



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1737372 B

(45) 授权公告日 2012.06.06

(21) 申请号 200510081837.4

页第 22-41 行、附图 1.

(22) 申请日 2005.06.30

JP 2001-254684 A, 2001.09.21, 全文.

(30) 优先权数据

CN 1490522 A, 2004.04.21, 说明书第 3 页第

2004-195940 2004.07.01 JP

1 行 - 第 4 页倒数第 2 行、附图 1-3.

(73) 专利权人 株式会社日立高新技术

审查员 李姿

地址 日本东京都

(72) 发明人 高尾邦彦 加地弘典 伊藤正人

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 何腾云

(51) Int. Cl.

F04B 49/06 (2006.01)

F04B 9/02 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 平 1-083872 A, 1989.03.29, 全文.

JP 昭 63-075375 A, 1988.04.05, 全文.

JP 2004-150402 A, 2004.05.27, 全文.

JP 2003-107065 A, 2003.04.09, 说明书第 3

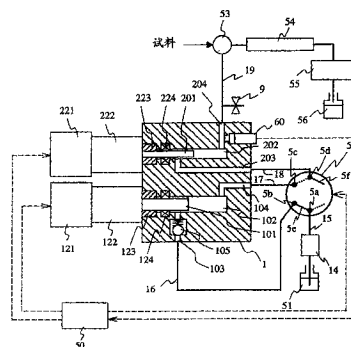
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 12 页

(54) 发明名称

液体输送系统

(57) 摘要

提供可以缩短泵的上升时间的液体色谱仪装置。本发明的液体色谱仪装置具有第一和第二泵以及吸入口和排出口,第一和第二泵具有柱塞,将通过上述吸入口吸入的液体经过上述第一、第二泵从上述排出口排出。启动运转模式停止上述第二泵、只使上述第一泵动作。上述排出口的排出压力达到规定值时、将启动运转模式切换到稳定运转模式。稳定运转模式停止上述第一泵、只运转上述第二泵。



1. 一种液体色谱仪装置, 其将溶液从吸入管道吸入而向排出管道排出, 将注入有试料的所述溶液导入柱筒, 在通过所述柱筒进行分离后利用检测器对试料进行分析, 其特征在于,

具备第一泵以及第二泵和压力传感器,

所述第一泵以及第二泵从所述吸入管道至所述排出管道之间被配置, 分别由马达驱动,

所述压力传感器对从所述排出管道排出的所述溶液的排出压力进行检测;

所述第一泵具备在第一加压室中作为直线运动进行往复运动的第一柱塞;

所述第二泵具备在第二加压室中作为直线运动进行往复运动的第二柱塞;

所述第二泵的第二柱塞设置在所述第一泵的第一柱塞的下游侧;

所述液体色谱仪装置还具备活动阀, 该活动阀能够在将所述吸入管道连接于所述第一泵而将所述第一泵与所述第二泵间遮断的第一位置、和将所述吸入管道与所述第一泵间遮断而将所述第一泵与所述第二泵间连接的第二位置之间进行移动;

在启动运转中, 将所述活动阀配置在所述第二位置, 停止所述第二泵而仅使所述第一泵动作;

在所述排出压力到达目标压力时, 将所述活动阀配置在所述第一位置, 进行停止所述第一泵而仅运转所述第二泵的稳定运转;

由所述检测器分析通过所述柱筒分离的试料;

所述第一泵的动作流量比所述第二泵的动作流量大。

2. 如权利要求 1 所述的液体色谱仪装置, 其特征在于, 所述目标压力与所述柱筒的直径和通过流量关联地被决定。

3. 如权利要求 1 所述的液体色谱仪装置, 其特征在于, 具备向所述被排出的溶液注入试料的注射器, 在启动所述第一泵、到达所述目标压力后, 由所述注射器进行所述试料的注入。

4. 如权利要求 1 所述的液体色谱仪装置, 其特征在于, 在分析时, 所述第二泵的启动从所述第二柱塞的下止点的状态起进行。

5. 如权利要求 1 所述的液体色谱仪装置, 其特征在于, 所述第二柱塞从下止点向上止点移动而开始进行分析。

6. 如权利要求 1 所述的液体色谱仪装置, 其特征在于, 朝向所述柱筒的液体输送流量的范围为 $0.1 \text{ nL/min} \sim 50 \mu \text{ L/min}$ 。

液体输送系统

技术领域

[0001] 本发明涉及适于进行低流量的液体输送的液体色谱仪装置,特别涉及适合用于液体色谱仪的液体色谱仪装置。

[0002] 背景技术

[0003] 作为液体色谱仪用泵一般是具有两个柱塞的柱塞泵。这样的柱塞泵用两个马达独立地驱动两个柱塞,通过两个柱塞的协调驱动来降低流量的脉动。

[0004] 在特开昭 63-75375 号公报中所述的例中,第一柱塞在进行一个往复期间,第二柱塞也进行一个往复,通过第二柱塞的动作对第一柱塞的吸入动作产生的流量脉动进行矫正。即第一柱塞决定液体输送流量,第二柱塞作为进行第一柱塞的脉动矫正而使用。

[0005] 【专利文献 1】特开昭 63-75375 号公报

[0006] 通常运转液体色谱仪用泵的情况下,首先向泵以及管道内填充洗提液,将气泡进行排气。这样的操作结束后启动泵,排出压力到达规定的目标值后切换到稳定运转。形成稳定运转后开始进行通过液体色谱仪进行的测量。

[0007] 液体色谱仪用泵需要低流量的液体输送。例如要求每分微升(μ l)、毫微升(nl)程度的极低流量的液体输送。这样的低流量或极低流量的泵从开始准备操作到开始稳定运转需要长的时间。也就是说泵启动时的上升时间长。

[0008] 本发明的目的是提供可以缩短泵启动时的上升时间的液体输送系统。

[0009] 发明内容

[0010] 本发明的一种液体色谱仪装置,其将溶液从吸入管道吸入而向排出管道排出,将注入有试料的所述溶液导入柱筒,在通过所述柱筒进行分离后利用检测器对试料进行分析,其特征在于,具备第一泵以及第二泵和压力传感器,所述第一泵以及第二泵从所述吸入管道至所述排出管道之间被配置,分别由马达驱动,所述压力传感器对从所述排出管道排出的所述溶液的排出压力进行检测;所述第一泵具备在第一加压室中作为直线运动进行往复运动的第一柱塞;所述第二泵具备在第二加压室中作为直线运动进行往复运动的第二柱塞;所述第二泵的第二柱塞设置在所述第一泵的第一柱塞的下游侧;所述液体色谱仪装置还具备活动阀,该活动阀能够在将所述吸入管道连接于所述第一泵而将所述第一泵与所述第二泵间遮断的第一位置、和将所述吸入管道与所述第一泵间遮断而将所述第一泵与所述第二泵间连接的第二位置之间进行移动;在启动运转中,将所述活动阀配置在所述第二位置,停止所述第二泵而仅使所述第一泵动作;在所述排出压力到达目标压力时,将所述活动阀配置在所述第一位置,进行停止所述第一泵而仅运转所述第二泵的稳定运转;由所述检测器分析通过所述柱筒分离的试料;所述第一泵的动作流量比所述第二泵的动作流量大。

[0011] 根据本发明,可以缩短泵启动时的上升时间。

[0012] 附图说明

[0013] 图 1 是表示本发明的液体输送系统的第一例以及液体色谱仪的概略构成图,表示活动阀对第一柱塞是“开”、对第二柱塞是“关”的状态。

[0014] 图 2 是表示本发明的液体输送系统的第一例以及液体色谱仪的概略构成图,表示活动阀对第一柱塞是“关”、对第二柱塞是“开”的状态。

[0015] 图 3 是表示本发明的液体输送系统的第一例的驱动方法的一例图。

[0016] 图 4 是表示本发明的液体输送系统的第一例的驱动方法的另一例图。

[0017] 图 5 是表示本发明的泵的压力特性的实验结果图。

[0018] 图 6 是表示本发明的泵的压力特性的实验结果图。

[0019] 图 7 是表示本发明的液体输送系统的第二例以及液体色谱仪的概略构成图,表示活动阀是“开”的状态。

[0020] 图 8 是表示本发明的液体输送系统的第二例以及液体色谱仪的概略构成图,表示活动阀是“关”的状态。

[0021] 图 9 是表示本发明的液体输送系统的第二例的驱动方法的一例图。

[0022] 图 10 是表示本发明的高压梯度运转系统的一例的图。

[0023] 图 11 是表示本发明的高压梯度运转系统的驱动方法的一例的图。

[0024] 图 12(a) 是表示使用本发明的液体输送系统的液体色谱仪以及质量分析计系统的一例的图。图 12(b) 以及图 12(c) 是表示质量分析计产生的分析结果的图。

[0025] 图 13 是表示本发明的液体输送系统的第三例以及液体色谱仪的概略构成图。

具体实施方式

[0026] 以下参照附图、就本发明的一个实施方式进行说明。

[0027] 图 1 和图 2 是表示使用本发明的液体输送系统的液体色谱仪装置。液体色谱仪装置具有液体输送系统、喷射器 53、柱筒 54、检测器 55 以及储存槽 56。本发明的液体输送系统是向柱筒 54 输送例如 0.1nL(毫微升)/min ~ 50 μ L(微升)/min 的极低流量的液体。

[0028] 本例的液体输送系统具有储存洗提液或者溶剂的储存槽 51、去除液体中的气体的脱气装置(吸气剂)14、具有四个口的活动阀 5、具有两个柱塞的柱塞泵装置 1、与柱塞连接的直动装置(作动器)122、222、驱动直动装置的马达 121、221 以及控制马达 121、221 和活动阀 5 的控制器 50。

[0029] 活动阀 5 通过脱气装置 14 以及吸入装置 15 与储存槽 51 连接。

[0030] 柱塞泵装置 1 通过吸入管道 16、中间排出管道 17 以及中间吸入管道 18 与活动阀 5 连接,通过排出管道 19 与喷射器 53 连接。在排出管道 19 上设置排泄阀 9。

[0031] 柱塞泵装置 1 具有第一和第二加压室 102、202,这些加压室通过密封垫 124、224 被液体密封。在第一和第二加压室 102、202 上分别设置有第一和第二柱塞 101、201。第一和第二柱塞 101、201 通过轴承 123、223 被可以滑动地保持。

[0032] 在第一加压室 102 上连接有吸入通道 103 和排出通道 104。吸入通道 103 与吸入管道 16 连接。在吸入通道 103 上设置有吸入检验阀 105。排出通道 104 被与中间排出管道 17 连接。在第二加压室 202 上连接有吸入通道 203 和排出通道 204。吸入通道 203 与中间吸入管道 18 连接。排出通道 204 与排出管道 19 连接。在排出通道 204 上设置有压力传感器 60。另外,将通过压力传感器 60 检测出的排出通道 204 的压力称为泵的排出压力。

[0033] 以下将包括第一加压室 102、第一柱塞 101、驱动这些的马达 121 以及直动装置 122 的部分称为第一泵,将包括第二加压室 202、第二柱塞 201、驱动这些的马达 221 以及直

动装置 222 的部分称为第二泵。如图所示,第一柱塞 101 的直径大于第二柱塞 201 的直径,因此,第一泵的流量大于第二泵的流量。

[0034] 活动阀 5 是通过外部的驱动部(无图示)进行流路切换的回转式导阀,具有四个口 5a、5b、5c、5d 和两条流路 5e、5f。流路 5e、5f 的体积非常小。第一口 5a 与吸入管道 15 连接、第二口 5b 与吸入管道 16 连接、第三口 5c 与中间排出管道 17 连接、第四口 5d 与中间吸入管道 18 连接。

[0035] 图 1 是表示第一和第二口 5a、5b 被流路 5e 连接,但是第三和第四口 5c、5d 没有被连接的状态。图 2 是表示第三和第四口 5c、5d 被流路 5f 连接,但是第一和第二口 5a、5b 没有被连接的状态。

[0036] 马达 121、221 的旋转被各个直动装置 122、222 转换成直线运动,使第一和第二柱塞 101、201 进行往复运动。控制器 50 根据压力传感器 60 的信号、向马达 121、221 发出驱动信号的同时,向活动阀 5 发出阀的开关信号。

[0037] 就本例的液体输送系统中的液体输送路径进行说明。首先,如图 1 所示,第一和第二口 5a、5b 被流路 5e 连接的情况下,储藏槽 51 内的溶液通过脱气装置 14 以及吸入管道 15 被向活动阀 5 的第一口 5a 引导,经过第一流路 5e、第二口 5b 以及吸入管道 16、被向柱塞泵装置 1 的吸入通道 103 引导。溶液通过吸入检验阀 105 被进一步向第一加压室 102 引导。

[0038] 另一方面,如图 2 所示,第三和第四口 5c、5d 被第二流路 5f 连接的情况下,第一加压室 102 内的溶液通过排出通道 104 以及中间排出管道 17 被向活动阀 5 的第三口 5c 引导,经过第二流路 5f、第四口 5d 以及中间吸入管道 18 被向柱塞泵装置 1 的吸入通道 203 引导。溶液通过第二加压室 202、排出通道 204 以及排出管道 19 被进一步向喷射器 53 引导。

[0039] 通过喷射器 53 注入作为分析对象的试料。试料被这样混合在溶液 中。含有试料的溶液被向柱筒 54 引导,试料中含有的成分被相互分离。被分离的各成分通过检测器 55 进行成分分析。在柱筒 54 上填充有微小的硅胶粒,由于使其流动时的流动阻力,在柱塞泵装置 1 上产生 10MPa 左右的负荷压力。负荷压力的大小根据柱筒的直径以及通过流量而变化。

[0040] 参照图 3 就本例的液体输送系统的动作进行说明。并且同时参照图 1 和图 2。图 3A 是排泄阀的开关动作、图 3B 是活动阀 5 对第一柱塞 101 的开关动作、图 3C 是第一柱塞 101 的位移、图 3D 是活动阀 5 对第二柱塞 201 的开关动作、图 3E 是第二柱塞 201 的位移、图 3F 是第一泵的流量、图 3G 是第二泵的流量、图 3H 是压力传感器 60 检测出的泵的排出压力。横轴是时间。

[0041] 另外,如图 1 的例所示,在活动阀 5 上,第一和第二口 5a、5b 被流路 5e 连接,并且第三和第四口 5c、5d 没有被连接,将该状态对于第一柱塞 101 称为“开”,对于第二柱塞 201 称为“关”。此时,第一加压室 102 通过活动阀 5 被与储存槽 51 内的溶液连接,但不与第二加压室 202 连接。

[0042] 如图 2 所示,第三和第四口 5c、5d 被第二流路 5f 连接,并且第一和第二口 5a、5b 没有被连接,将该状态对于第一柱塞 101 称为“关”,对于第二柱塞 201 称为“开”。此时,第一加压室 102 通过活动阀 5 被与第二加压室 202 连接,但不与储存槽 51 内的溶液连接。活动阀 5 对第一柱塞 101 为“开”时,对第二柱塞 101 为“关”。相反,对第一柱塞 101 为“关”时,对第二柱塞 201 为“开”。

[0043] 并且,第一和第二柱塞 101、201 处于被马达 121、221 以及直动装置 122、222 拉入的状态时,即,在图 1 和图 2 中,将被设置在加压室的左端的状态称为处于下止点,处于被马达 21 以及直动装置 22 压入的状态时,即在图 1 和图 2 中,将被设置在加压室的右端的状态称为处于上止点。

[0044] 在本例中,开始试验前的洗提液填充以及气泡排出模式使用第一泵和第二泵,启动运转模式使用第一泵,在用稳定运转模式进行极低流量的液体输送时使用第二泵。

[0045] 首先,对气泡排出以及洗提液填充的模式进行说明。气泡排出以及洗提液填充的模式将本例的液体输送系统中包含的泵、通道以及管道内的气泡进行排出、填充洗提液。如图 3A 所示,释放排泄阀 9。如果将图 3B 与图 3D 进行比较,活动阀 5 对于第二柱塞 201 的开关动作比对第一柱塞 101 的开关动作晚半周。

[0046] 如果比较图 3C 和图 3E,第二柱塞 201 的往复运动比第一柱塞 101 的往复运动迟缓半周。第一柱塞 101 被拉入、从上止点向下止点移动时,第二柱塞 201 被压入、从下止点向上止点移动。即,第一泵的吸入工序成为第二泵的排出工序。相反,第一柱塞 101 被压入、从下止点向上止点移动时,第二柱塞 201 被拉入、从上止点向下止点移动。即,第一泵的排出工序成为第二泵的吸入工序。

[0047] 如果比较图 3F 和图 3G,第一泵是吸入工序时,则第二泵是排出工序。相反,第一泵是排出工序时,则第二泵是吸入工序。

[0048] 如果比较图 3B ~ 图 3E,则第一和第二柱塞的动作对活动阀 5 的开关动作晚四分之一周期。因此,图 3B 的活动阀 5 对第一柱塞 101 的开关动作、图 3C 的第一柱塞 101 的往复运动、图 3D 的活动阀 5 对第二柱塞 2 的开关动作以及图 3E 的第二柱塞 2 的往复运动分别依次晚四分之一周期。

[0049] 例如,如图 3B 所示,活动阀 5 对第一柱塞 101 从“关”向“开”变化。然后,如图 3C 所示,晚四分之一周期,第一柱塞 101 从上止点向下止点变化,进行第一泵的吸入工序。然后,如图 3D 所示,晚四分之一周期,活动阀 5 对第二柱塞 2 从“关”到“开”进行变化。然后,如图 3E 所示,晚四分之一周期,第二柱塞 2 从上止点向下止点变化,进行第二泵的吸入工序。

[0050] 如图 3B 所示,活动阀 5 对第一柱塞 101 晚半个周期从“开”到“关”进行变化。然后,如图 3C 所示,晚四分之一周期,第一柱塞 101 从下止点向上止点变化,进行第一泵的排出工序。然后,如图 3D 所示,晚四分之一周期,活动阀 5 对第二柱塞 2 从“开”向“关”变化。然后,如图 3E 所示,晚四分之一周期,第二柱塞 2 从下止点向上止点变化,进行第二泵的排出工序。

[0051] 如图 3H 所示,包括第一泵流量和第二泵流量的变动成分的泵的排出压力大致一定。

[0052] 如图 3 所示,气泡排出以及洗提液填充的模式使第一和第二柱塞进行多次往复运动。从排泄阀 9 排出第一泵流量和第二泵流量的差,同时也去除气泡。在本例中,由于上游侧的第一泵的流量大,因此可以容易地排出存留在下游侧的第二加压室 202 内的气泡。这样,可以用短的时间完成试验准备。

[0053] 气泡排出以及洗提液填充的模式结束后,第一和第二柱塞以及活动阀被设置在以下说明的起始点上。

[0054] 以下就从泵的启动运转向稳定运转进行转换的动作进行说明。第一和第二柱塞以及活动阀被设置在起始点上。在起始点上,活动阀 5 对第一柱塞 101 是“开”,对第二柱塞 201 是“关”。另外,第一和第二柱塞被设置在下止点。因此,第一和第二加压室内充满洗提液。

[0055] 以下将活动阀 5 对第一柱塞 101 是“开”时只记述为活动阀 5 是“开”。因此,如图 1 所示,活动阀 5 是“开”是指对第一柱塞 101 是“开”,并且,对第二柱塞 201 是“关”。活动阀 5 对第一柱塞 101 是“关”时只记述为活动阀 5 是“关”。因此,如图 2 所示,活动阀 5 是“关”是指对第一柱塞 101 是“关”,并且,对第二柱塞 201 是“开”。

[0056] 活动阀 5 在起始点时是“开”。首先,如图 3A 所示,关闭排泄阀 9,如图 3B 以及图 3D 所示,使活动阀 5 从“开”变换到“关”。因此,如图 2 所示,第一加压室 102 通过活动阀 5 与第二加压室 202 连接。如图 3C 所示,以规定的速度将第一柱塞 101 从下止点向上止点移动,进行第一泵的排出工序。从曲线图的梯度可以看出泵启动运转时的第一柱塞 101 的移动速度小于气泡排出以及洗提液填充模式时的速度。如图 3E 所示,由于第二柱塞 201 被设置在下止点,因此,从第一加压室 102 排出的洗提液通过活动阀 5 被向第二加压室 202 引导,从第二加压室 202 向排出管道 19 排出。此时,第二泵实际上不启动。因此,如图 3F 所示,第一泵的流量成为对应第一柱塞 101 的移动速度的规定的值,如图 3G 所示,第二泵的流量为零。

[0057] 如图 3H 所示,泵的排出压力到达目标压力 P_{set} 后切换到稳定运转。目标压力 P_{set} 根据柱筒直径和通过流量而决定。泵的排出压力到达目标压力 P_{set} 后,压力传感器 60 将该信息通知控制器 50。

[0058] 控制器 50 将稳定运转模式的命令向第一和第二泵以及活动阀 5 输送。稳定运转一面将排出压力保持在目标压力 P_{set} ,一面将液体输送流量保持为一定。

[0059] 如图 3B 和图 3D 所示,稳定运转将活动阀 5 从“关”变换到“开”。因此,如图 1 所示,第二加压室 202 通过第一加压室 102 被遮断。如图 3C 所示,第一柱塞 101 停止。第一柱塞 101 被设置在下止点与上止点之间的规定位置上。然后,如图 3E 所示,用低速将第二柱塞 201 从下止点向上止点移动。用低速进行第二泵的排出工序。如图 3F 所示,第一泵的流量为零,如图 3G 所示,第二泵的流量达到目标流量 Q_{set} 。在本例中,通过以一定的低速度压入第二柱塞 201,可以将排出压力保持在目标压力 P_{set} ,并且,将液体输送流量保持在目标流量 Q_{set} 。

[0060] 这样进行稳定运转后,作为分析对象的试料通过喷射器 53 被注入、混合的溶液进入柱筒 54,被按照成分分离后,利用检测器 55 进行成分分析。

[0061] 在本例中,泵的启动运转只运转第一泵,稳定运转只运转第二泵。通过该运转方法可以缩短到达目标压力的时间、也就是泵启动时的上升时间。

[0062] 以下就从启动运转向稳定运转的切换进行说明。实际上,由于活动阀 5 切换时的反应时间或活动阀 5 的固定容积的存在,泵压力超出目标压力 P_{set} 的规定,上升时间增长。因此,就其对应措施进行说明。

[0063] 图 4 与图 3 相同是说明本发明的液体输送系统的其他运转方法。气泡排出以及洗提液填充与图 3 相同,因此省略说明。

[0064] 本例与图 3 的例相同,泵的启动运转只运转第一泵。如图 4H 所示,泵的排出压力

一旦到达只比目标压力 P_{set} 低 ΔP_{set} 的值 ($P_{set} - \Delta P_{set}$) 后, 切换到稳定运转。稳定运转开始后, 如图 4B 和图 4D 所示, 将活动阀 5 从“关”变换到“开”。如图 4C 所示, 第一柱塞 101 停止。如图 4F 所示, 第一泵的流量成为零, 如图 4G 所示, 第二泵的流量达到目标流量 Q_{set} 。如图 4H 所示, 泵的排出压力上升、达到目标压力 P_{set} 。

[0065] 本例与图 3 的运转方法相比较, 通过使从第一柱塞 101 到第二柱塞 201 的运转切换时间提早 Δt , 可以降低超出的目标压力。另外, 时间 Δt 上的泵的排出压力的梯度小于启动运转上的泵的排出压力的梯度。

[0066] 本例为了降低超出, 对柱塞的切换时间进行了调整, 但是也可以用其他方法, 例如降低第一柱塞 101 的输送速度的方法。这样, 为了降低超出, 以下将调整柱塞的切换时间、降低第一柱塞 101 的输送速度称为压力修正。

[0067] 以下利用图 5 和图 6 就本实施方式的效果进行说明。

[0068] 图 5 是表示测定将泵从启动运转向稳定运转变化时泵的排出压力的变化结果。图 5 的实线曲线 501 表示进行压力修正时的泵的排出压力, 虚线曲线表示不进行压力修正时的泵的排出压力。

[0069] 不进行压力修正的情况下, 泵的上升时间增长的同时, 上升时间的数据的偏差增大。相反, 进行压力修正的情况下, 泵的上升时间大幅度缩短的同时, 几乎没有上升时间的数据的偏差。另外, 虽然没有图示, 不进行压力修正的情况下, 由于第二泵目标流量或目标压力, 有时发生达不到目标压力的情况, 但进行压力修正的情况下, 不发生这样的情况。

[0070] 参照图 6 就通过第一泵 (第一柱塞的动作) 进行的压力修正的情况下, 第一泵与第二泵的流量关系进行说明。设第一泵的设定流量 (第一柱塞的剖面积乘第一柱塞的输送速度的值) 为 Q_1 , 第二泵的设定流量 (第二柱塞的剖面积乘第一柱塞的输送速度的值) 为 Q_2 , 此时的流量系数为 α , 则得出以下公式。

[0071] $Q_1 = \alpha \cdot Q_2$ (公式 1)

[0072] 图 6 是表示流量系数 α 和泵的加速特性的关系。如果流量系数 α 大, 则上升时间短, 但是如果过大则产生超过规定。相反, 如果流量系数 α 小, 则上升时间长, 但是不产生超过规定。流量系数 $\alpha = 1$ 是在第一泵的设定流量与第二泵的设定流量相同的情况下。流量系数 $\alpha = 1$ 的情况下, 有时发生泵的压力达不到目标压力的情况。因此, 流量系数 α 至少要大于 1。

[0073] 流量系数 α 存在最佳值。流量系数 α 的最佳值根据目标压力以及目标流量而不同。换句话说, 如果目标压力以及目标流量被确定, 则可以得到流量系数 α 的最佳值。例如, 利用使用本液体输送系统的液体色谱仪进行分析的情况下, 最好事先制成对于目标流量的目标压力图。利用该图可以自动调试本例的液体输送系统。例如使用者输入目标压力。液体输送系统从图中读取对应目标压力的目标流量, 从目标流量中得到流量系数 α 的最佳值。这样, 将流量系数 α 的最佳值作为输入值来运转液体输送系统。

[0074] 另外, 在图 1 和图 2 的例中, 第一柱塞的直径大于第二柱塞的直径, 但也可以使第一柱塞的直径与第二柱塞的直径相同、使第一柱塞的移动速度大于第二柱塞的移动速度。这样, 第一泵的流量大于第二泵的流量。

[0075] 参照图 7 至图 9, 就本发明的液体输送系统的其他例进行说明。与图 1 至图 3 所示的液体输送系统的第一例相同的部分用相同的符号, 适当地省略其说明。在本例中, 活动阀

5 具有两个口 5c、5d 和一条流路 5f。

[0076] 活动阀 5 的第一口 5c 与第一泵的排出通道 104 连接,第二口 5d 与第二泵的吸入通道 203 连接。第一泵的吸入通道 103 通过脱气装置 14 以及吸入管道 16 与储存槽 51 连接。在第一泵的排出通道 104 上设置排出检验阀 106。与第一例相同,第一泵的流量大于第二泵的流量。

[0077] 图 7 是表示活动阀 5 的第一和第二口 5c、5d 通过流路 5f 被连接的状态。在此将这种状态称为活动阀 5 为“开”。图 8 表示活动阀 5 的第一和第二口 5c、5d 没有被连接的状态。在此将这种状态称为活动阀 5 为“关”。

[0078] 参照图 9、就本例的液体输送系统的运转方法进行说明。首先就气泡排出以及洗提液填充的模式进行说明。如图 9A 所示,使排泄阀 9 成为“开”,如图 9B 所示,使活动阀 5 成为“开”。如图 9C 所示,使第一柱塞 101 进行高速往复运动。此时,如图 9D 所示,第二柱塞被设置在下止点。如图 9E 所示,通过流量大的上游侧的第一泵进行液体输送,排出第一和第二泵内的气泡、填充洗提液。流量小的下游侧的第二泵的流量为零。如图 9G 所示,泵的排出压力为零。

[0079] 在本例中,由于使用通过上游侧容量大的第一泵进行气泡排出以及洗提液填充的模式,可以使存留在下游侧的第二加压室内的气泡容易地排出。这样可以进一步用短时间结束试验准备。如图 9E 所示,来自泵的流量虽然是间歇性的,但该模式的流量脉动对测定精度没有任何影响,因此没有问题。

[0080] 以下,就从启动运转到稳定运转进行的切换进行说明。泵的启动运转如图 9A 所示,使排泄阀 9 为“关”,如图 9B 所示,使活动阀 5 保持“开”的状态。如图 9C 所示,以规定的速度将第一柱塞从下止点向上止点方向移动。此时,如图 9D 所示,第二柱塞被设置在下止点。如图 9E 所示,第一泵的流量成为对应第一柱塞 101 的移动速度的规定的值,如图 9F 所示,第二泵的流量为零。如图 9G 所示,泵的排出压力增加。泵的排出压力到达目标压力 P_{set} 后切换到稳定运转。在本例中,第一柱塞 101 的位置成为 X_{ini} 时,泵的排出压力到达目标压力 P_{set} 。

[0081] 如图 9B 所示,稳定运转使活动阀 5 为“关”。如图 9C 所示,将第一柱塞 101 的位置保持在 X_{ini} ,如图 9D 所示,将第二柱塞 201 低速压入第二加压室 202 内。此时,如图 9E 所示,第一泵的流量为零,如图 9F 所示,第二泵的流量成为目标流量 Q_1 。

[0082] 如以上所说明的,根据本例的液体输送系统,可以用短的时间进行气泡的排出以及洗提液的填充,可以减少活动阀的切换次数,因此,具有提高活动阀耐久性的效果。

[0083] 图 10 是表示高压梯度运转系统的一例。高压梯度运转系统连接两台液体输送系统、进行高压梯度运转。本例的高压梯度运转系统包括两个液体输送系统 10a、10b、主控制器 70 以及混合器 62。在两个液体输送系统 10a、10b 的第一泵的排出通道上分别设置第一压力传感器 60a、60b,在第一加压室上分别设置第二压力传感器 61a、61b。两个液体输送系统 10a、10b 除了设置第二压力传感器 61a、61b 以外,可以与图 1 的液体输送系统相同。另外,两个液体输送系统 10a、10b 也可以分别是上述其他的液体输送系统来代替图 1 的液体输送系统。

[0084] 两个液体输送系统 10a、10b 的排出管道 19a、19b 与混合器 62 连接。混合器 62 的排出侧与喷射器 53 连接。

[0085] 参照图 11 就梯度运转进行说明。梯度运转是指一面使两种洗提液 A、B 的混合比随着时间的变化阶梯式变化、一面进行液体输送。即,一面使总液体输送流量($Q_t = Q_a + Q_b$)保持一定,一面变化两个液体输送流量 Q_a 和 Q_b 的比率。如图 11A 所示,第一洗提液 A 的流量 Q_a 随着时间变化阶梯式增加,例如, $Q_a = 1$ 到 99 阶梯式地变化。如图 11B 所示,第二洗提液 B 的流量 Q_b 随着时间变化阶梯式减少,例如, $Q_b = 99$ 到 1 阶梯式地变化。如图 11C 所示,总液体输送流量 $Q_t = Q_a + Q_b$ 是一定的,使该值为 100。另外,总液体输送流量 Q_t 是混合器 62 的流量。图 11D 表示混合器 62 的排出点 S 上的溶液混合比。第一洗提液 A 和第二洗提液 B 的混合比随着时间变化阶梯式增加。例如, $Q_b/Q_a = 1$ 到 99 阶梯式地变化。本例是 100 等级的梯度。因此,如果使总液体输送流量 Q_t 为 $1\mu\text{L}/\text{min}$ 、则最小流量以及分解能为 $1/100$,即 $10\text{nL}/\text{min}$ 。

[0086] 图 11E 表示泵的排出压力。两条泵的排出管道 19a、19b 通过混合器 62 被连接。如果对混合器 62 产生的压力降低或压力损失忽略不记,则两个泵的排出压力相同。即,通过第一泵的第一压力传感器 60a 检测出的排出压力与第二泵的第二压力传感器 60b 检测出的排出压力相等。而且,通过这些压力传感器 60a、60b 检测出的排出压力与混合器 62 的排出压力相等。

[0087] 如图 11C 所示,即使总液体输送流量 Q_t 是一定的,如图 11E 所示,泵的排出压力也最大在 1.5 ~ 2 倍左右变化。这是由于如果两个洗提液的混合比发生变化,则通过柱筒时的流体阻力发生变化。如果要使泵的排出压力保持一定,相反总液体输送流量 Q_t 则不是一定的。

[0088] 另一方面,通过过去的实验数据、混合比与压力变动的关系是已知的。因此,总液体输送流量 Q_t 为一定的情况下的压力变动曲线是可以预测的。因此,测定混合器 62 的排出压力、将此与压力变动曲线的预测值进行比较,可以将两者的偏差作为反馈信号、驱动泵。

[0089] 图 11E 的实线曲线是泵的排出压力的测定值,虚线曲线是通过过去的实验数据得到的目标压力。

[0090] 如图 10 所示,设置在第一液体输送系统的泵上的第一压力传感器 60a 的输出被向主控制器 70 进行反馈。主控制器 70 将来自第一压力传感器 60a 的测定值与目标压力进行比较,求出两者的偏差。将该偏差向各泵的控制单元 50a、50b 进行信息输送,控制单元 50a、50b 根据偏差对各泵进行控制。

[0091] 泵的排出压力低于目标压力的情况下,总液体输送流量($Q_t = Q_a + Q_b$)降低。因此,增加总液体输送流量即可。但是,不知道两个液体输送流量 Q_a 和 Q_b 哪一个更低。例如,实际上第一液体输送流量 Q_a 降低却错误地判断成第二液体输送流量 Q_b 降低,而增加第二液体输送流量 Q_b 的情况下,混合比的精度恶化。这就是被称作梯度运转上的相互干涉的问题。

[0092] 在本例中,假定两个液体输送流量 Q_a 和 Q_b 以相同的比例进行增加或减少。因此,如图 11F 所示,对两个液体输送流量 Q_a 和 Q_b 供给与流量比成比例的反馈增益。即,进行比例控制。例如,两个液体输送流量的比 $Q_a : Q_b$ 为 20 : 80 的情况下,两个液体输送流量 Q_a 、 Q_b 的反馈增益被分别以 $(20/100) \times K$ 、 $(80/100) \times K$ 进行供给。 K 是定数。假设总液体输送流量 Q_t 只差 5 的情况下,对两个泵的指令值被分别供给 $20 + (20/100) \times K \times 5$ 、 $80 + (80/100) \times K \times 5$ 。例如,将 K 设为 1,前者为 21、后者为 84。根据该方法,虽然不能避免

两个 泵的固体差产生的混合比的精度降低,却可以避免相互干涉。

[0093] 通过以上方法可以提供液体输送的稳定性和混合精度良好的高压梯度系统。

[0094] 图 12(a) 是表示使用本发明的液体输送系统、组建液体色谱仪以及质量分析计系统的一例。液体色谱仪包括液体输送系统 52、喷射器 53、柱筒 54、高压喷雾(喷雾器)56。在本例中,作为连接液体色谱仪和质量分析计 58 之间的连接,使用电子喷雾离子化(ESI)法,电子喷雾离子化(ESI)法用于分析蛋白质或肽等极性高的物质。电子喷雾离子化法如果是将试料溶液送入附加 3~5kV 高电压的毛细管,则在大气压下产生非常细微的喷雾,试料分子被离子化。这样,被离子化的试料分子被向质量分析计引导。质量分析计分析质量除以电荷的值,对分子量进行特定。

[0095] 图 12(b) 以及图 12(c) 是表示质量分析计产生的处理数据的一例。表示图 12(b) 的质谱、图 12(c) 质量色谱图。

[0096] 在蛋白质基因组解析(proteomic analysis)中,从采集的细胞中抽出蛋白质进行分析,含在细胞中的蛋白质是极微量的,增殖也是不可能的。因此,为了提高液体色谱以及质量分析计系统的检测灵敏度,需要液体色谱上的低流量化。另外,从放入试料到进行数据处理、分析时间需要数小时。

[0097] 通过向以上说明的液体色谱以及质量分析计系统中导入本发明的液体输送系统,可以使向液体色谱中放入的量微量化。另外,在本发明的液体输送系统中,由于泵启动时的上升时间短,因此可以确保长时间的分析时间。其结果,可以增加数据的处理数量。

[0098] 另外,也可以将泵的压力作为监视器,达到规定值(例如上述的目标压力)时,放入试料开始分析。这样可以实现省动力化。

[0099] 图 13 表示本发明的液体输送系统的其他例,与图 1 所示的液体输送系统相同的部分使用相同的符号,适当省略说明。本例的特征是第一泵 1 和第二泵 2 作为分别的泵而构成。本例的液体输送系统具有两个储存槽 51-1、51-2、两个脱气装置(吸气剂)14-1、14-2、两个柱塞泵装置 1、2、直动装置(传动装置)122、222、驱动直动装置的马达 121、221 以及控制器 50。

[0100] 两个柱塞泵装置 1、2 通过排出管道 19 与喷射器 53 连接。在排出管道 19 上设置排泄阀 9 以及压力传感器 60。

[0101] 两个柱塞泵装置 1、2 分别相当于第一和第二泵。与第一例相同,第一泵的流量大于第二泵的流量。

[0102] 第一和第二柱塞泵装置 1、2 分别具有第一和第二加压室 102、202,这些加压室通过密封垫 124、224 被液体密封。在第一和第二加压室 102、202 上分别设置有第一和第二柱塞 101、201。第一和第二柱塞 101、201 通过轴承 123、223 被可以滑动地保持。

[0103] 在第一加压室 102 上连接有吸入通道 103 和排出通道 104。吸入通道 103 通过吸入管道 16-1 和脱气装置 14-1 与储存槽 51-1 连接。在吸入通道 103 上设置有吸入检验阀 105。排出通道 104 与排出管道 19 连接。在排出通道 104 上设置有排出检验阀 106。

[0104] 在第二加压室 202 上连接有吸入通道 203 和排出通道 204。吸入通道 203 通过吸入管道 16-2 和脱气装置 14-2 与储存槽 51-2 连接。在吸入通道 203 上设置有吸入检验阀 205。排出通道 204 与排出管道 19 连接。在排出通道 204 上设置有排出检验阀 206。

[0105] 以下,就液体输送系统的泵动作进行说明。气泡排出以及洗提液填充的模式使排

泄阀 9 成为“开”，启动两个柱塞泵装置，分别排出加压室和通道内的气泡。在启动运转中关闭排泄阀 9、只启动第一柱塞 101。第一柱塞 101 的流量大于第二柱塞 201 的流量。因此，泵的排出压力容易达到目标压力。如果泵的排出压力容易达到目标压力，则从泵的启动运转切换到稳定运转。在稳定运转中关闭排泄阀 9、停止第一柱塞泵装置、只启动第二柱塞装置。将第二柱塞低速地压入第二加压室 202。这样，可以一面将泵的排出压力保持在目标压力，一面实现规定的泵的流量。

[0106] 另外，在本实施方式中，在泵的排出侧设置有排出检验阀，也可以使用上述活动阀。

[0107] 在本例的液体输送系统中，将两个泵作为独立的元件设置，将两者用管道连接。因此，容易进行泵的分解作业，容易进行密封垫的交换等的维护保养。另外，可以得到提高仪器的布局性的优点。

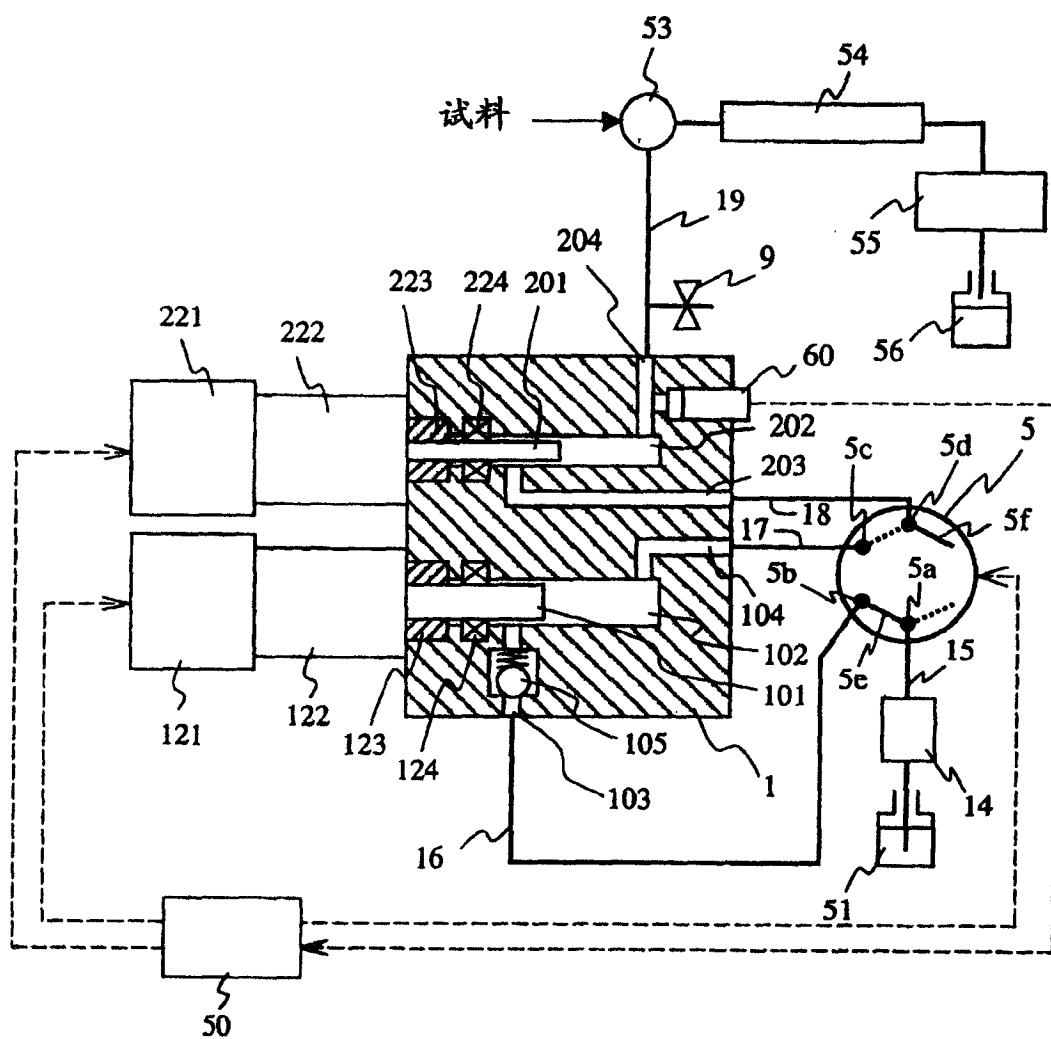


图 1

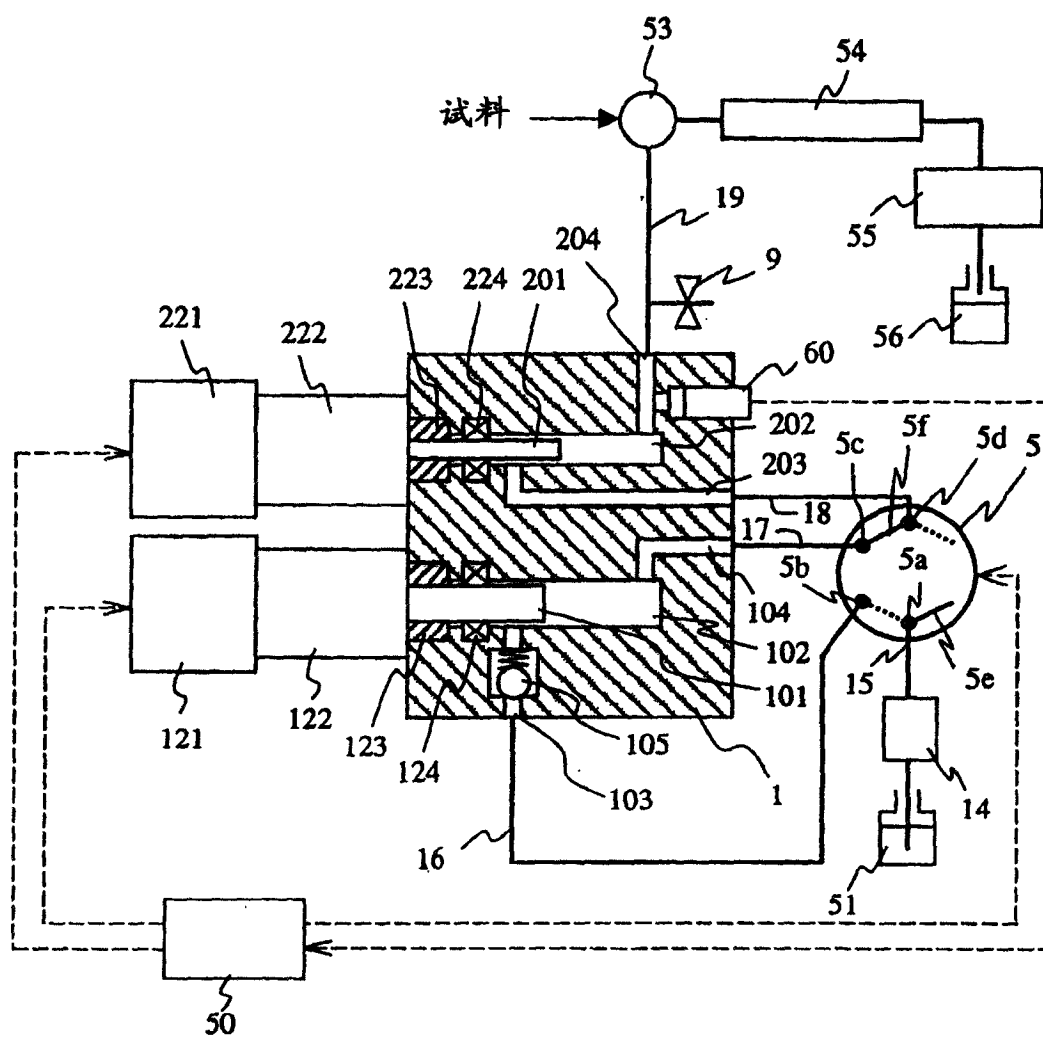


图 2

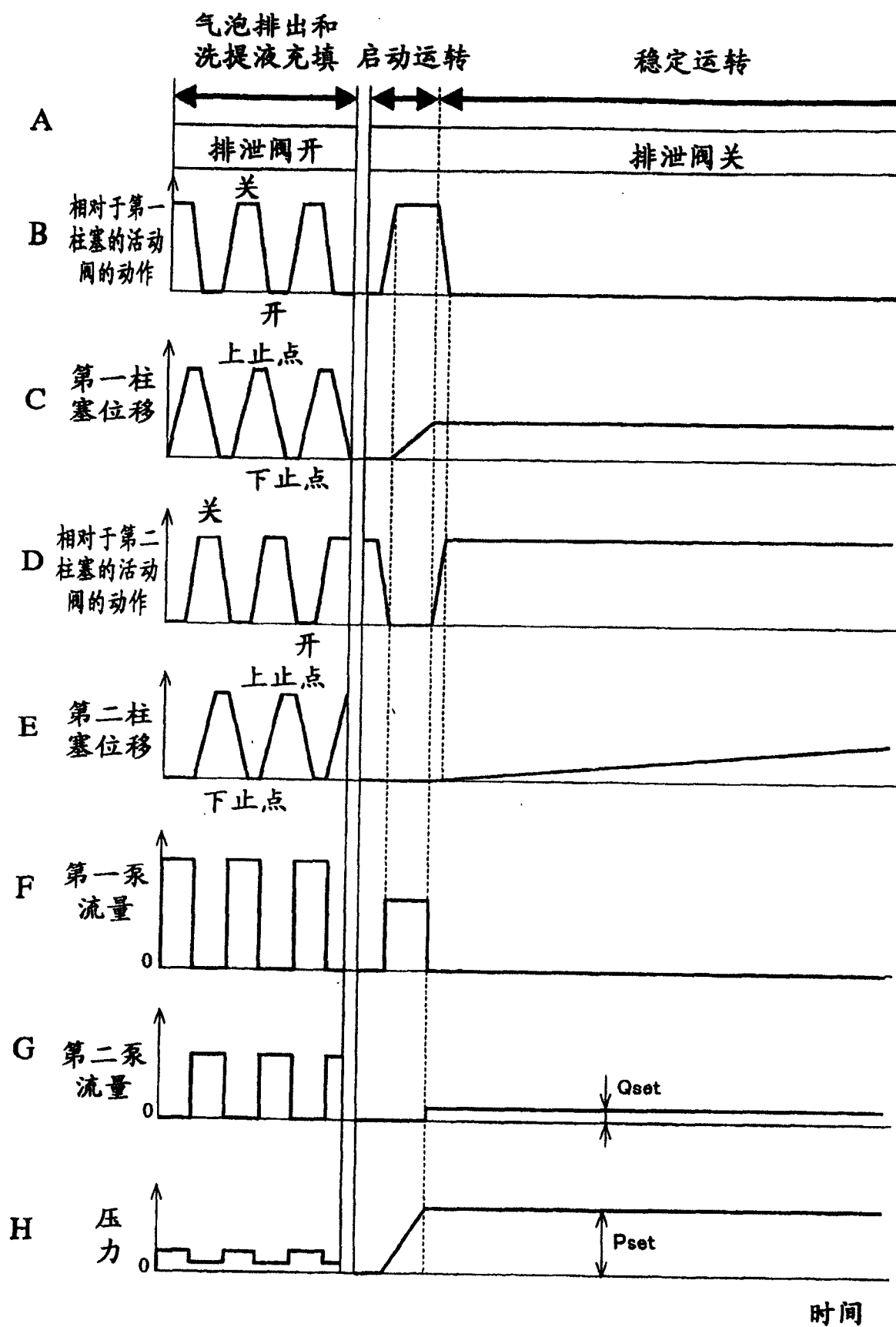


图 3

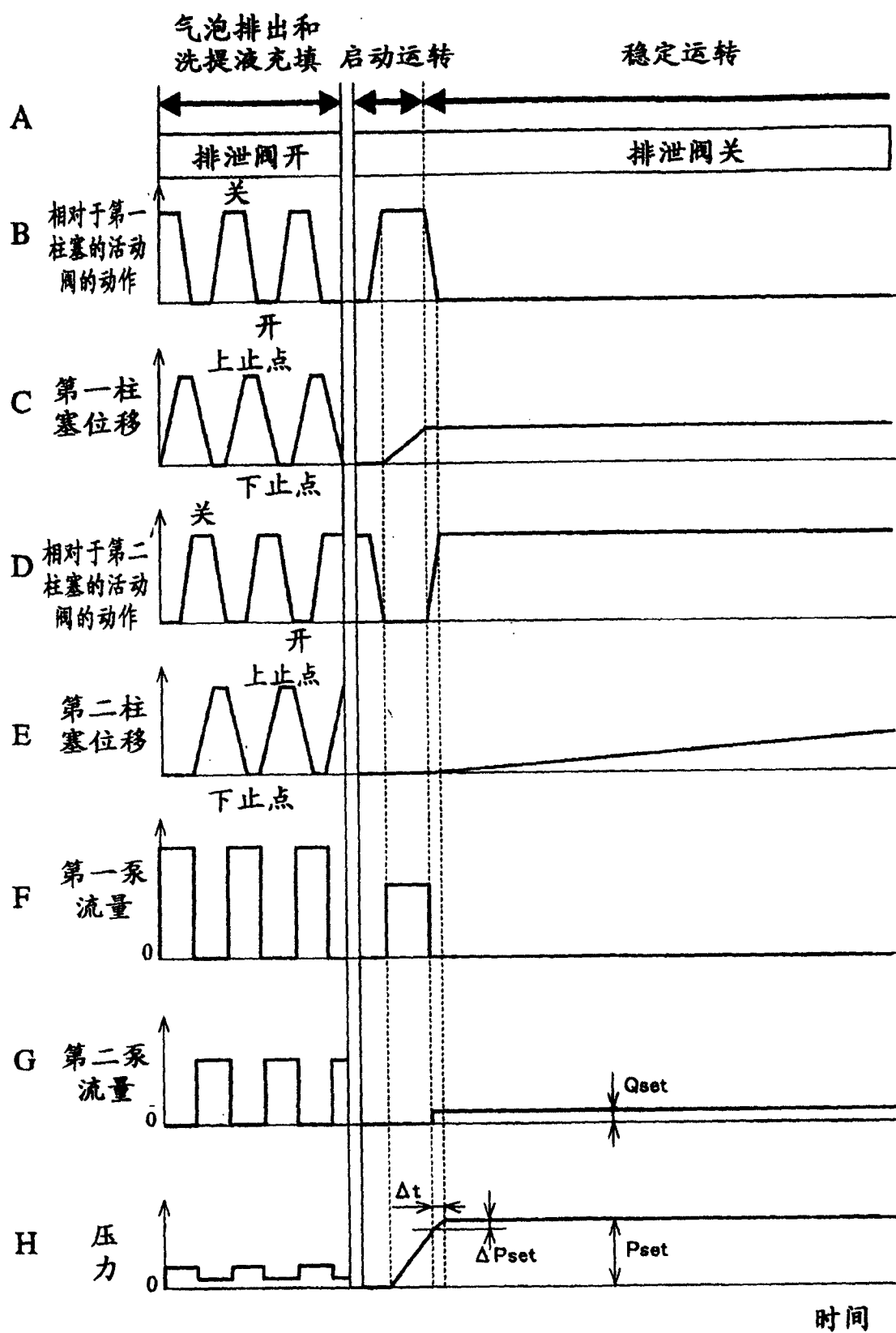


图 4

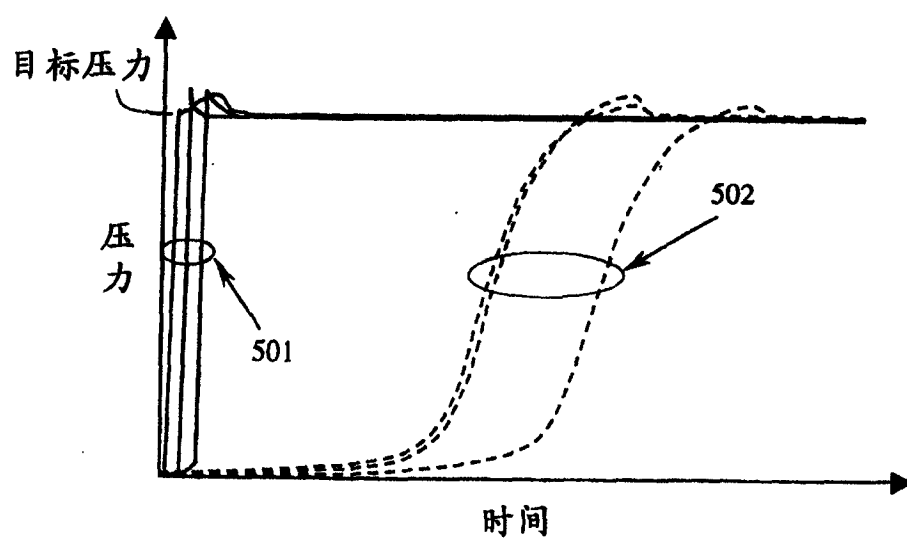


图 5

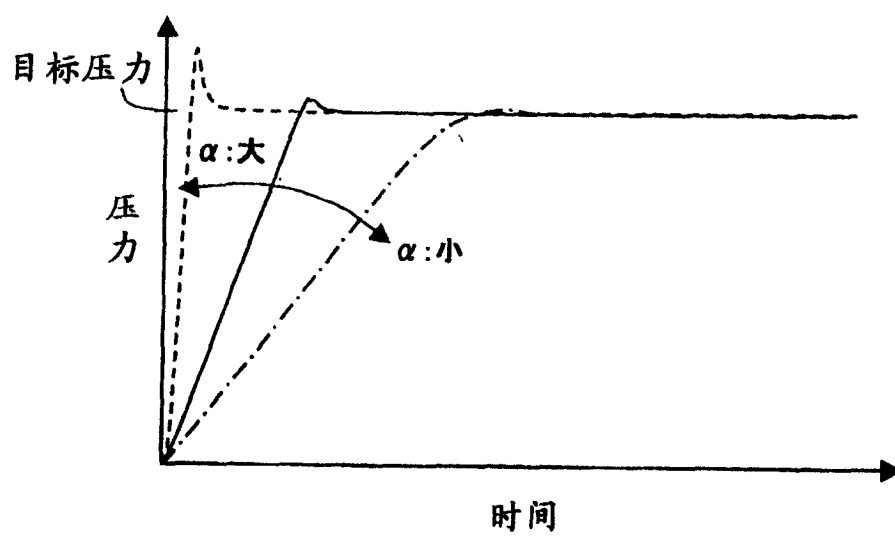


图 6

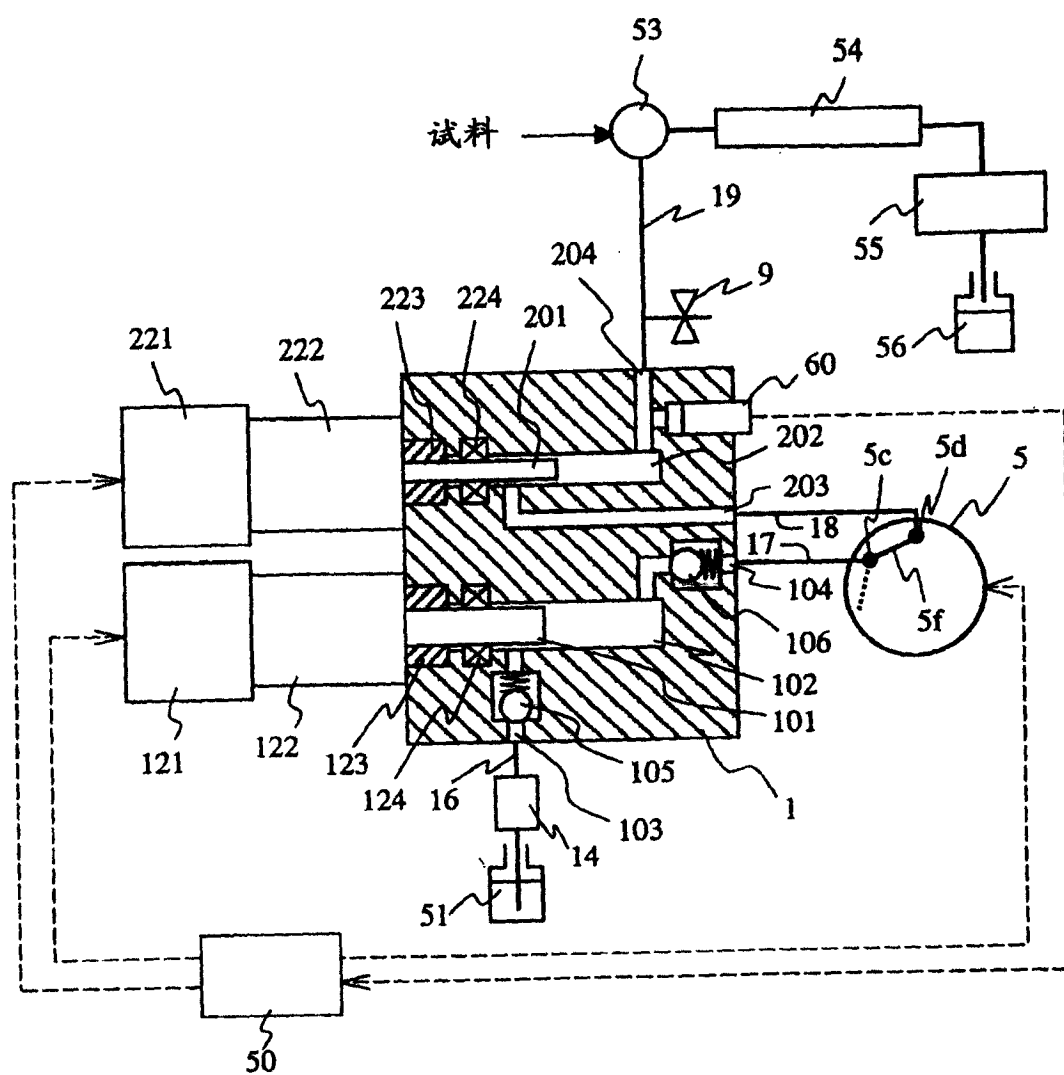


图 7

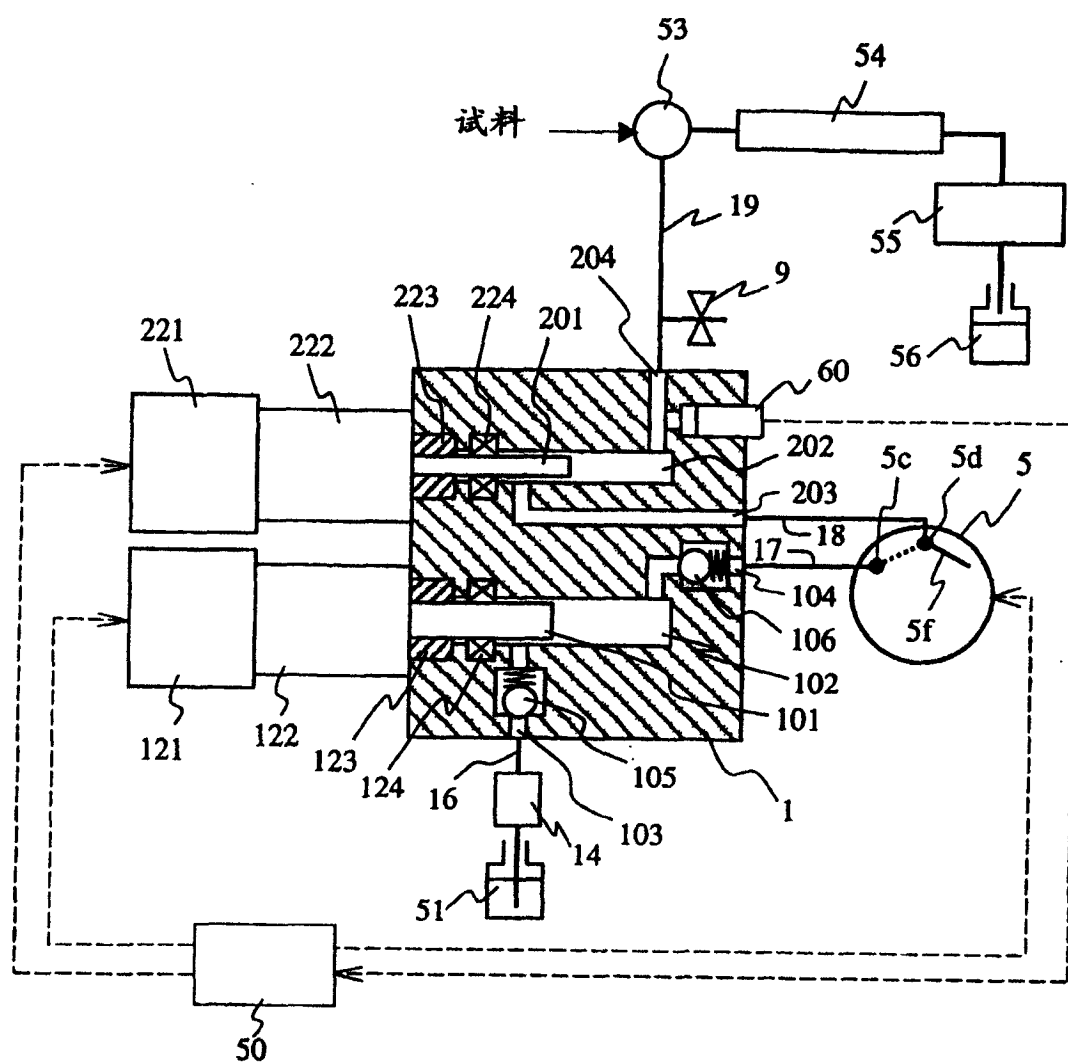


图 8

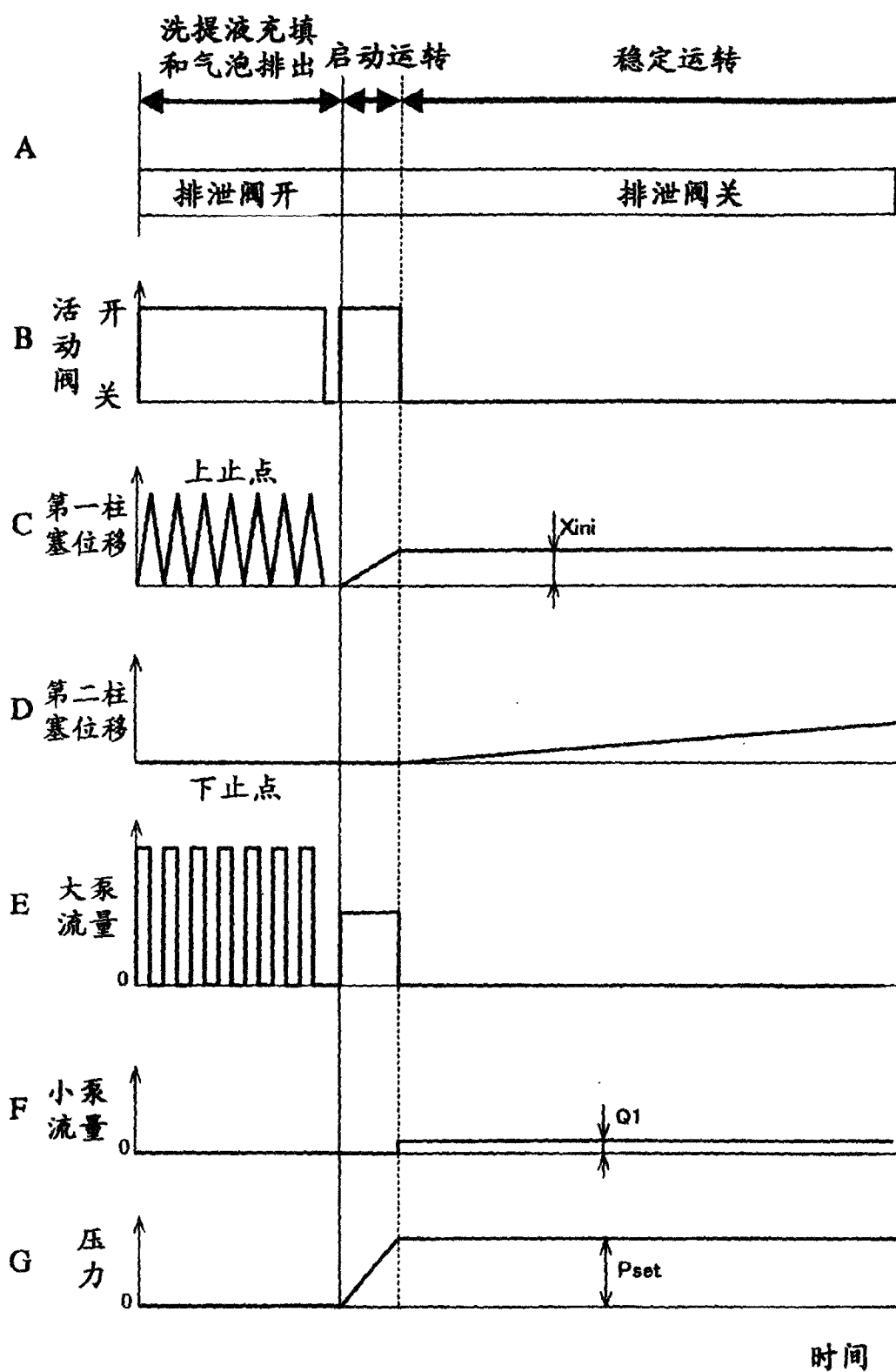


图 9

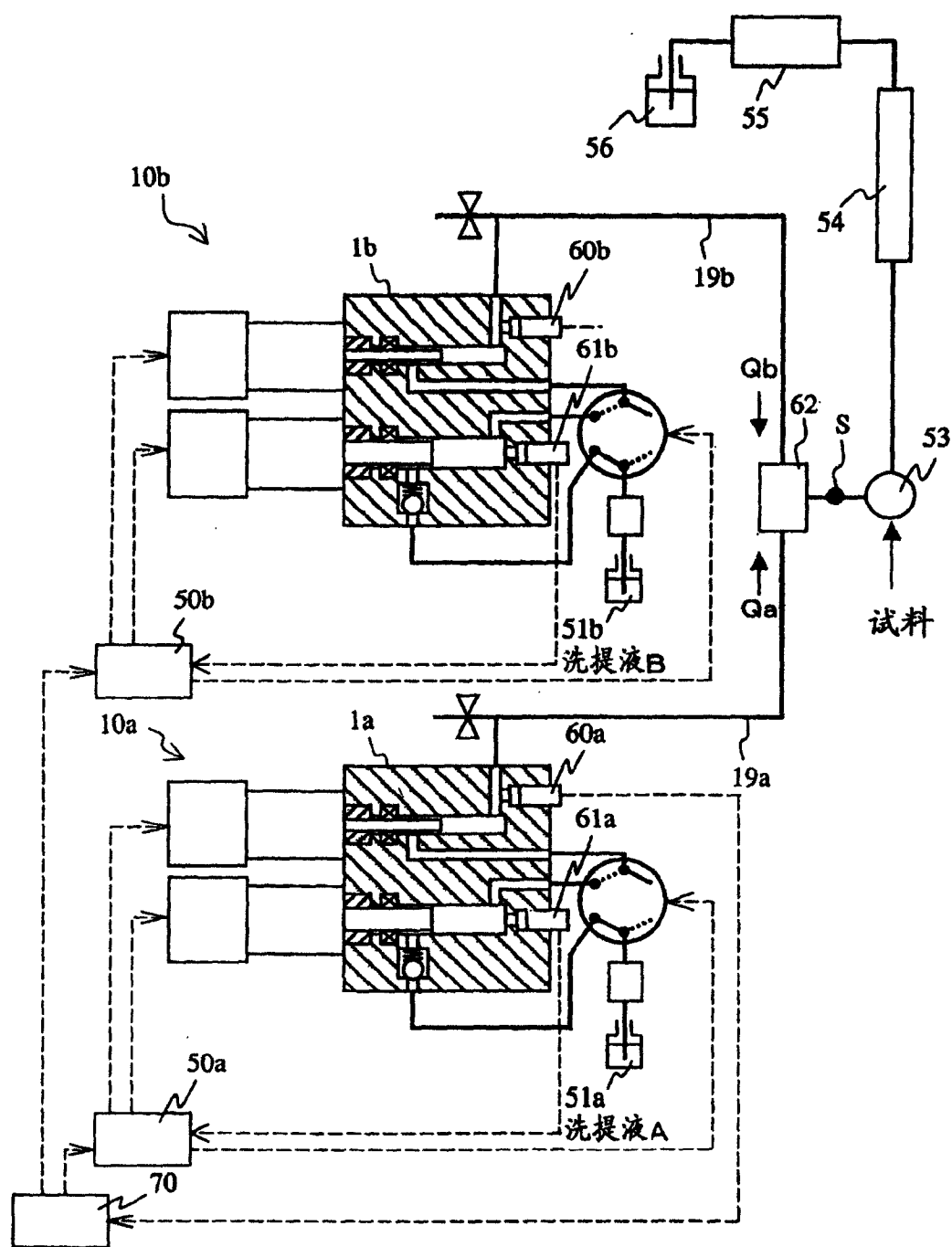


图 10

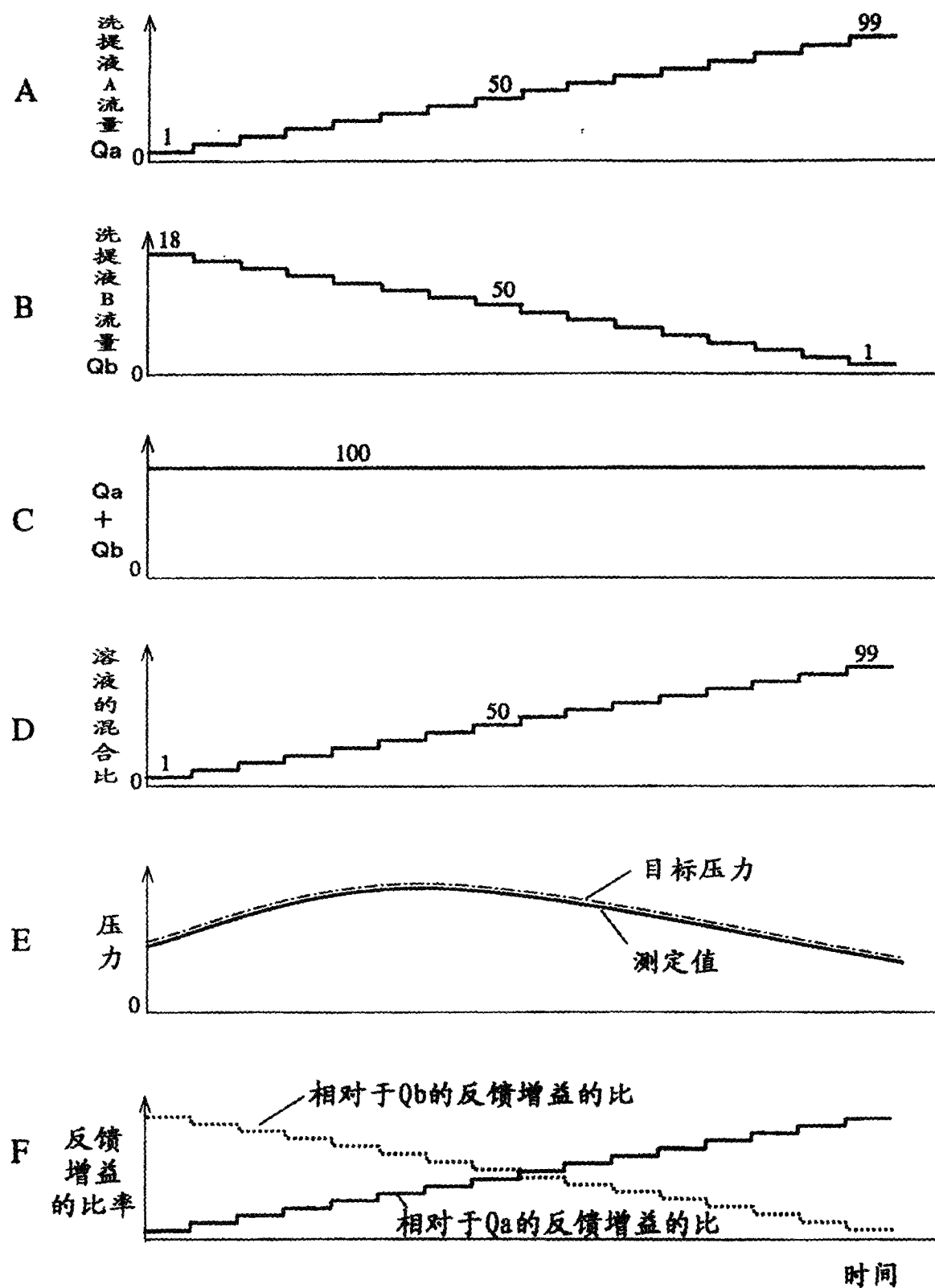


图 11

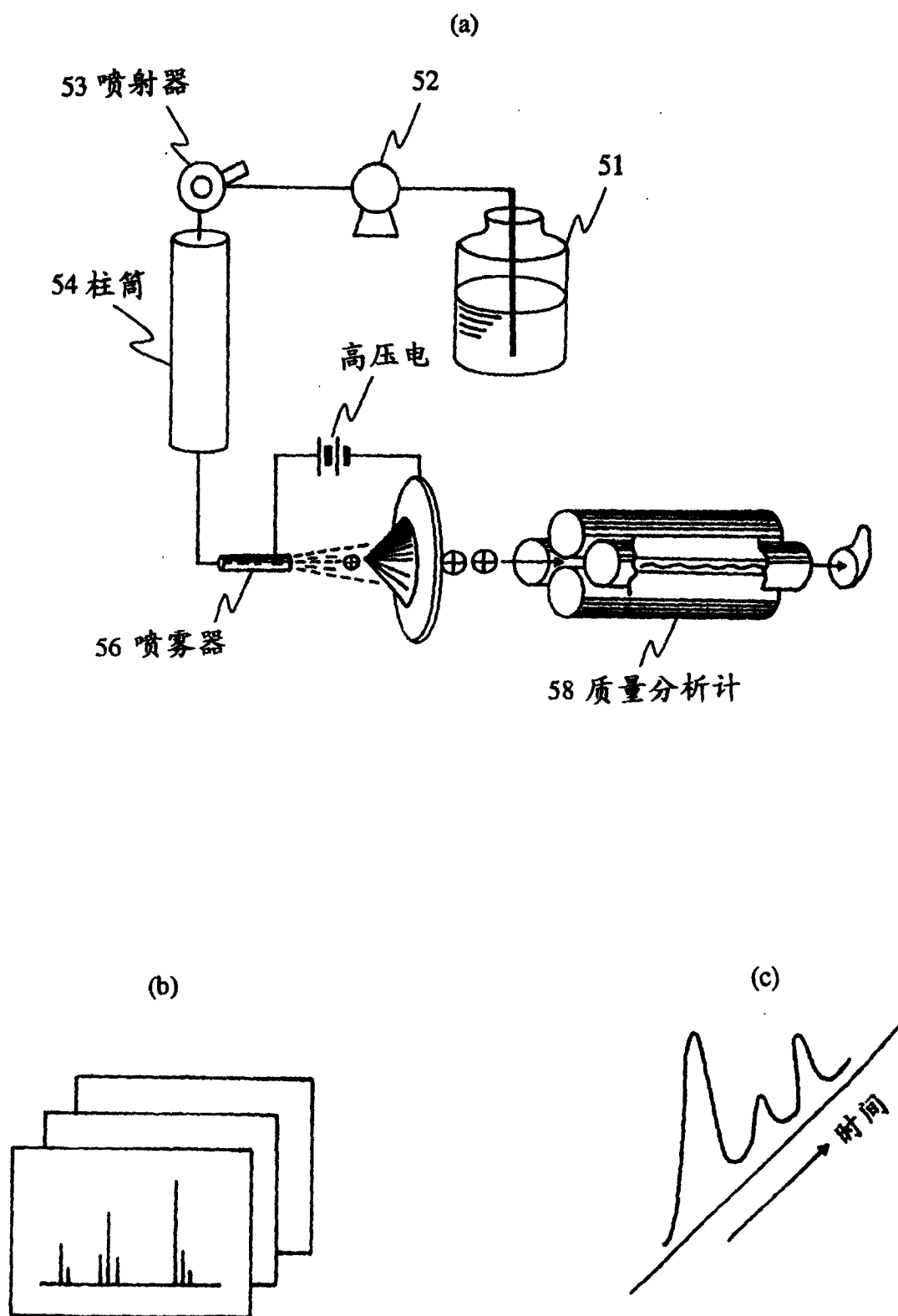


图 12

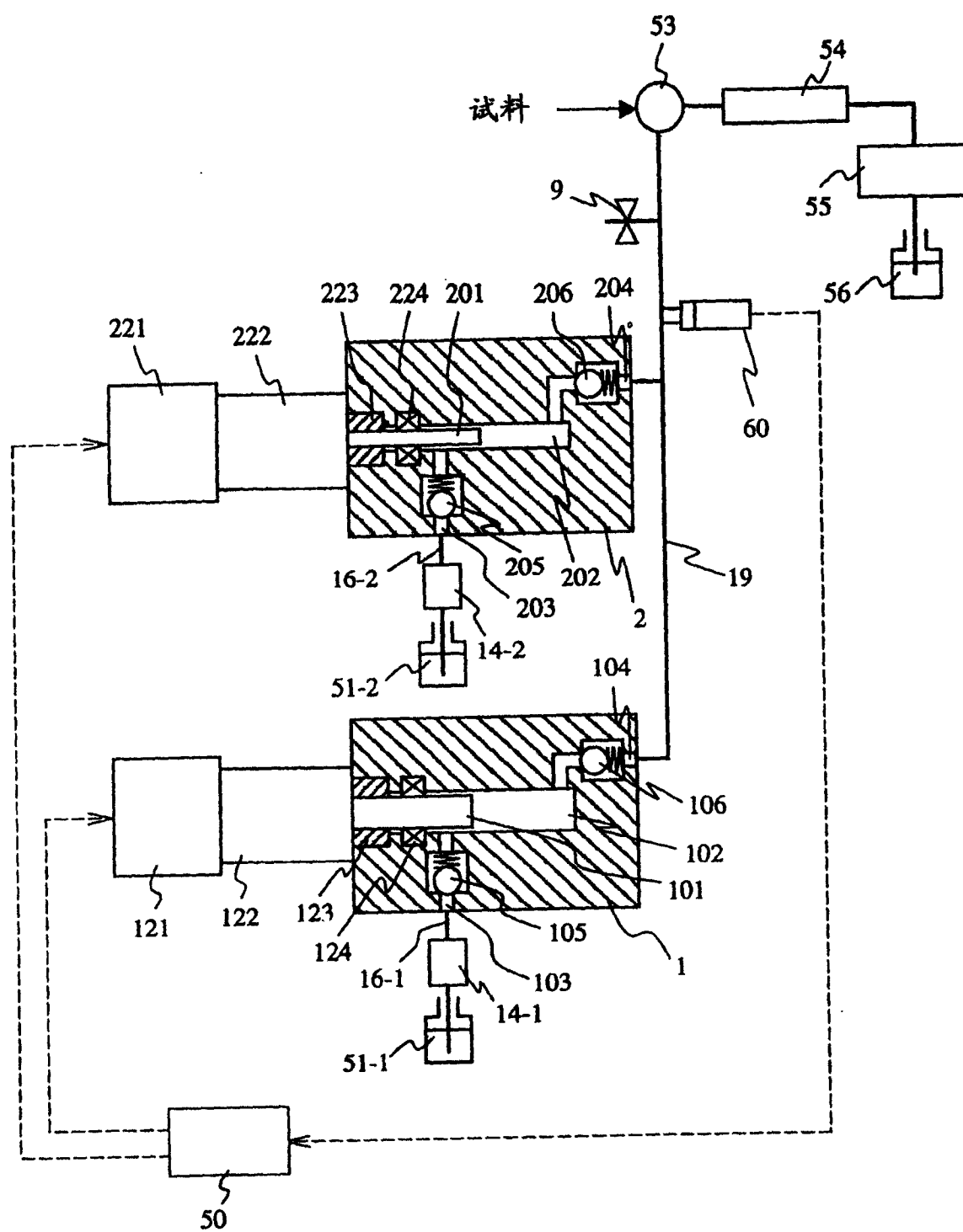


图 13