Документация, охваченная поиском и не входившая в минимум документации, в той мере, насколько она входит в область поиска ⁸		
III. ДОКУМЕНТЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ПРЕДМЕТУ ПОИСКА ⁹		
Категория*	Ссылка на документ ¹¹ , с указанием, где необходимо, частей, относящихся к предмету поиска ¹²	Относится к пункту формулы № ¹³
A	US, A, 4165284, (Prolabo), 21 августа 1979 (21.08.79), смотри фиг. I	I-4
A	US, A, 4234427, (Varian Associates Inc.), 18 ноября 1980 (18.11.80), смотри фиг. I	I-4
A	SU, AI, 1092410, (Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтяной и газовой промышленности), 15 мая 1984 (15.05.84), смотри фиг. I	I-4
* Особые категории ссылочных документов¹⁰: • A* документ, определяющий общий уровень техники, который не имеет наиболее близкого отношения к предмету поиска. • E* более ранний патентный документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее. • L* документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано). • O* документ, относящийся к устному раскрытию, применению, выставке и т. д. • P* документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета. • T* более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или даты приоритета и не порочащий заявку, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение. • X* документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной и изобретательским уровнем. • Y* документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; документ в сочетании с одним или несколькими подобными документами порочит изобретательский уровень заявленного изобретения, такое сочетание должно быть очевидно для лица, обладающего познаниями в данной области техники. • & документ, являющийся членом одного и того же патентного семейства.		
IV. УДОСТОВЕРЕНИЕ ОТЧЕТА		
Дата действительного завершения международного поиска	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске	
10 декабря 1987 (10.12.87)	24 февраля 1988 (24.02.88)	
Международный поисковый орган	Подпись уполномоченного лица	
ISA/SU	В. Бедов	