

Spettabile Università di Milano-Bicocca

Dipartimento di Biotecnologie e Bioscienze (U3)

Piazza della Scienza 2, 20126 Milano

Alla Cortese Attenzione Dottor Luca Campone

Segrate, 26.09.2023

Oggetto: Dichiarazione d'unicità

La Thermo Scientific™ ha sviluppato nella sua linea HPLC Vanquish tecnologie volte ad implementare la prestazione del cromatografo liquido e a renderne più semplice l'utilizzo da parte dell'utente.

In particolare:

- la tecnologia "Viper", brevetto DE102008059897B4, che consente di implementare la prestazione del sistema HPLC mediante riduzione dei volumi morti. Tale tecnologia consente di connessioni fitting che vengono strette manualmente, senza l'utilizzo di alcun supporto meccanico, e sono in grado di sostenere pressioni fino a 1500 bar;
- la tecnologia "helix radial mixer", brevetto DE102088037008B3, che sfrutta un principio di miscelazione a doppio stadio e consente di ottenere un'elevata performance in termini di rapporto segnale/rumore rispetto ai tradizionali mixer dinamici;
- la tecnologia di "thermal effect compensation", brevetto DE102012105323A1, che consente di compensare gli effetti termici sull'unità di pompaggio ed ottenere una elevata riproducibilità dei tempi di ritenzione, oltre ad una notevole accuratezza e precisione del flusso;
- la tecnologia relativa alla al sistema di iniezione del campione ed alla valvola di iniezione "Smartinject", valvola unica per meccanismo di iniezione, materiali e componenti. La valvola, dedicata ad autocampionatori HPLC e UHPLC, garantisce un'elevata riproducibilità grazie ad una serie di brevetti fra cui la tecnologia "Valve Bearing", brevetto DE102012107379A1.

Il sistema HPLC Vanquish inoltre garantisce la piena compatibilità spettrometro di massa Orbitrap e con i relativi software utilizzati per il controllo strumentale e per la rielaborazione dei dati.

Thermo Fisher Scientific S.p.a.
Maurizio Rollo
Legale Rappresentante



(10) **DE 10 2008 059 897 B4** 2010.09.16

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 059 897.6**
(22) Anmeldetag: **02.12.2008**
(43) Offenlegungstag: **10.06.2010**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **16.09.2010**

(51) Int Cl.⁸: **G01N 30/46** (2006.01)
G01N 30/88 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Dionex Softron GmbH, 82110 Germering, DE

(74) Vertreter:
Patentanwälte Eder & Schieschke, 80796 München

(72) Erfinder:
**Hochgraeber, Hermann, Dr., 94560 Offenberg, DE;
Satzinger, Adolf, 82140 Olching, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 46 19 473 A
US 38 80 452 A

(54) Bezeichnung: **Steckereinheit und Verbindungssystem für das Verbinden von Kapillaren, insbesondere für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie**

(57) Hauptanspruch: Steckereinheit für das Verbinden von Kapillaren, insbesondere für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie,

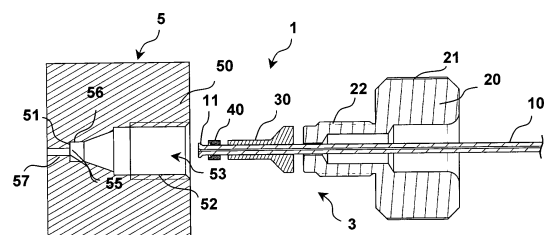
(a) mit einer Steckerkapillare (10),

(b) welche durch eine Bohrung eines Steckergehäuses (20) ragt,

(c) wobei das Steckergehäuse (20) so ausgebildet ist, dass es mit einer Buchseneinheit (5) lösbar verbindbar ist, wobei das vordere Ende der Steckerkapillare (20) im verbundenen Zustand von Steckereinheit (3) und Buchseneinheit (5) in eine Kapillarenaufnahmeöffnung (53) der Buchseneinheit (5) ragt und mit seiner Stirnfläche im wesentlichen fluchtend einem vorderen Ende einer Buchsenkapillare oder einer Buchsenkapillarenöffnung (55) der Buchseneinheit (5) gegenüberliegt und deren Stirnfläche (51) stumpf beaufschlagt, und

(d) wobei das Steckergehäuse (20) mit seiner dem Ende der Steckerkapillare (10) zugewandten Stirnfläche im montierten Zustand von Steckereinheit (3) und Buchseneinheit (5) mittelbar oder unmittelbar ein die Steckerkapillare (10) im Bereich des vorderen Endes der Steckerkapillare (10) umgebendes ringförmiges Dichtelement (40) derart beaufschlagt,

(e) dass das vordere Ende der Steckerkapillare (10) durch...



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Steckereinheit für das Verbinden von Kapillaren, insbesondere für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verbindungssystem bestehend aus einer Buchseneinheit und einer derartigen Steckereinheit gemäß Anspruch 11.

[0002] In Chromatographieanlagen werden Flüssigkeiten oder Gase durch geeignete Verbindungsleitungen zwischen den Komponenten der betreffenden Anlage gefördert. Diese Verbindungsleitungen, die beispielsweise aus Edelstahl bestehen können, verfügen an ihren Enden über geeignete Verbindungssysteme, auch als Fittings bezeichnet, um mit den Anschlüssen der Komponenten eine dichte Verbindung herstellen zu können.

[0003] Ein derartiges Verbindungssystem wurde bereits 1975 in der US 3,880,452 beschrieben. Eine, die Verbindungsleitung zwischen zwei Komponenten bildende Kapillare, wird dabei in die Kapillarenaufnahmeöffnung einer Buchseneinheit bzw. Verbindungseinheit eingeschoben und mittels einer Befestigungsschraube, die eine zentrale Bohrung für das Führen der Kapillare aufweist, in der Buchse fixiert. Zur Dichtung werden ein oder mehrere Dichtelemente, welche die Kapillare in ihrem vorderen Endbereich umgeben, mittels der Befestigungsschraube beim Verbinden von Kapillare und Buchseneinheit in die Kapillarenaufnahmeöffnung, die nach Innen konisch verläuft, hineingepresst.

[0004] Nachteilig hierbei ist jedoch, dass die Dichtstelle nicht in der zur Längsachse der Kapillare senkrechten Ebene der Stirnfläche erfolgt, sondern in axialer Richtung eine bestimmte Strecke von der Stirnfläche rückwärts versetzt ist. Hierdurch ergibt sich ein Totvolumen, das sich insbesondere in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie nachteilig auswirkt. Um bei den in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie verwendeten extrem hohen Drücken die Dichtigkeit derartiger Verbindungen gewährleisten zu können, werden häufig Dichtelemente verwendet, wie sie beispielsweise in der US 4,619,473 als Stand der Technik ([Fig. 2](#)) beschrieben sind. Hierbei handelt es sich um ringförmige Dichtelemente, die meist ebenfalls aus Edelstahl bestehen und die im Längsschnitt einen konischen Verlauf des Außendurchmessers aufweisen. Ein derartiges Dichtelement wirkt mit einer konischen Aufnahmeöffnung in der Buchseneinheit zusammen, wobei die konische Aufnahmeöffnung gegenüber der Längsachse der Kapillare einen größeren Winkel aufweist als das Dichtelement. Hierdurch wird bei einem Einpressen des Dichtelements in die Aufnahmeöffnung mittels einer Befestigungsschraube auf den vorderen Bereich des Dichtelements ein extrem hoher, radial einwärts

gerichteter Druck ausgeübt, so dass sich hier die Dichtstelle ergibt. Durch diesen Druck ergibt sich jedoch meist eine Deformation des Dichtelements und der Kapillare, wobei das Dichtelement mit seiner Vorderkante ringförmig in den Außenumfang der Kapillare eingedrückt wird. Eine derartige Deformation ist insbesondere deshalb unerwünscht, weil hierdurch das Dichtelement form- und kraftschlüssig mit der Kapillare verbunden wird und das Dichtelement nicht mehr ohne Weiteres in axialer Richtung auf der Kapillare verschoben werden kann. Wird die dichtende Verbindung gelöst und soll ein derartiges Steckerelement in eine andere Buchseneinheit eingeschraubt werden, beispielsweise weil eine Komponente der Chromatographieanlage ersetzt werden muss, so kann zwar erneut eine dichte Verbindung hergestellt werden, jedoch kann infolge von Toleranzen oder Hersteller abhängigen Unterschieden in der Tiefe der Aufnahmeöffnung nicht mehr gewährleistet werden, dass die Kapillare mit ihrer Stirnfläche wieder die Stirnfläche der damit zu verbindenden Leitung beaufschlagt. Ist die Aufnahmeöffnung der Buchseneinheit der ausgetauschten Komponente in axialer Richtung länger als bei der zuvor verwendeten Komponente, so entsteht ein unerwünschtes Totvolumen. Ist die Aufnahmeöffnung für die Kapillare bei der ausgetauschten Komponente in axialer Richtung kürzer als bei der zuvor verwendeten Komponente, so wird die Kapillare durch den Druck der Befestigungsschraube sogar deformiert, gegebenenfalls beschädigt, und eine dichte Verbindung ist unter Umständen nicht mehr möglich. Denn das auf der Kapillare form- und kraftschlüssig befestigte Dichtelement kann sich in axialer Richtung nicht bewegen.

[0005] Jedoch kann bei einem derartigen Fitting ein geringes Totvolumen auch dann kaum vermieden werden, wenn sich die Stirnflächen der Kapillare und der damit zu verbindenden Leitung unmittelbar gegenüberstehen oder berühren, da sich die Dichtstelle nicht im Bereich der Stirnfläche der Kapillare bzw. der damit zu verbindenden Leitung befindet.

[0006] Um derartige Toleranzen ausgleichen zu können bzw. um Verbindungssysteme unterschiedlicher Hersteller mit ein und derselben Steckereinheit verwenden zu können, wird in der US 6,494,500 ein selbstjustierender Stecker für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie beschrieben, bei dem die Kapillare über eine in der Befestigungsschraube vorgesehene Feder axial in Richtung auf die Kapillarenaufnahmeöffnungen der Buchseneinheit vorgespannt ist. Zur Dichtung wird eine austauschbare Ferrule verwendet, die jedoch ebenfalls wieder in ihrem vorderen Bereich konisch ausgebildet ist und zur Dichtung mit einer stärker konisch ausgebildeten Innenwandung der Ferrulenaufnahmeöffnung zusammen wirkt. Hierdurch besteht wieder die Gefahr, dass die Ferrule auf der Kapillare „festgekrimmt“ wird, insbesondere dann, wenn das Dichtelement aus einem

Metall, beispielsweise Edelstahl, besteht.

[0007] Zudem ist bei dieser Steckereinheit nachteilig, dass auf der Kapillare ein Abstützelement für die Schraubenfeder befestigt werden muss, was die Herstellung einer derartigen Steckereinheit aufwendiger macht.

[0008] Zur Vermeidung eines Totvolumens ist aus der US 4,083,702 eine Einheit zur Verbindung von Kapillaren für die Gaschromatographie bekannt, bei der die Kapillare ebenfalls mit ihren Stirnflächen auf Stoß verbunden werden. Die Fixierung der Kapillaren erfolgt mittels im Längsschnitt keilförmiger Ringelemente, die mit entsprechend konischen Ausnehmungen im Verbindungsgehäuse zusammenwirken. Die Abdichtung ist in diesem Fall jedoch gegenüber einer für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie tauglichen Verbindung einfacher, da bei der Gaschromatographie die verwendeten Drücke deutlich geringer sind, beispielsweise bis zu 6 bar.

[0009] Neben den bereits geschilderten Nachteilen weisen die bekannten Verbindungssysteme den Nachteil auf, dass die Gefahr besteht, dass das Dichtelement beim Demontieren der Steckereinheit und dem Herausziehen der Kapillare aus der Buchseneinheit in der betreffenden Aufnahmeöffnung der Buchseneinheit stecken bleibt.

[0010] Des Weiteren geht der Trend in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie zur Verwendung von dünneren Kapillaren, da diese einfacher gebogen werden können, um sie der aktuellen Einbausituation besser anpassen zu können. Auch weisen dünnere Kapillaren aufgrund des Herstellungsprozesses kleinere Toleranzen im Innendurchmesser und weniger Exzentrizität des Innendurchmessers auf. Zur Verwendung von Kapillaren mit kleinerem Außendurchmesser in Verbindung mit herkömmlichen Buchseneinheiten oder Verbindungseinheiten werden diese an den Enden mit einer Hülse zur Anpassung des Außendurchmessers bis auf den Durchmesser der herkömmlichen dickeren Kapillaren versehen.

[0011] Dies stellt jedoch einen zusätzlichen Aufwand dar und erhöht das Totvolumen einer Verbindung.

[0012] Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Steckereinheit für das Verbinden von Kapillaren, insbesondere für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, zu schaffen, welche auf einfache Weise für Kapillaren mit unterschiedlichem Außendurchmesser in Verbindung mit Buchseneinheiten mit herkömmlichen Durchmessern von Aufnahmeöffnungen einsetzbar ist. Zudem soll vermieden werden, dass sich bei der Demontage der Steckereinheit das Dichte-

ment von der Kapillare löst und in der Buchseneinheit verbleibt. Des Weiteren liegt der Erfindung zugrunde, ein Verbindungssystem mit einer derartigen Steckereinheit zu schaffen.

[0013] Die Erfindung löst diese Aufgabe mit den Merkmalen der Patentansprüche 1 bzw. 11.

[0014] Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, dass auf einfache Weise ein Anliegen der Stirnfläche der Kapillare an die Stirnfläche einer damit zu verbindenden Kapillare oder an die Stirnfläche einer Öffnung eines Fluidkanals in einer Buchseneinheit dadurch gewährleistet werden kann, dass die Kapillare an ihrem vorderen Ende einen in radialer Richtung über den Innendurchmesser des ringförmigen Dichtelements hinausragenden Beaufschlagungsbereich aufweist. Hierdurch ist gewährleistet, dass bei der Verbindung des Steckergehäuses mit der Buchseneinheit das Steckergehäuse mit seiner Stirnfläche das Dichtelement beaufschlagt und das Dichtelement demzufolge den Beaufschlagungsbereich der Steckerkapillare mit einer axialen Anpresskraft beaufschlagt. Zudem ist das Dichtelement ausreichend elastisch oder plastisch deformierbar ausgebildet, um gleichzeitig eine Abdichtung der Steckerkapillare gegenüber der Buchseneinheit bzw. der Kapillarenaufnahmeöffnung zu gewährleisten. Die Abdichtung erfolgt dabei im Bereich des sich radial nach außen erstreckenden Beaufschlagungsbereichs der Steckerkapillare, so dass ein Totvolumen vermieden wird.

[0015] Der Beaufschlagungsbereich weist seinen größten Durchmesser vorzugsweise in der Ebene der Stirnfläche der Steckerkapillare bzw. in deren unmittelbarer Nachbarschaft auf, um zu vermeiden, dass sich Material des Dichtelements in einen Ringspalt zwischen die Stirnfläche der Steckerkapillare und der Stirnfläche der Buchsenkapillare bzw. den Boden der Aufnahmeöffnung in der Buchseneinheit drückt, in dem die Buchsenkapillarenöffnung vorgesehen ist.

[0016] Durch die am vorderen Ende der Steckerkapillare vorgesehene Verdickung in Form des Beaufschlagungsbereichs ist sichergestellt, dass beim Herausziehen der Steckerkapillare aus der Kapillarenaufnahmeöffnung bei der Demontage eines Verbindungssystems auch das Dichtelement mit entfernt wird. Ein nachträgliches Entfernen der Dichtung aus der Aufnahmeöffnung, gegebenenfalls mit einem speziellen Ausziehwerkzeug, wird vermieden.

[0017] Um unterschiedlich dicke (dünnere) Kapillare zusammen mit bestehenden Buchseneinheiten verwenden zu können, die ursprünglich für dickere Kapillare vorgesehen waren, muss lediglich ein geeignetes Dichtelement mit passendem Innen- und Außendurchmesser, sowie ein Steckergehäuse mit ei-

ner passenden axialen Bohrung zur Aufnahme der Kapillare verwendet werden. Die zusätzliche Verwendung von Adapterhülsen (Sleeves) oder dergleichen ist nicht erforderlich.

[0018] Zudem lässt sich eine derart ausgebildete Steckereinheit nach der Erfindung auch für herkömmliche bekannte Buchseneinheiten mit unterschiedlichen, herstellerabhängigen Bohrungstiefen für die Kapillarenaufnahmeöffnung einsetzen. Hierzu muss lediglich das Steckergehäuse mit Verbindungsmitteln versehen werden, die das sichere Verbinden in jeder Stellung innerhalb eines entsprechend großen axialen Toleranzbereichs ermöglichen. Dies kann auf einfache Weise durch ein Gewinde, insbesondere Feingewinde realisiert werden. Das Gewinde muss selbstverständlich passend zur Buchseneinheit gewählt werden. Bei Buchseneinheiten von bekannten Steckereinheiten findet meist ein UNF10-32 Gewinde Verwendung, das dieser Bedingung jedoch genügt bzw. das für diesen Zweck geeignet ist.

[0019] Bei der Verwendung eines Feingewindes, das heißt eines Gewindes mit einer sehr geringen Steigung, ist zudem gewährleistet, dass auch ein hoher Anpressdruck auf das Dichtelement ausgeübt werden kann, um auch bei den extrem hohen, in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie verwendeten Drücken die geforderte Dichtheit zu gewährleisten. Die Erfindung nutzt dabei die Tatsache, dass die Wirkfläche des Systemdrucks beim Abdichten am Grund der Bohrung der Buchseneinheit besonders klein ist, und somit auch die zum Dichten notwendige Kraft.

[0020] Nach einer Ausführungsform der Erfindung kann der Beaufschlagungsbereich der Steckerkapillare rotationssymmetrisch zur Längsachse ausgebildet sein und vorzugsweise einen in Richtung auf die Stirnfläche der Steckerkapillare stetig ansteigenden Außendurchmesser aufweisen. Beispielsweise kann eine trompetenförmige oder konische Struktur eines Beaufschlagungsbereichs durch eine einfache Stauchung des vorderen Bereichs einer Kapillare hergestellt werden. Ein entsprechendes Werkzeug sollte dabei jedoch einen Dorn aufweisen, der während des Stauchprozesses in die Kanalöffnung der Kapillare eingreift, um deren Innendurchmesser auf dem ursprünglichen Wert zu halten.

[0021] Nach einer anderen Ausführungsform kann der Beaufschlagungsbereich der Steckerkapillare sich radial nach außen erstreckende Arme aufweisen.

[0022] Das Dichtelement weist vorzugsweise eine Bohrung zur Aufnahme der Steckerkapillare auf, die im montierten Zustand im Wesentlichen dem Außendurchmesser der Steckerkapillare entspricht. Vorzugsweise kann das Dichtelement so elastisch aus-

gebildet sein, dass es im montierten Zustand den Außenumfang der Steckerkapillare mit einer radial einwärts gerichteten Vorspannung umgreift.

[0023] Das Dichtelement kann zur Erleichterung des Aufbringens auf die Steckerkapillare als geschlitztes Ringelement ausgebildet sein, welches eine ausreichende Elastizität aufweist, um entweder von vorne auf die Steckerkapillare aufgeschoben oder seitlich auf die Steckerkapillare aufgesteckt werden zu können.

[0024] Der Außendurchmesser des Dichtelements ist vorzugsweise größer ausgebildet als der Außendurchmesser des Beaufschlagungsbereichs der Steckerkapillare. Hierdurch kann gewährleistet werden, dass auch eine dichtende Wirkung in einem Bereich radial außerhalb der Stirnfläche der Steckerkapillare erfolgt, beispielsweise durch das Anpressen des Dichtungselements an den Boden einer entsprechenden Aufnahmeöffnung in der Buchseneinheit in einem Bereich radial außerhalb der Stirnfläche der Steckerkapillare.

[0025] Das Dichtelement kann dabei so ausgebildet sein, dass es im drucklosen bzw. spannungslosen Zustand den Beaufschlagungsbereich der Steckerkapillare mit seinem vorderen Bereich formschlüssig umfasst. Die vordere Stirnfläche des Dichtelements sollte dabei jedoch in axialer Richtung nicht über die Stirnfläche der Steckerkapillare hinausragen, um ein Anpressen der Stirnfläche der Steckerkapillare an eine gegenüberliegende Stirnfläche auf Stoß sicherzustellen, und so Totvolumen zu vermeiden.

[0026] Zwischen der Stirnfläche des Steckergehäuses bzw. eines entsprechenden Teils des Steckergehäuses und dem Dichtelement kann in axialer Richtung auch ein Druckstück vorgesehen sein, welches eine axiale Bohrung aufweist, in der die Steckerkapillare aufgenommen ist. Die Bohrung weist dabei einen Innendurchmesser auf, der nur geringfügig größer ist, als der Außendurchmesser der Kapillare, zumindest in einem vorderen Bereich des Druckstücks. Hierdurch wird vermieden, dass bei einem hohen Druck, welcher durch das Druckstück auf das Dichtelement ausgeübt wird, Material des Dichtelements in den Ringspalt zwischen dem Außendurchmesser der Steckerkapillare und dem Innendurchmesser der axialen Bohrung des Druckstücks eintritt. Die Verwendung eines Druckstücks bietet den Vorteil, dass zwischen dem Dichtelement und dem Druckstück bei Verwendung einer Schraubverbindung zwischen dem Steckergehäuse und der Buchseneinheit keine Reibung auftritt und demzufolge eine Beschädigung oder Beeinträchtigung des Dichtelements während des Montagevorgangs vermieden wird. Zudem ermöglicht die Verwendung eines Druckstücks die Verwendung eines einheitlich ausgebildeten Steckergehäuses auch für unterschiedliche Kapillardurchmes-

ser, wobei in diesem Fall lediglich das einfacher herzustellende Druckstück an den Außendurchmesser der Kapillare angepasst werden muss.

[0027] Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0028] Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0029] In der Zeichnung zeigen:

[0030] [Fig. 1](#) eine Darstellung der Komponenten einer ersten Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Verbindungssystems im Längsschnitt,

[0031] [Fig. 2](#) eine Darstellung des Verbindungssystems nach [Fig. 1](#) im montierten Zustand,

[0032] [Fig. 3](#) eine Darstellung einer weiteren Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Verbindungssystems mit einer aus zwei Mantelschichten bestehenden Steckerkapillare im montierten Zustand,

[0033] [Fig. 4](#) eine perspektivische Darstellung einer geschlitzten Steckereinheit einer weiteren Ausführungsform eines Verbindungssystems, die zusammen mit einem Druckstück und einem Dichtelement auf einer Steckerkapillare zur Montage mit einer Buchseneinheit angeordnet sind, und

[0034] [Fig. 5](#) eine Ausführungsform eines Verbindungssystems, bei dem die Steckereinheit durch ein zweiteilig ausgebildetes Gehäuse ergänzt ist, in welchem ein Filter vorgesehen ist.

[0035] Das in [Fig. 1](#) im demontierten Zustand dargestellte Verbindungssystem **1** umfasst eine Buchseneinheit **5**, die hinsichtlich ihrer für die Erfindung nicht relevanten Außenkonturen nur schematisch dargestellt ist und beispielsweise an einer Komponente einer Anlage für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie angeordnet sein kann, beispielsweise an einer Trennsäule. Des Weiteren umfasst das Verbindungssystem **1** eine Steckereinheit **3**. Die Steckereinheit **3** umfasst ihrerseits eine Steckerkapillare **10**, die beispielsweise aus Edelstahl hergestellt sein kann, ein in Form einer Schraube realisiertes Steckergehäuse **20**, ein Druckstück **30**, welches ebenso wie das Steckergehäuse **20** aus Edelstahl oder einem anderen Metall bestehen kann, und ein Dichtelement **40**, das beispielsweise aus einem ausreichend elastischem und/oder plastisch deformierbaren Material bestehen kann, beispielsweise einem geeigneten Kunststoff.

[0036] Das schraubenförmige Steckergehäuse **20** weist einen verdickten, mit einer Rändelung **21** am

Außenumfang versehenen Kopfteil auf, an den sich ein mit einem Gewinde **22** versehener Gewindeteil anschließt. Das Steckergehäuse **20** weist eine im dargestellten Ausführungsbeispiel stufenartig verlaufende zentrale Bohrung auf, wobei der Innendurchmesser der Bohrung im vorderen Bereich des Gewindeteils nur geringfügig größer ist als der Außendurchmesser der in der zentralen Bohrung aufgenommenen Steckerkapillare **10**. Die Steckerkapillare **10** durchragt mit ihrem vorderen Ende die zentrale Bohrung des Steckergehäuses **20**, wobei in Richtung auf das Ende der Steckerkapillare **10** vor dem Steckergehäuse **20** das Druckstück **30** radial um die Steckerkapillare **10** angeordnet ist. In seinem rückwärtigen Bereich entspricht der Außendurchmesser des rotationssymmetrischen Druckstücks **30** dem Innendurchmesser der Aufnahmeöffnung **53** der Buchseneinheit **5** in ihrem rückwärtigen, der Steckereinheit **3** zugewandten Bereich. Der Außendurchmesser muss dabei etwas kleiner sein als der Innendurchmesser der Aufnahmeöffnung **53**, da sonst das Druckstück im Gewinde **52** klemmt. Dieser muss jedoch so groß wie möglich sein, damit das Druckstück am Steckergehäuse möglichst gut axial ausgerichtet wird und die Bohrung der Kapillare **10** und die Bohrung **57** möglichst gut fluchten, um die Strömung nicht zu stören. Der Außendurchmesser des vorderen Bereichs des Druckstücks **30** entspricht dem Innendurchmesser der Aufnahmeöffnung **53** in deren einwärts gerichteten, zylindrischen Endbereich **56**, der durch die Bodenwandung **51** abgeschlossen wird, in welcher koaxial die Buchsenkapillarenöffnung **55** der Buchsenkapillare **57** mündet. Dieser Außendurchmesser muss ebenfalls etwas kleiner sein als der Innendurchmesser des zylindrischen Endbereichs **56** der Aufnahmeöffnung **53**, damit die Montage und Demontage nicht behindert wird.

[0037] Vor dem Druckstück **30** ist in Richtung auf das Ende der Steckerkapillare **10** hin auf dieser das Dichtelement **40** angeordnet, welches ringförmig ausgebildet ist.

[0038] Das Ende der Steckerkapillare **10** weist einen sich stetig vergrößernden Außendurchmesser auf, wodurch ein Beaufschlagungsbereich **11** gebildet ist.

[0039] Der maximale Außendurchmesser des Beaufschlagungsbereichs **11** ist kleiner als der Innendurchmesser der Aufnahmeöffnung **53** in deren innerem, zylindrischen Endbereich **56**, der durch die Bodenwandung **51** begrenzt ist. Der Außendurchmesser des Dichtelements **40** entspricht im Wesentlichen dem Innendurchmesser dieses zylindrischen, inneren Bereichs der Aufnahmeöffnung **53**.

[0040] In seinem vorderen, dem Beaufschlagungsbereich **11** zugewandten Bereich ist der Innendurchmesser des Dichtelements **40** im Wesentlichen der

Kontur des Außendurchmessers des Beaufschlagungsbereichs **11** komplementär ausgebildet, so dass das Dichtelement **40** ohne großen Druck bzw. ohne große axial wirkende Kraft auf den Beaufschlagungsbereich **11** aufgeschoben werden kann. Die Kontur des Innendurchmessers im vorderen Bereich des Dichtelements **40** ist dabei jedoch vorzugsweise so ausgebildet, dass das drucklose Aufschieben auf den Beaufschlagungsbereich **11** nur bis in eine axiale Position erfolgen kann, in welcher die Stirnfläche des Dichtelements **40** noch um einen bestimmten Betrag gegenüber der Stirnfläche des Beaufschlagungsbereichs **11** bzw. der Steckerkapillare **10** zurückversetzt ist.

[0041] Zur Montage der Steckereinheit **3** werden zunächst das Steckergehäuse **20**, das Druckstück **30** und das Dichtelement **40** von vorne auf die Steckerkapillare **10** aufgeschoben, die in diesem Zustand noch keinen radial verdickten Beaufschlagungsbereich **11** aufweist. Anschließend kann dann mit einem geeigneten Werkzeug, beispielsweise durch Stauchen oder dergleichen, der Beaufschlagungsbereich **11** hergestellt werden.

[0042] Sofern dies möglich ist, kann selbstverständlich auch der Beaufschlagungsbereich **11** der Steckerkapillare **10** bereits hergestellt sein und in diesem Fall die übrigen Komponenten der Steckereinheit **3** vom jeweils anderen Ende der Steckerkapillare **10** auf diese aufgeschoben werden.

[0043] Das Dichtelement **40** kann auch als in axialer Richtung geschlitztes Ringelement ausgebildet sein, so dass das Dichtelement **40** dann von vorne, über den verdickten Beaufschlagungsbereich **11** hinweg auf die Steckerkapillare **10** aufgeschoben oder von der Seite her auf die Steckerkapillare **10** aufgesteckt werden kann. Hierzu muss das Material des Dichtelements **40** selbstverständlich eine ausreichende Elastizität aufweisen.

[0044] Nach dem Aufschieben der Komponenten **20**, **30** und **40** auf die Steckerkapillare **10** und dem Herstellen des Beaufschlagungsbereichs **11** kann dann die Steckereinheit **3** in die Buchseneinheit **5** eingesetzt werden.

[0045] Das Einsetzen erfolgt auf einfache Weise dadurch, dass das Steckergehäuse auf der Kapillare **10** ohne Kraft nach vorne in Richtung auf den Beaufschlagungsbereich **11** geschoben wird, bis dadurch das Druckstück **30** und das Dichtelement **40** in ihre drucklose, vordere Position bewegt sind. Anschließend bzw. gleichzeitig wird die Steckereinheit **3** in die Aufnahmeöffnung **53** der Buchseneinheit **5** eingeführt und das Gewinde **22** des Gewindeteils der Steckereinheit **20** in das Innengewinde **52** der Aufnahmeöffnung **53** eingeschraubt. Während des Einschraubens übt die vordere Stirnfläche des Stecker-

gehäuses **20** eine axiale Kraft über das Druckstück **30** auf das Dichtelement **40** aus, welches seinerseits die axiale Kraft über den Beaufschlagungsbereich **11** auf die Steckerkapillare **10** ausübt. Hierdurch wird die Steckerkapillare **10** mit ihrer Stirnfläche auf Stoß gegen die Bodenwandung **51** der Aufnahmeöffnung **53** gepresst, wobei mittels des Dichtelements **40** und den vorderen Bereich des Druckstücks **30** eine Zentrierung der Steckerkapillare **10** im inneren, zylindrischen Bereich der Aufnahmeöffnung **53** gewährleistet ist. Durch das weitere Eindrehen des Steckergehäuses **20** in das Buchsengehäuse **50** der Buchseneinheit **5** erhöht sich die über das Druckstück **30** auf das Dichtelement ausgeübte Axialkraft. Das Dichtelement überträgt während seiner elastischen und/oder plastischen Verformung entsprechende Druckkräfte auf den Beaufschlagungsbereich **11** und die Bodenwandung **51** im Buchsengehäuse **50** sowie auf die Zylinderwandung des zylindrischen, inneren Teils der Aufnahmeöffnung **53**. Hierdurch ergibt sich eine entsprechend gute Dichtwirkung, wobei durch lediglich geringe Kräfte für das Eindrehen des Steckergehäuses **20** in das Buchsengehäuse **50** sehr hohe Druckkräfte auf das Dichtelement ausgeübt werden können.

[0046] Aus der Darstellung in den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) wird ohne weiteres klar, dass sich für unterschiedliche Außendurchmesser von Steckerkapillaren **10** lediglich entsprechend ihres Innendurchmessers angepasst Druckstücke **30** bzw. Dichtelemente **40** verwendet werden müssen, wogegen das Steckergehäuse **20** gleich bleiben kann, vorausgesetzt, die zentrale Bohrung im vorderen Bereich des Gewindeteils **22** ist groß genug, um die betreffende Steckerkapillare **10** aufzunehmen.

[0047] Unterschiedliche Tiefen von Aufnahmeöffnungen **53**, die toleranzbedingt oder herstellerbedingt variieren können, lassen sich ebenfalls dadurch ausgleichen, dass das Gewindeteil des Steckergehäuses **22** in axialer Richtung eine ausreichende Länge aufweist.

[0048] Die in der Zeichnung dargestellte Konstruktion einer Steckereinheit **3** gewährleistet auch bei unterschiedlichen Tiefen der Aufnahmeöffnung **53** der Buchseneinheit **5**, dass die Stirnfläche der Steckerkapillare **10** immer mit einer definierten Kraft gegen die Bodenwandung **51** der Aufnahmeöffnung **53** positioniert wird.

[0049] Zur Demontage des Verbindungssystems **1** muss lediglich das Steckergehäuse **20** aus dem Buchsengehäuse **50** herausgeschraubt und die Steckerkapillare **10** zusammen mit dem Druckstück **30** und dem Dichtelement **40** aus der Aufnahmeöffnung **53** herausgezogen werden. Die Durchmesservergrößerung im Bereich des Beaufschlagungsbereichs **11** der Steckerkapillare **10** gewährleistet dabei sicher,

dass das Dichtelement **40** beim Herausziehen der Steckerkapillare **10** nicht in der Aufnahmeöffnung **53**, insbesondere dem inneren, zylindrischen Bereich verbleibt und anschließend mühsam entfernt werden muss. Soll die Steckereinheit **3** anschließend wieder montiert werden, ggf. in einer anderen (gleichartigen) Buchseneinheit **5**, so kann ggf. das Dichtelement **40** auch ausgetauscht werden.

[0050] Ist es nicht möglich, wie vorstehend beschrieben, ein neues Dichtelement über den Beaufschlagungsbereich **11** hinweg auf die Kapillare aufzuschieben (oder die Steckereinheit **3** vom anderen Ende der Steckerkapillare **10** her aufzuschieben), so kann ggf. das vorderste Ende der Steckerkapillare **10** mit dem Beaufschlagungsbereich **11** abgeschnitten und nach dem erneuten aufschieben der erforderlichen Komponenten der Steckereinheit **3**, insbesondere eines neuen Dichtelements **40**, erneut ein Beaufschlagungsbereich **11** hergestellt werden.

[0051] Als Material für das Dichtelement **40** kann beispielsweise PEEK oder ein Werkstoff mit geeigneten chemischen und physikalischen Eigenschaften verwendet werden.

[0052] [Fig. 3](#) zeigt eine Darstellung einer weiteren Steckereinheit **1** im montierten Zustand ähnlich [Fig. 2](#), wobei die Steckerkapillare **10** eine äußere Mantelschicht **12** aufweist, die aus einem leicht plastisch deformierbaren Material besteht und die eine innere Mantelschicht umgibt. Die äußere Mantelschicht kann beispielsweise aus Kunststoff bestehen, der thermisch verformbar ist, während die innere Mantelschicht aus einem Material besteht, welches zur Führung der betreffenden Flüssigkeit geeignet ist, beispielsweise aus Edelstahl, Glas, Fused Silica oder einem anderen Kunststoff. Diese Materialien eignen sich selbstverständlich auch als Material für eine Steckerkapillare **10**, die eine nur aus einem einzigen Material bestehende Wandung aufweist (vgl. z. B. die in [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) dargestellte Ausführungsform).

[0053] Bei der Ausführungsform nach [Fig. 3](#) kann die innere Mantelschicht auch über den trompetenartig deformierten vorderen Teil der äußeren Mantelschicht **12** hinausragen, wobei dieser vorkragende Teil im montierten Zustand der Steckereinheit **1** in den an den Beaufschlagungsbereich **11** des vorderen Bereichs **56** der Aufnahmeöffnung **53** angrenzenden Teil des im Buchsengehäuse ausgebildeten Kanals für die zu führende Flüssigkeit hineinreichen kann. Somit kann zur Herstellung des trompetenartig verdickten Teils der Steckerkapillare **10** ein vorderer Teilbereich der äußeren Mantelschicht **12** zurückgeschoben und dabei plastisch verformt werden. Allerdings besteht dabei der Nachteil, dass hierbei ein nicht durchströmtes Totvolumen zwischen der Stirnseite der inneren Mantelschicht und dem Beaufschlagungsbereich **11** entsteht, wenn nicht der Außen-

durchmesser der inneren Mantelschicht im Wesentlichen dem Innendurchmesser des Kanals im Buchsengehäuse **50** entspricht. Dies bedeutet jedoch das Einhalten entsprechend geringer Fertigungstoleranzen, was mit entsprechendem Aufwand verbunden ist. Es ist jedoch auf einfache Weise möglich, die Stirnfläche des verdickten vorderen Bereichs der äußeren Mantelschicht **12** bündig mit der Stirnseite der inneren Mantelschicht zu gestalten, indem der vorstehende Teil der inneren Mantelschicht nach dem Herstellen des Beaufschlagungsbereichs bündig abgetrennt wird.

[0054] [Fig. 4](#) zeigt eine Steckereinheit **5**, bei welcher das Steckergehäuse **20** einen radialen Schlitz **23** aufweist, der es ermöglicht, dass das Steckergehäuse **20** von der Seite her auf die Steckerkapillare **10** aufgeschoben, bzw. die Steckerkapillare **20** über den Schlitz **23** in die hierfür vorgesehene koaxiale Montageposition innerhalb des Steckergehäuses **20** eingesetzt wird. Dies erleichtert die Montage bzw. Demontage sowie den Austausch des Steckergehäuses **20**.

[0055] [Fig. 5](#) zeigt eine Ausführungsform eines Verbindungssystems **1**, bei dem die Steckereinheit **5** durch ein zweiteilig ausgebildetes Gehäuse **60**, **80** ergänzt ist, in welchem ein Filter (bzw. eine Fritte) **71** vorgesehen ist. Das erste, topfförmig ausgebildete Gehäuseteil **60** nimmt den scheibenförmigen Filter **71** auf, dessen radial äußerer Randbereich zwischen der Stirnfläche des zweiten Gehäuseteils **80** und dem Boden des ersten, topfförmigen Gehäuseteils **60** gehalten ist. Der äußere Randbereich übernimmt dabei gleichzeitig eine Dichtfunktion und kann hierzu aus einem geeigneten Material ausgebildet sein. Der radial innere Bereich des Filters **71** stellt den eigentlichen Filterbereich **70** dar und kann hierzu in an sich bekannter Weise ausgebildet sein. Das zweite Gehäuseteil **80** ist in seinem rückwärtigen Bereich so ausgebildet wie das Buchsengehäuse **50** und weist eine entsprechende Aufnahmeöffnung **53** auf.

[0056] Der vordere Bereich des ersten Gehäuseteils **60** greift in die rückwärtige Ausnehmung im Steckergehäuse **20** ein, wobei das Steckergehäuse **20** und das Gehäuseteil **60** vorzugsweise so ausgebildet sind, dass sie gegeneinander axial drehbar verbunden sind. Dies kann beispielsweise durch eine in axialer Richtung rastende Verbindung der Teile erfolgen. Die Steckerkapillare **10** ist in diesem Fall vorzugsweise fest und dicht mit dem Gehäuse **60**, **80**, insbesondere mit dem ersten Gehäuseteil **60**, verbunden, beispielsweise durch Verschweißen, wobei der Kanal der Steckerkapillare **10** über einen im Gehäuse **60**, **80** ausgebildeten Durchflussbereich, in welchem der Filter **71** angeordnet ist, fluidisch mit der Aufnahmeöffnung **53** im zweiten Gehäuseteil **80** verbunden ist. Die Steckerkapillare **10** muss dann hinsichtlich ihrer Länge entsprechend abgelängt sein. Durch die dreh-

bare Verbindung des Steckergehäuses **20** ist gewährleistet, dass sich bei einer Montage der gesamten Steckereinheit **5** (die in diesem Fall das Gehäuse **60**, **80** und die Fritte **71** mit umfasst) die Kapillare nicht mitgedreht werden muss, wenn das Steckergehäuse **20** in die Aufnahmeöffnung **53** des Buchsengehäuses eingeschraubt wird.

[0057] Durch die einfache, werkzeugfreie Montage der Steckereinheit **5** in der Buchseneinheit **3** kann der Filter schnell ausgetauscht oder gereinigt werden.

[0058] Die vorstehend nur in Verbindung mit einer konkreten Ausführungsform beschriebenen konstruktiven und funktionellen Merkmale können selbstverständlich auch miteinander zu weiteren möglichen Ausführungsformen kombiniert werden.

Patentansprüche

1. Steckereinheit für das Verbinden von Kapillaren, insbesondere für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie,
 (a) mit einer Steckerkapillare (**10**),
 (b) welche durch eine Bohrung eines Steckergehäuses (**20**) ragt,
 (c) wobei das Steckergehäuse (**20**) so ausgebildet ist, dass es mit einer Buchseneinheit (**5**) lösbar verbindbar ist, wobei das vordere Ende der Steckerkapillare (**10**) im verbundenen Zustand von Steckereinheit (**3**) und Buchseneinheit (**5**) in eine Kapillarenaufnahmeöffnung (**53**) der Buchseneinheit (**5**) ragt und mit seiner Stirnfläche im wesentlichen fluchtend einem vorderen Ende einer Buchsenkapillare oder einer Buchsenkapillarenöffnung (**55**) der Buchseneinheit (**5**) gegenüberliegt und deren Stirnfläche (**51**) stumpf beaufschlagt, und
 (d) wobei das Steckergehäuse (**20**) mit seiner dem Ende der Steckerkapillare (**10**) zugewandten Stirnfläche im montierten Zustand von Steckereinheit (**3**) und Buchseneinheit (**5**) mittelbar oder unmittelbar ein die Steckerkapillare (**10**) im Bereich des vorderen Endes der Steckerkapillare (**10**) umgebendes ringförmiges Dichtelement (**40**) derart beaufschlagt,
 (e) dass das vordere Ende der Steckerkapillare (**10**) durch eine elastische und/oder plastische Deformation des Dichtelements (**40**) gegen die Kapillarenaufnahmeöffnung (**53**) der Buchseneinheit (**5**) abgedichtet wird,
dadurch gekennzeichnet,
 (f) dass die Stirnfläche des ringförmigen Dichtelements (**40**) während der Montage und im montierten Zustand von Steckereinheit (**3**) und Buchseneinheit (**5**) einen in radialer Richtung über den Innendurchmesser des ringförmigen Dichtelements (**40**) hinausragenden Beaufschlagungsbereich (**11**) des vorderen Endes der Steckerkapillare (**10**) beaufschlagt, wobei die Steckerkapillare (**10**) während des Montagevorgangs erforderlichenfalls mit der Stirnfläche gegen die Stirnfläche (**51**) der Buchsenkapillare (**57**)

oder Buchsenkapillarenöffnung (**55**) bewegt und im montierten Zustand an diese angepresst wird.

2. Steckereinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Beaufschlagungsbereich (**11**) der Steckerkapillare (**10**) rotationssymmetrisch zur Längsachse ausgebildet ist und vorzugsweise einen sich in Richtung auf die Stirnfläche der Steckerkapillare (**10**) stetig oder sprunghaft ansteigenden Außendurchmesser aufweist.

3. Steckereinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Beaufschlagungsbereich der Steckerkapillare (**10**) sich radial nach außen erstreckende Arme umfasst.

4. Steckereinheit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Innendurchmesser des Dichtelements (**40**) im auf die Steckerkapillare (**10**) montierten Zustand im Wesentlichen dem Außendurchmesser der Steckerkapillare (**10**) entspricht.

5. Steckereinheit Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Dichtelement (**40**) so elastisch ausgebildet ist, dass es im auf den vorderen Bereich der Steckerkapillare (**10**) montierten Zustand die Steckerkapillare mit Vorspannung umgreift.

6. Steckereinheit Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Dichtelement (**40**) als geschlitztes Ringelement ausgebildet und auf die Steckerkapillare (**10**) aufschiebbar oder seitlich aufsteckbar ist.

7. Steckereinheit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Außendurchmesser des Dichtelements (**40**) größer ist als der Außendurchmesser des Beaufschlagungsbereichs (**11**) der Steckerkapillare (**10**).

8. Steckereinheit nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Dichtelement (**40**) so ausgebildet ist, dass es im drucklosen Zustand den Beaufschlagungsbereich (**11**) der Steckerkapillare (**10**) mit seinem vorderen Bereich formschlüssig aufnehmen kann.

9. Steckereinheit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Steckergehäuse (**20**) und dem Dichtelement (**40**) in axialer Richtung ein Druckstück (**30**) vorgesehen ist, welches eine axiale Bohrung aufweist, in welcher die Steckerkapillare (**10**) aufgenommen ist, wobei das Druckstück (**30**) die axiale Kraft des Steckergehäuses (**20**) mit seiner vorderen Stirnfläche auf das Dichtelement (**40**) überträgt.

10. Steckereinheit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das

Steckergehäuse (20) einen axialen Gewindebereich (22) aufweist, welcher zur Verbindung mit einem Gegengewinde (52) der Buchseneinheit (5) zusammenwirkt.

11. Steckereinheit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Steckerkapillare (10) eine äußere Mantelschicht (12) aufweist und dass der Beaufschlagungsbereich (11) des vorderen Endes der Steckerkapillare (10) aus der äußeren Mantelschicht (12) gebildet ist, welche vorzugsweise aus einem plastisch deformierbaren Material gebildet ist.

12. Verbindungssystem für das Verbinden von Kapillaren, insbesondere für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie,

(a) mit einer Buchseneinheit (5) und einer damit lösbar verbindbaren Steckereinheit (3),

(b) wobei das Steckergehäuse (20) so ausgebildet ist, dass das vordere Ende der Steckerkapillare (10) im verbundenen Zustand von Steckereinheit (3) und Buchseneinheit (5) in eine Kapillarenaufnahmeöffnung (53) der Buchseneinheit (5) ragt und mit seiner Stirnfläche im wesentlichen fluchtend einem vorderen Ende einer Buchsenkapillare oder einer Buchsenkapillarenöffnung (55) der Buchseneinheit (5) gegenüberliegt und deren Stirnfläche stumpf beaufschlagt, und

(c) wobei das Steckergehäuse (20) mit seiner dem Ende der Steckerkapillare (10) zugewandten Stirnfläche im montierten Zustand von Steckereinheit (3) und Buchseneinheit (5) mittelbar oder unmittelbar ein die Steckerkapillare (10) im Bereich des vorderen Endes der Steckerkapillare (10) umgebendes ringförmiges Dichtelement (40) derart beaufschlagt,

(d) dass das vordere Ende der Steckerkapillare (10) durch eine elastische und/oder plastische Deformation des Dichtelements (40) gegen die Kapillarenaufnahmeöffnung (53) der Buchseneinheit (5) abgedichtet wird,

dadurch gekennzeichnet, dass

(e) die Steckereinheit (3) eine Steckereinheit nach einem der vorhergehenden Ansprüche ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

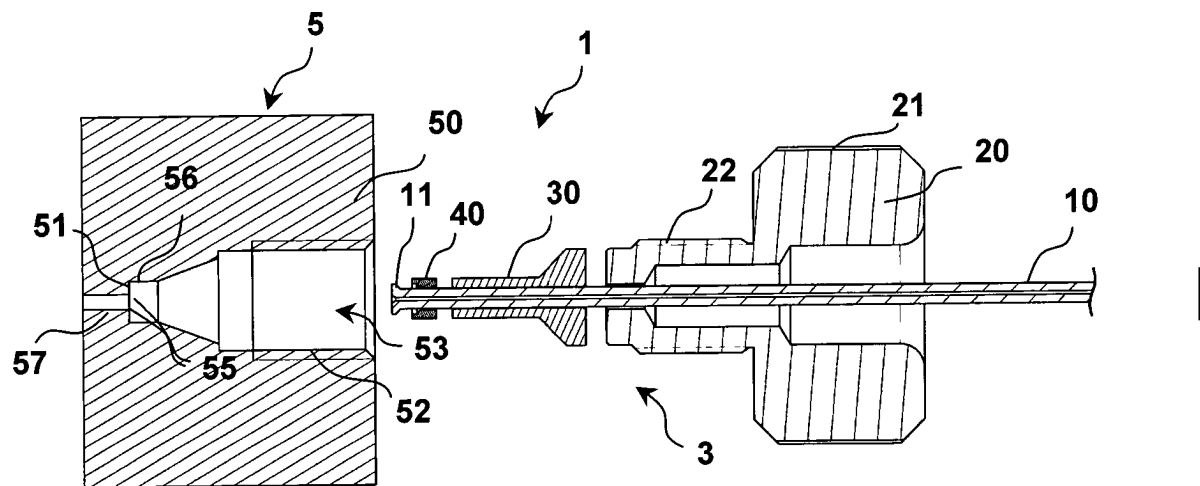


Fig. 1

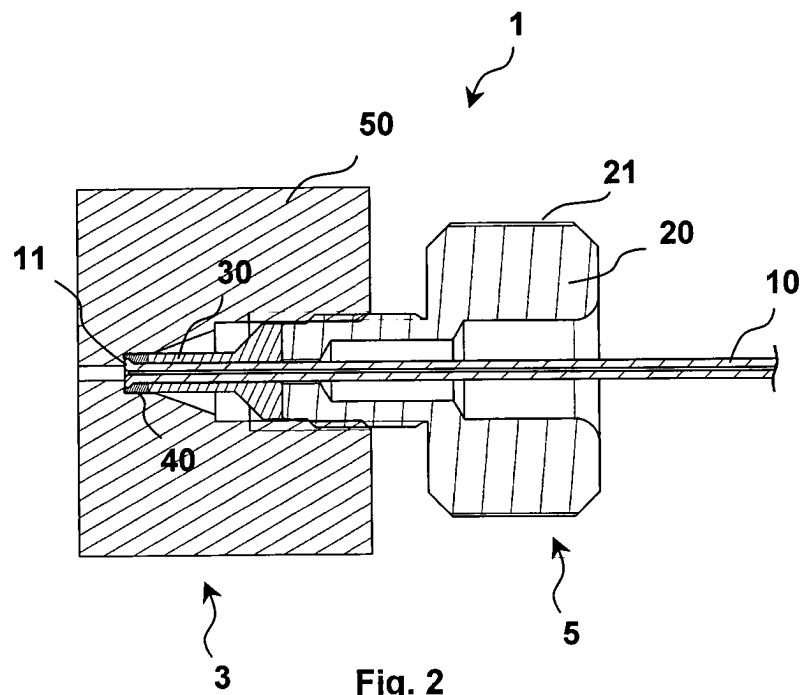
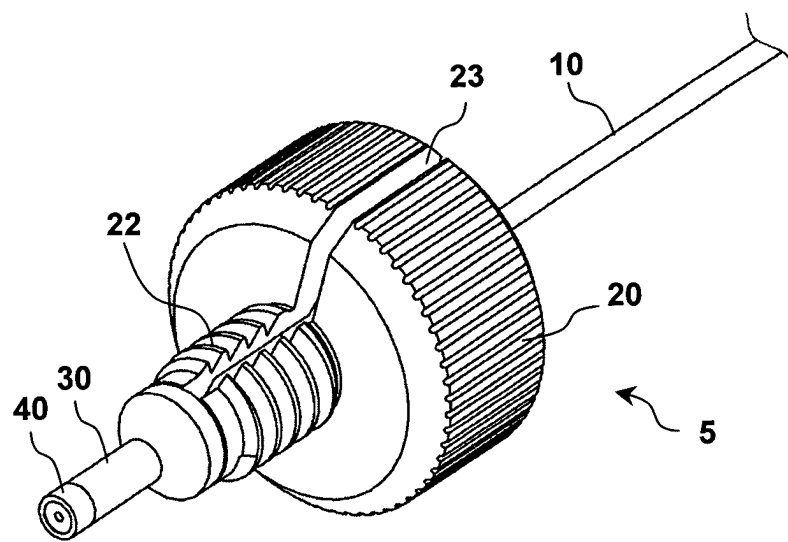
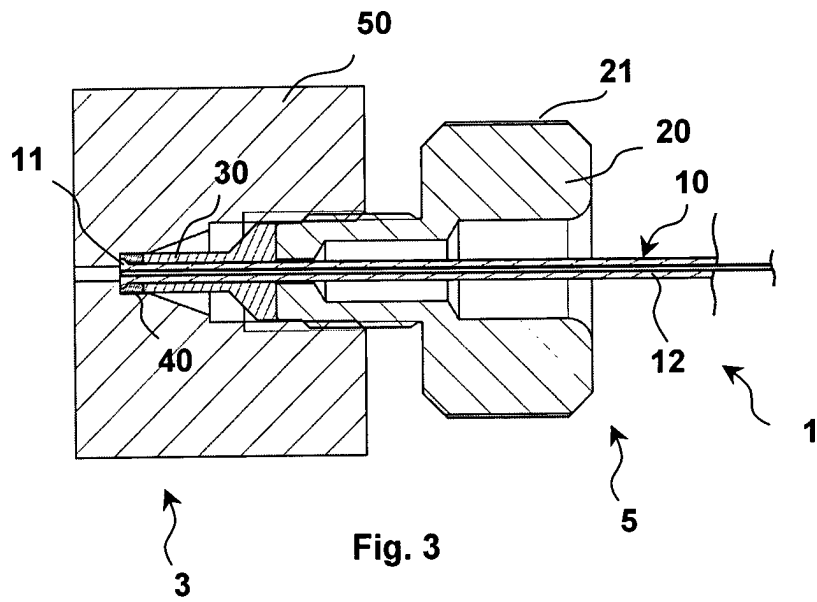
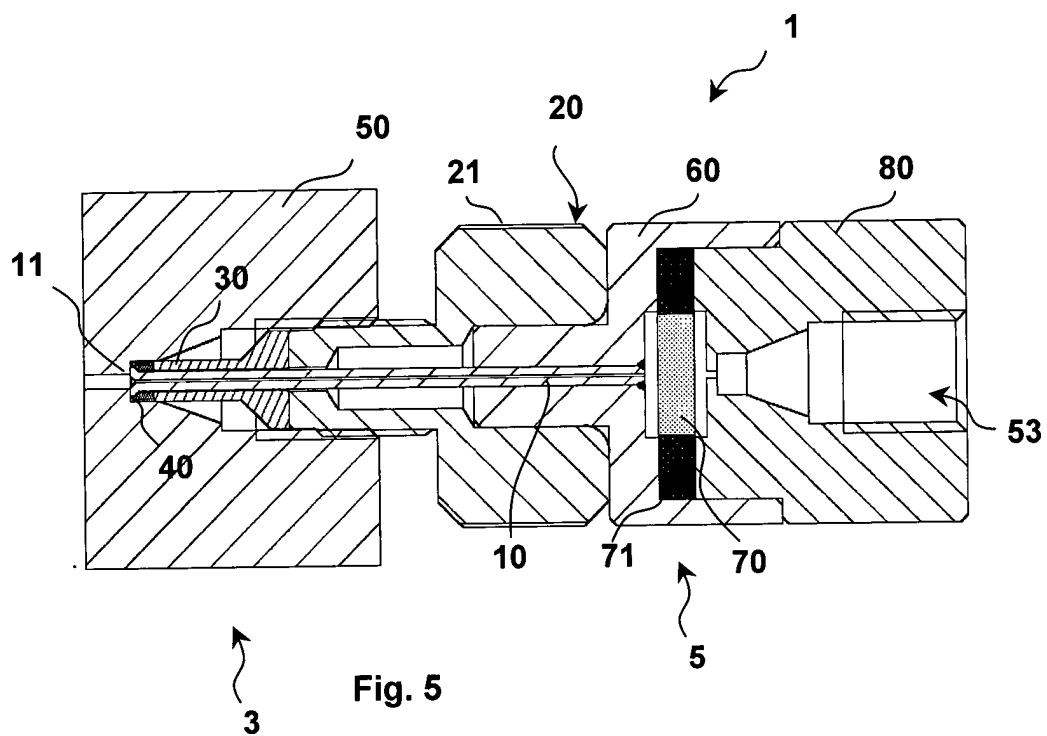


Fig. 2







(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 037 008 B3** 2010.04.08

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 037 008.8**

(22) Anmeldetag: **08.08.2008**

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **08.04.2010**

(51) Int Cl.⁸: **G01N 30/34 (2006.01)**
G01N 30/28 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Dionex Softron GmbH, 82110 Germering, DE

(74) Vertreter:
Patentanwälte Eder & Schieschke, 80796 München

(72) Erfinder:
Wiechers, Joachim, Dr., 82152 Planegg, DE

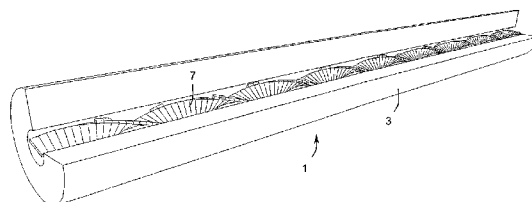
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 63 79 625 B1

**Derwent-Abstract: 1992-296219 der JP 04204373 A
vom 24.07.1992**

(54) Bezeichnung: **Mischvorrichtung für die Flüssigkeitschromatographie**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Mischvorrichtung für die Flüssigkeitschromatographie zur radialen Mischung von wenigstens zwei Flüssigkeiten, insbesondere zur Mischung von wenigstens zwei Eluenten in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, mit einer rohrförmigen Mischleitung (3), deren einem Ende ein Gemisch aus wenigstens zwei Flüssigkeiten zuführbar ist, welches zumindest in seinem axialen Verlauf radiale Inhomogenitäten aufweist, und mit einem in der Mischleitung (3) angeordneten wendelförmigen Strömungsleitelement (7). Erfindungsgemäß sind Abstandsmittel vorgesehen, die zwischen der radial äußeren, der Innenwandung der Mischleitung (3) zugewandten Stirnseite (9) der wendelförmigen Wandung des Strömungsleitelements (7) und der Innenwandung der rohrförmigen Mischleitung (3) einen vorbestimmten Abstand sicherstellen. Des Weiteren betrifft die Erfindung eine Mischeinrichtung mit einer derartigen radialen Mischvorrichtung, welcher eine longitudinale Mischvorrichtung nachgeschaltet ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Mischvorrichtung für die Flüssigkeitschromatographie zur radialen Mischung von wenigstens zwei Flüssigkeiten, insbesondere zur Mischung von wenigstens zwei Eluenten in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1. Des Weiteren betrifft die Erfindung eine Mischeinrichtung für die Flüssigkeitschromatographie unter Einsatz einer derartigen radialen Mischvorrichtung, welcher eine longitudinale Mischvorrichtung zur Mischung der wenigstens zwei Flüssigkeiten in axialer Richtung des Strömungsverlaufs nachgeschaltet ist.

[0002] In der Flüssigkeitschromatographie, insbesondere der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) besteht häufig die Forderung, wenigstens zwei verschiedene Eluenten entsprechend einer gewünschten Proportionierung möglichst homogen zu mischen. Dieses Mischungsverhältnis kann insbesondere auch zeitlich variieren. Üblicherweise werden beim Mischen von zwei Eluenten zwei separate Flüssigkeitsströme, die von jeweils einer Pumpe erzeugt werden, über zwei Rohrleitungen oder Kapillaren einem T-Stück zugeführt. Nach dem T-Stück soll nach Möglichkeit eine homogene Mischung der beiden Eluenten entsprechend dem vorgegebenen Mischverhältnis vorliegen.

[0003] Ein Flussfehler einer der beiden Pumpen hat dabei immer auch einen Fehler im Mischverhältnis zur Folge. Werden beispielsweise Kolbenpumpen verwendet, so tritt üblicherweise nach jedem Stroke der jeweiligen Pumpe ein Proportionierfehler auf, so dass entlang des axialen Verlaufs der Strömung der gemischten Eluenten eine Mischungswelligkeit auftritt. Neben dieser axialen Mischungswelligkeit besteht häufig zusätzlich das Problem, dass auch in radialer Richtung der Eluentenströmung keine gleichmäßige Durchmischung der beiden Flüssigkeiten gegeben ist. Dies gilt zumindest für den Teil der Eluentenmischung in der Nähe des Zusammenführens der beiden Eluentenströme am T-Stück.

[0004] Zur Erzeugung eines möglichst gleichmäßig gemischten Eluentenstroms ist es bekannt, sogenannte aktive Mischkammern zu verwenden. In einer aktiven Mischkammer dreht sich, meist magnetisch angetrieben, ein Rührelement, wodurch die Eluentenzusammensetzung innerhalb des Mischervolumens konstant gehalten wird. Der Effekt eines zeitlich kurzen Pumpenfehlers wird somit abhängig vom Mischervolumen um einen entsprechenden Faktor reduziert und am Ausgang des Mischers mit einem exponentiellen Abfall ausgepült.

[0005] Neben aktiven Mischkammern sind sogenannte statische longitudinale Mischer bekannt, wel-

che auf dem Prinzip basieren, den einströmenden Gesamtfluss in mehrere parallele Teilströme aufzuteilen, wobei die Teilströme verschieden lange Flusspfade durchlaufen und anschließend wieder zusammengeführt werden. Ein zeitlich und damit auch in axialer Strömungsrichtung bestehender Mischungsfehler, der auch in den einzelnen Teilströmen existent ist, erscheint beim Zusammenführen daher mit entsprechend geringerer Amplitude und entsprechend zeitlich verzögert.

[0006] Ändert sich das Mischungsverhältnis periodisch, wie insbesondere bei der Verwendung von Kolbenpumpen, und ist das Volumen des longitudinalen Mischers so groß, dass das Volumen einer ganzen Periode in den Mischer aufgenommen werden kann, so werden Mischungsfehler besonders effektiv ausgemittelt.

[0007] Ist der Fluss am Eingang eines longitudinalen Mischers in radialer Richtung noch ungemischt (inhomogen), so können diese radialen Inhomogenitäten die Wirksamkeit des longitudinalen Mischers beeinträchtigen.

[0008] Daher ist bekannt, einer longitudinalen Mischvorrichtung eine radiale Mischvorrichtung voranzuschalten_[JW1].

[0009] In der Praxis werden radiale passive Mischvorrichtungen verwendet, die aus einer rohrförmigen Mischerleitung bestehen, in welcher ein Strömungsleit- oder Verwirbelungselement eingesetzt ist. Zwar würde auch durch Diffusion entlang einer Leitung für das Flüssigkeitsgemisch eine radiale Mischung erreicht, jedoch ist dieser Effekt so schwach, und die radialen Abmessungen der Strömung des Flüssigkeitsgemischs sind so groß, dass eine radiale Mischung allein durch Diffusion eine zu lange Zeitspanne beziehungsweise eine zu große axiale Länge der Strömung des Flüssigkeitsgemischs beanspruchen würde. Die Verwendung eines oder mehrerer Strömungsleit- oder Verwirbelungselemente in der Leitung für das Flüssigkeitsgemisch führt dagegen zu einer deutlich schnelleren Homogenisierung des Flüssigkeitsgemischs. Die Strömung des Flüssigkeitsgemischs kann dabei turbulent oder laminar erzeugt werden. Als Strömungsleitelemente sind in der Praxis insbesondere sogenannte Wendelmischer im Einsatz. Eine derartige Mischvorrichtung ist beispielsweise aus der JP 2007 13 28 73 A bekannt. Bei diesem Mischer, der für das Mischen eines Eluenten mit einer Probe in der Flüssigkeitschromatographie entwickelt wurde, wird in einem rohrförmigen Teil ein spiralförmiges bzw. wendelförmiges Element verwendet. Die Wendel weist jedoch nur einige wenige Windungen auf, wobei der Durchmesser dieses spiralförmigen bzw. schraubenförmigen Elements im Wesentlichen dem Innendurchmesser der betreffenden Leitung entspricht. Der Effekt dieser Mischvorrichtung

besteht somit darin, dass die zu mischende Flüssigkeitsströmung in eine schraubenförmige Drehbewegung versetzt wird, wobei die Flüssigkeit in Folge der schraubenförmigen Drehbewegung nach dem Verlassen des Mischerelements beziehungsweise Strömungsleit- oder Verwirbelungselement gemischt wird. Die Effektivität eines derart aufgebauten Mischers ist jedoch teilweise ungenügend.

[0010] Des Weiteren sind statische radiale Mischvorrichtungen bekannt, bei denen eine schraubenförmig gewundene Rohrleitung vorgesehen ist, die von dem zu mischenden Flüssigkeitsgemisch durchströmt wird. Die Wirkungsweise einer derartigen radialen Mischvorrichtung besteht darin, dass insbesondere der schnelle Anteil der laminaren Strömung innerhalb der schraubenförmigen Rohrleitung, also das Zentrum (im Querschnitt der Strömung) eine Zentrifugalkraft erfährt. Diese Kraft treibt diesen Teil der Strömung aus dem Zentrum heraus in Richtung der Rohrinnenwandung auf der Außenseite der schraubenförmigen Rohrleitung. Von den langsamer fließenden Randschichten, insbesondere den Anteilen nahe der Rohrrinnenwandung auf der Innenseite des schraubenförmigen Verlaufs der Rohrleitung muss dann ein Fluss in das Zentrum nachströmen, wodurch eine radiale Durchmischung entsteht.

[0011] Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine radiale Mischvorrichtung zu schaffen, welche eine verbesserte Mischwirkung aufweist und welche gleichzeitig einen konstruktiven einfachen Aufbau aufweist. Des Weiteren liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Mischeinrichtung bestehend aus einer derartigen radialen Mischvorrichtung und einer nachgeschalteten longitudinalen Mischvorrichtung zu schaffen.

[0012] Die Erfindung löst diese Aufgabe mit den Merkmalen der Patentansprüche 1 bzw. 9.

[0013] Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, dass die Effektivität einer radialen Mischvorrichtung mit einem wendelförmig ausgebildeten Strömungsleitelement dadurch verbessert werden kann, dass das Strömungsleitelement mit seinem Außenumfang nicht an der Innenwandung der rohrförmigen Mischleitung anliegt. Hierzu sind Abstandsmittel vorgesehen, die zwischen der radial äußeren, der Innenwandung der Mischleitung (3) zugewandten Stirnseite (9) der wendelförmigen Wandung des Strömungsleitelements (7) und der Innenwandung der rohrförmigen Mischleitung (3) einen vorbestimmten Abstand sicherstellen.

[0014] Hierdurch wird erreicht, dass das zu mischende Flüssigkeitsgemisch beim Durchlaufen der rohrförmigen Mischleitung nicht nur in eine schraubenförmige Drehung und nach dem Verlassen des

Stömungsleitelements gemischt wird, sondern dass bereits während des Durchlaufens des Bereichs, in welchem das Strömungsleitelement angeordnet ist, ein effektives, radiales Durchmischen erfolgt.

[0015] Die Abstandsmittel können durch vorzugsweise periodische Änderungen des Radius der wendelförmigen Wandung bezogen auf die Längsachse des Strömungsleitelements (gemeint ist hier also der Abstand eines Punkts auf der Längsaußenseite der wendelförmigen Wandung des Strömungsleitelements von dessen Längsachse) gebildet sind, wobei die Punkte oder kurzen Teilbereiche der wendelförmigen Wandung, welche den maximalen Radius aufweisen, mit der Innenwandung der Mischleitung zur Positionierung des Strömungsleitelements im Innenraum der Mischleitung zusammenwirken. Ein derart beschaffenes Strömungsleitelement, welches gleichzeitig die Abstandsmittel realisiert, ist einfach und kostengünstig herzustellen.

[0016] Nach einer Ausgestaltung der Erfindung können die Änderungen des Radius der wendelförmigen Wandung des Strömungsleitelements Abstandselemente definieren, deren Radius im Wesentlichen dem Innendurchmesser der Mischleitung entspricht, wobei die übrigen Bereiche der Wandung des wendelförmigen Strömungsleitelements einen konstanten kleineren Radius aufweisen. Die Änderung des Radius der wendelförmigen Wandung des Strömungsleitelements kann jedoch grundsätzlich beliebig gestaltet sein. Es ist lediglich zu berücksichtigen, dass zwischen den beiden Teilräumen, die durch die Wandung im Innenraum der Mischleitung definiert werden, ausreichend große Überströmöffnungen geschaffen werden, die eine ausreichende radiale Mischung gewährleisten.

[0017] Der vorbestimmte Abstand zwischen der Innenwandung der Mischleitung und den Längsaußenseiten des Strömungsleitelements liegt dabei vorzugsweise in einem Bereich von 5% bis 20% des Innendurchmessers der rohrförmigen Mischleitung. Mit anderen Worten, der Außendurchmesser des wendelförmigen Strömungsleitelements beträgt 60% bis 90% des Innendurchmessers der Mischleitung.

[0018] Nach der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Innendurchmesser der rohrförmigen Mischleitung 0,2 mm bis 1,0 mm, wobei sich ein Bereich von 0,4 mm bis 0,6 mm als besonders geeignet erweist.

[0019] Da das radiale Mischen bereits in effektiver Weise während des Durchströmens des Strömungsleitelements erfolgt, ist erfindungsgemäß vorzugsweise eine Mindestanzahl von Windungen des Strömungsleitelements vorgesehen. Die vom Innendurchmesser der Mischleitung abhängige Mindestanzahl von Windungen beträgt sechs bei einem Durch-

messer von 0,2 mm, 10 bei einem Innendurchmesser von 0,3 mm, 20 bei einem Innendurchmesser von 0,5 mm und 30 bei einem Innendurchmesser von 1 mm. Die erforderliche Mindestanzahl von Windungen für dazwischenliegende Werte für den Innendurchmesser kann durch lineare Interpolation zwischen den vorgenannten Punkten ermittelt werden.

[0020] Nach einer Ausgestaltung der Erfindung kann das Strömungsleitelement aus einem planaren, dünnen, streifenförmigen Element, vorzugsweise einem metallischen Blech, hergestellt sein. Das streifenförmige Element kann an seinen Seitenkanten Vorsprünge aufweisen, welche die Abstandselemente bilden, wobei der Abstand der Außenkanten der Abstandselemente an den gegenüberliegenden Seiten des streifenförmigen Elements senkrecht zur Längsachse des streifenförmigen Elements im Wesentlichen dem Innendurchmesser der Mischleitung entspricht. Ein derartiges streifenförmiges Element kann zur Bildung einer Wendel um seine Längsachse verdreht werden. Das Material des streifenförmigen Elements muss hierzu so gewählt werden, dass eine ausreichende plastische Deformierbarkeit bei der Verdrehung um die Längsachse gewährleistet ist.

[0021] Das streifenförmige Element weist hierzu vorzugsweise eine Dicke im Bereich von 0,02 mm bis 0,06 mm auf, vorzugsweise im Bereich von 0,03 mm bis 0,05 mm.

[0022] Eine derartige passive radiale Mischvorrichtung eignet sich insbesondere auch zur Realisierung einer Mischeinrichtung für die Flüssigkeitschromatographie, welche gleichzeitig auch ein longitudinales Mischen des Flüssigkeitsstroms gewährleistet. Hierzu ist die erfindungsgemäße radiale Mischvorrichtung einer longitudinalen Mischvorrichtung vorgeschaltet.

[0023] In überraschender Weise eignet sich eine so aufgebaute Mischeinrichtung auch für das Mischen eines Flüssigkeitsstroms aus wenigstens zwei zu mischenden Flüssigkeiten, welcher durch abwechselndes axiales Zuführen der wenigstens zwei zu mischenden Flüssigkeiten erzeugt wird. Dies ermöglicht insbesondere das Verwenden einer einzigen Pumpe, wobei einer Rohrleitung zeitlich alternierend entweder die eine oder die andere der beiden zu mischenden Flüssigkeiten zugeführt wird.

[0024] Die Eignung einer Mischeinrichtung mit einer einer longitudinalen Mischeinrichtung vorgeschalteten radialen Mischeinrichtung für einen auf diese Weise erzeugten Flüssigkeitsstrom, der aus wenigstens zwei zu mischenden Flüssigkeiten besteht, kann dadurch erklärt werden, dass sich die axiale scharfe Trennung der beiden Flüssigkeiten beim Durchströmen einer Rohrleitung nicht erhalten bleibt, sondern entsprechend dem paraboloiden Geschwindig-

keitsprofil axial ausgedehnt wird. Das hat eine radiale Struktur aus konzentrischen Ringen zur Folge. Diese radialen Inhomogenitäten werden durch die radiale Mischvorrichtung weitestgehend eliminiert, so dass der nachgeschaltete longitudinale Mischer seine longitudinale Mischfähigkeit optimal entfalten kann.

[0025] Das Volumen der longitudinalen Mischvorrichtung wird dabei vorzugsweise deutlich größer gewählt als das Volumen der radialen Mischvorrichtung, vorzugsweise mindestens um den Faktor 5, höchst vorzugsweise um mindestens den Faktor 7.

[0026] Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0027] Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0028] In der Zeichnung zeigen

[0029] Fig. 1 eine perspektivische, teilweise aufgebrochene, schematische Darstellung einer radialen Mischvorrichtung nach der Erfindung;

[0030] Fig. 2 eine perspektivische Ansicht des Strömungsleitelements in Fig. 1; und

[0031] Fig. 3 einen schematischen Querschnitt durch die radiale Mischvorrichtung in Fig. 1 mit durch diverse Pfeile angedeutetem Strömungsverlauf.

[0032] Die in Fig. 1 dargestellte radiale Mischvorrichtung **1** umfasst eine rohrförmige Mischleitung **3**, die, wie in Fig. 1 dargestellt, gerade ausgebildet sein kann. Selbstverständlich kann die Mischleitung **3** jedoch auch gekrümmt vorliegen.

[0033] Im Innenraum **5** der Mischleitung **3** ist ein Strömungsleitelement **7** angeordnet, welches eine wendelförmige Struktur aufweist. Im dargestellten Ausführungsbeispiel weist das wendelförmige Strömungsleitelement **7** vier volle 360° Windungen auf.

[0034] Das in Fig. 2 separat perspektivisch dargestellte wendelförmige Strömungsleitelement **7** ist aus einem planaren, dünnen streifenförmigen Element hergestellt, welches um seine Längsachse um einen entsprechenden Drehwinkel verdreht wurde, der im dargestellten Ausführungsbeispiel $4 \times 360^\circ = 1440^\circ$ beträgt. Der planare Streifen weist an seinen Längsaußenseiten **9** Abstandselemente **11** auf. Die Abstandselemente **11** können, wie in Fig. 2 dargestellt, an jeweils einander gegenüberliegenden Positionen der Längsaußenseiten **9** vorgesehen sein. Selbstverständlich können die Abstandselemente **11** jedoch auch versetzt an den jeweiligen Längsaußenseiten **9** vorgesehen sein. Der durch die Abstandselemente **11** festgelegte maximale Durchmesser des wendel-

förmigen Strömungsleitelements **7** entspricht im Wesentlichen dem Innendurchmesser der rohrförmigen Mischleitung **3**, so dass das fertig hergestellte Strömungsleitelement **7** nachträglich in den Innenraum **5** der Mischleitung **3** eingebracht werden kann, beispielsweise durch Einschieben oder Einziehen.

[0035] Der Innendurchmesser der Mischleitung **3** liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 mm bis 1 mm, wobei in der Praxis meist ein Durchmesser von 0,3 mm bis 0,6 mm gewählt werden wird. Dies gilt zumindest für den Bereich der HPLC.

[0036] Das Strömungsleitelement **7** wird vorzugsweise aus einem Material hergestellt, welches beim Herstellen der wendelförmigen Struktur eine ausreichende plastische Deformierung erlaubt. Als Material eignet sich insbesondere ein dünnes Metallblech. Die Dicke eines derartigen Metallblechs kann im Bereich von 0,02 mm bis 0,06 mm liegen, wobei sich ein Bereich von 0,03 mm bis 0,05 mm als vorteilhaft erwiesen hat.

[0037] Die Wirkungsweise einer derart beschaffenen radialen Mischvorrichtung wird schematisch anhand **Fig. 3** erläutert: Durch die gewendelte Struktur des Strömungsleitelements **7** ergibt sich für eine, einem Ende der Mischvorrichtung **1** zugeführte, zu mischenden Flüssigkeit, die aus wenigstens zwei Komponenten besteht, in den beiden Teilräumen **5a** beziehungsweise **5b** des Innenraums **5** eine radiale Durchmischung, die durch die Pfeile Ia, IIa beziehungsweise Ib und IIb angedeutet ist. In jeder der beiden Hälften **5a** beziehungsweise **5b** des Innenraums **5**, die durch die Wand des Strömungsleitelements **7** abgeteilt werden, ergibt sich für die jeweilige Teilströmung in axialer Richtung eine schraubenförmige Bahn. Die große Länge der Wendel führt in den meisten Fällen (jedoch abhängig von der Geometrie der Anordnung) zur Ausbildung eines laminaren Strömungsprofils. Dies bewirkt, dass insbesondere die schnellen Teile der laminaren Strömung, also die Anteile der Strömung in den Zentren der beiden im Querschnitt halbmondförmigen Hälften **5a**, **5b** des Innenraums **5** der Mischleitung Zentrifugalkräfte erfahren (angedeutet durch die Pfeile IIa, IIb). Diese Kräfte treiben die Strömung aus den Zentren der im Querschnitt halbmondförmigen Hälften **5a**, **5b** heraus in Richtung auf die Innenwandung der rohrförmigen Mischleitung **3**. Von den langsamer fließenden Randschichten der Strömung in den Hälften **5a**, **5b** des Innenraums **5** muss dann Fluid in Richtung auf das Zentrum der Hälften **5a**, **5b** nachströmen (Pfeile Ia, Ib).

[0038] Dadurch, dass mittels der Abstandselemente **11** ein Spalt zwischen der Innenwandung der Mischleitung **3** und den Längsaußenseiten **9** des Strömungsleitelements **7** verbleibt, erfolgt über die gesamte axiale Ausdehnung des Strömungsleitelements

7 (abgesehen von den Bereichen in denen die Abstandselemente **11** abdichten) ein Austausch des Fluids zwischen beiden im Querschnitt halbmondförmigen Hälften **5a**, **5b** des Innenraums **5** (Pfeile IIIa, II- Ib). Hierdurch ergibt sich eine hervorragende Mischwirkung auch zwischen den halbmondförmigen Volumina **5a** und **5b**.

[0039] In der Praxis kann das Strömungsleitelement **7**, wie bereits vorstehend erläutert, aus einem Metall bestehen. Durch Ätzen können die Abstandselemente **11** an den Außenseiten **9** der zunächst planaren Streifen hergestellt werden. Anstelle von vorsprungartigen Abstandselementen **11**, kann der planare Streifen auch mit beliebig, beispielsweise wellenförmig verlaufender Breite hergestellt werden. Es muss lediglich der maximale Radius der wendelförmigen Wandung nach dem Verdrehen des planaren Streifen im Wesentlichen dem Innendurchmesser der Mischleitung **3** entsprechen.

[0040] Nach diesem Prinzip wurde in der Praxis eine radiale Mischvorrichtung hergestellt, deren Mischleitung einen Innendurchmesser von 0,5 mm aufwies. Das Strömungsleitelement wurde mit einer Länge von 240 mm bei 150 Windungen realisiert.

[0041] Der Abstand zwischen den Längsaußenseiten **9** des Strömungsleitelements **7** und der Innenwandung der Mischleitung **3**, also die Höhe der Abstandselemente **11** betrug ca. 15% des Innendurchmessers der Mischleitung **3**, d. h. der Durchmesser des wendelförmigen Strömungsleitelements in Bereichen zwischen den Abstandselementen **11** betrug 70% des Innendurchmessers der Mischleitung **3**. Mit einer derartigen radialen Mischvorrichtung wurde hervorragendes Mischergebnis erreicht.

[0042] Die Abstandsmittel können jedoch auch oder zusätzlich durch eine entsprechende Geometrie des Innenraums der Mischleitung erzeugt werden. Beispielsweise kann ein wendelförmiges Strömungsleitelement mit konstantem Durchmesser verwendet werden, der in der gewünschten Weise kleiner ist als der Innendurchmesser der Mischleitung. Die Mischleitung mit zunächst konstantem Querschnitt kann nach dem Einsetzen des Strömungsleitelements dann an einigen Stellen leicht deformiert werden, so dass in den deformierten Bereichen eine im Wesentlichen koaxiale Fixierung des Strömungsleitelements erfolgt.

[0043] Um einen Flüssigkeitsstrom aus wenigstens zwei Elementen in der Praxis möglichst vollständig zu mischen wird es in der Regel erforderlich sein, sowohl ein radiales Mischen als auch ein longitudinales Mischen vorzunehmen. Eine derartige vollständige Mischeinrichtung (nicht dargestellt) kann eine radiale Mischvorrichtung **1** nach den **Fig. 1** bis **Fig. 3** aufweisen, welcher eine longitudinale Mischeinrichtung be-

kannter Art nachgeschaltet ist.

[0044] Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass sich eine derartige Mischeinrichtung auch für das Mischen von Flüssigkeitsströmungen aus wenigstens zwei Komponenten eignet, welche dadurch erzeugt wird, das alternierend jeweils eine der wenigstens zwei Flüssigkeiten zugeführt wird. Dies führt zunächst zu einer Flüssigkeitsströmung, die in axialer Richtung abwechselnd ausschließlich eine der wenigstens zwei Komponenten führt. An den axialen Stoßstellen ergeben sich jedoch durch den Einfluss der Strömung in einer Rohrleitung relativ schnell radiale Inhomogenitäten bezüglich des Mischverhältnisses. Durch das Vorsehen einer radialen Mischvorrichtung nach der Erfindung werden diese radialen Inhomogenitäten weitestgehend egalisiert. Die anschließende longitudinale Mischvorrichtung kann in effektiver Weise eine vollständige Durchmischung erreichen.

Patentansprüche

1. Mischvorrichtung für die Flüssigkeitschromatographie zur radialen Mischung von wenigstens zwei Flüssigkeiten, insbesondere zur Mischung von wenigstens zwei Eluenten in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie,

(a) mit einer rohrförmigen Mischleitung (3), deren einem Ende ein Gemisch aus wenigstens zwei Flüssigkeiten zuführbar ist, welches radiale_[JW2] Inhomogenitäten aufweist, und

(b) mit einem in der Mischleitung (3) angeordneten wendelförmiges Strömungsleitelement (7),

dadurch gekennzeichnet,

(c) dass Abstandsmittel vorgesehen sind, die zwischen der radial äußeren, der Innenwandung der Mischleitung (3) zugewandten Stirnseite (9) der wendelförmigen Wandung des Strömungsleitelements (7) und der Innenwandung der rohrförmigen Mischleitung (3) einen vorbestimmten Abstand sicherstellen.

2. Mischvorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abstandsmittel durch vorzugsweise periodische Änderungen des Radius der wendelförmigen Wandung bezogen auf die Längsachse des Strömungsleitelements (7) gebildet sind, wobei die Punkte oder kurzen Teilbereiche der wendelförmigen Wandung, welche den maximalen Radius aufweisen, mit der Innenwandung der Mischleitung (3) zur Positionierung des Strömungsleitelements (7) im Innenraum (5) der Mischleitung (3) zusammenwirken.

3. Mischvorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Änderungen des Radius der wendelförmigen Wandung des Strömungsleitelements Abstandselemente (11) definieren, deren Radius im Wesentlichen dem Innendurchmesser der Mischleitung (3) entspricht, wobei die übrigen Berei-

che der Wandung des wendelförmigen Strömungsleitelement (7) einen konstanten kleineren Radius aufweisen.

4. Mischvorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der vorbestimmte Abstand in einem Bereich von 5 bis 20% des Innendurchmessers der Mischleitung aufweist.

5. Mischvorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischleitung (3) einen Innendurchmesser von 0,2 mm bis 1,0 mm vorzugsweise von 0,4 mm bis 0,6 mm aufweist.

6. Mischvorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das wendelförmige Strömungsleitelement (7) bei einem Innendurchmesser von 0,2 mm mindestens 6 Windungen, bei einem Innendurchmesser von 0,3 mm mindestens 10 Windungen, bei einem Innendurchmesser von 0,5 mm mindestens 20 Windungen und bei einem Innendurchmesser von 1 mm mindestens 30 Windungen aufweist und dass die Mindestanzahl von Windungen für dazwischen liegende Werte für den Innendurchmesser dem durch lineare Interpolation ermittelten Wert entspricht.

7. Mischvorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Strömungsleitelement (7) aus einem planaren, dünnen streifenförmigen Element, vorzugsweise einem metallischen Blech, hergestellt ist, welches an seinen Seitenkanten Vorsprünge aufweist, welche die Abstandselemente (11) bilden, wobei der Abstand der Außenkanten der Abstandselemente (11) an den gegenüberliegenden Seiten des streifenförmigen Elements senkrecht zur Längsachse des streifenförmigen Elements im Wesentlichen dem Innendurchmesser der Mischleitung (3) entspricht und wobei das streifenförmige Element zur Bildung der Wendel um seine Längsachse verdreht wird.

8. Mischvorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das streifenförmige Element eine Dicke im Bereich von 0,02 mm bis 0,06 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,03 mm bis 0,05 mm aufweist.

9. Mischeinrichtung für die Flüssigkeitschromatographie zur Mischung von wenigstens zwei Flüssigkeiten, insbesondere zur Mischung von wenigstens zwei Eluenten in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie,

(a) mit einer radialen Mischvorrichtung (1) und

(b) mit einer der radialen Mischvorrichtung nachgeschalteten longitudinalen Mischvorrichtung zur Mischung der wenigstens zwei Flüssigkeiten in axialer Richtung des Strömungsverlaufs,

dadurch gekennzeichnet,
(c) dass die radiale Mischvorrichtung (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche ausgebildet ist.

10. Mischeinrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der radialen Mischvorrichtung_[JW3] (1) ein zu mischender Flüssigkeitsstrom zugeführt ist, welcher durch abwechselndes Zuführen der wenigstens zwei zu mischenden Flüssigkeiten zu dem Flüssigkeitsstrom erzeugt wird.

11. Mischeinrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen der longitudinalen Mischvorrichtung größer ist als das Volumen der radialen Mischvorrichtung, vorzugsweise mindestens um den Faktor 5, höchst vorzugsweise um mindestens den Faktor 7.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

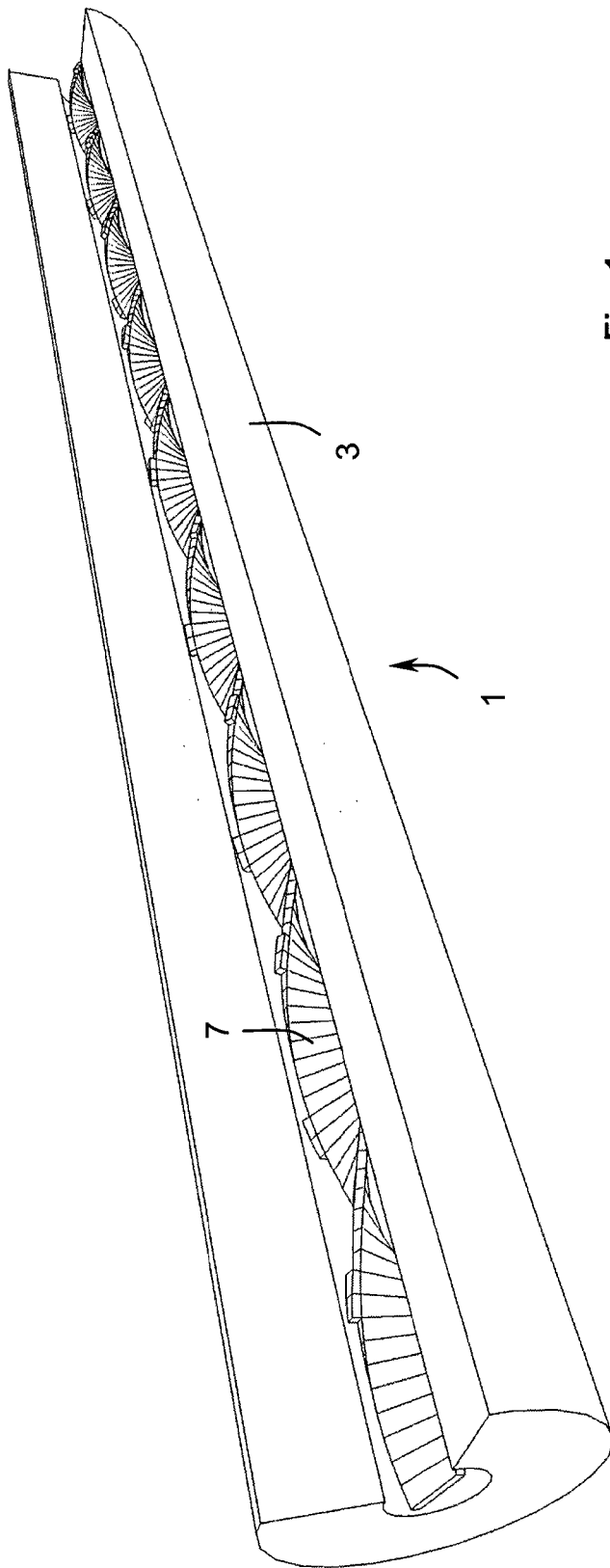
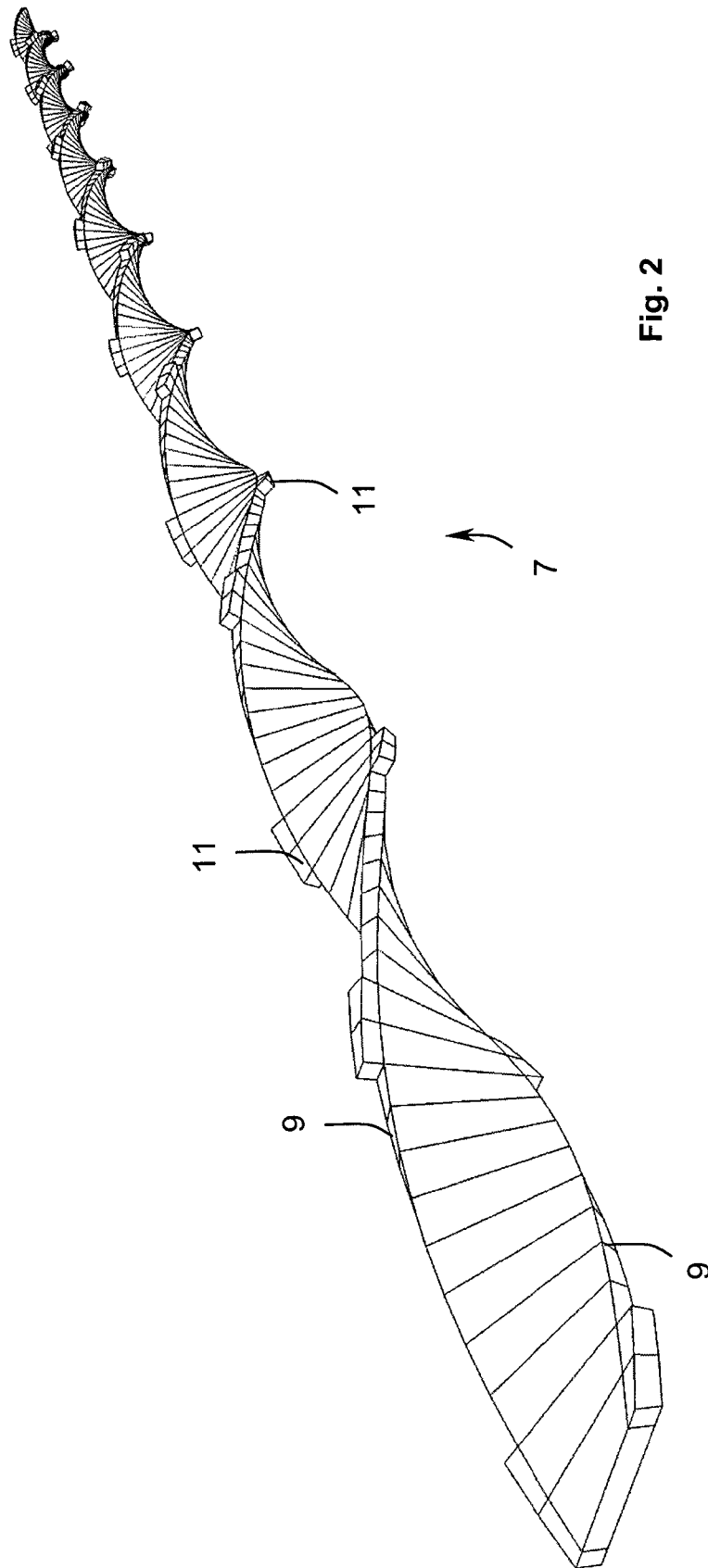


Fig. 1



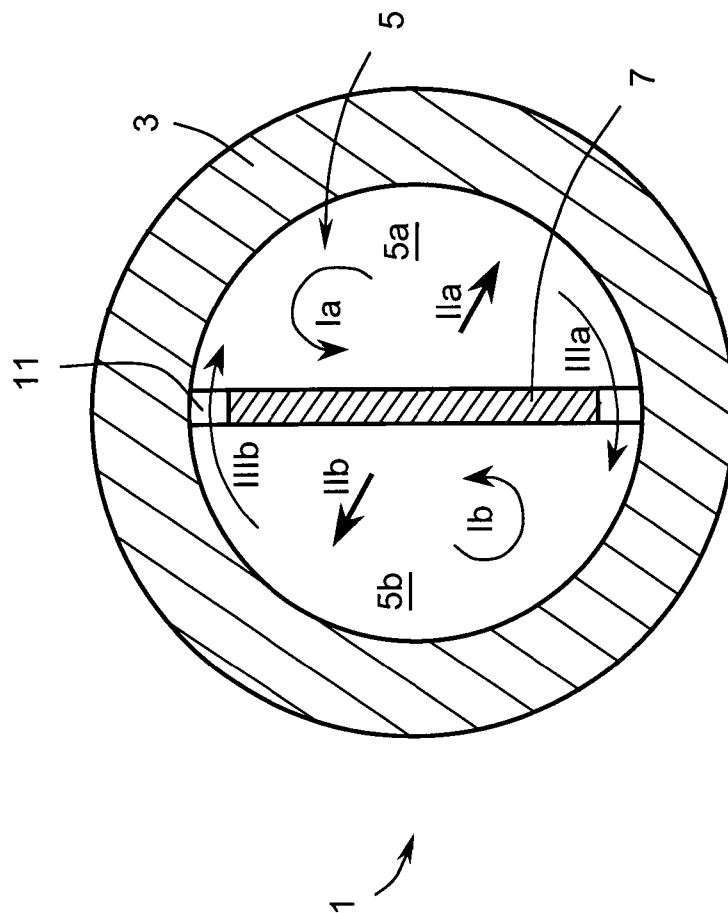


Fig. 3



(10) **DE 10 2012 105 323 A1** 2013.12.19

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 105 323.5**

(22) Anmeldetag: **19.06.2012**

(43) Offenlegungstag: **19.12.2013**

(51) Int Cl.: **G01N 30/32 (2012.01)**

(71) Anmelder:

Dionex Softron GmbH, 82110, Germering, DE

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Eder & Schieschke, 80796,
München, DE**

(72) Erfinder:

**Ruegenberg, Gervin, 80689, München, DE;
Tuchan, Werner, 80339, München, DE; Schloderer,
Richard, Dr., 82152, Krailling, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	30 35 770	A1
US	2011 / 0 259 451	A1
US	5 393 420	A
WO	2010/ 124 741	A1

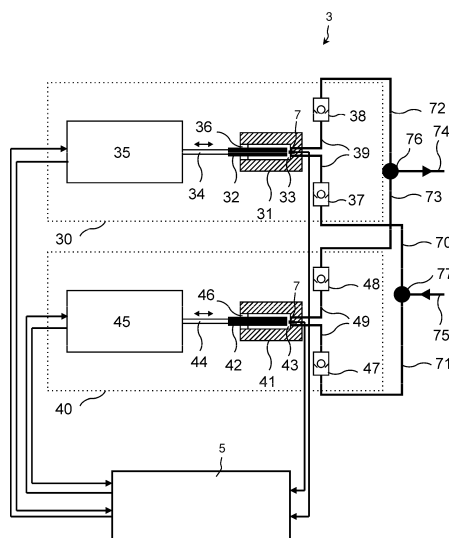
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Steuervorrichtung zur Steuerung einer Kolbenpumpeneinheit für die Flüssigkeitschromatographie, insbesondere die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Steuervorrichtung zur Steuerung einer Kolbenpumpeneinheit für die Flüssigkeitschromatographie, insbesondere die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, wobei die Kolbenpumpeneinheit wenigstens zwei phasenversetzt zyklisch arbeitende Kolben-Zylindereinheiten aufweist, die an einem Ausgangsport einen vorgegebenen Fluss eines zu fördernden flüssigen Mediums erzeugen, wobei sich am Ausgangsport, abhängig von einem damit verbundenen fluidischen Lastwiderstand, ein Systemdruck einstellt, wobei die Steuervorrichtung eine Antriebseinrichtung für die wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten hinsichtlich der Kolbenbewegung ansteuert, wobei in einer Kompressionsphase eines Zyklus jeder der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten eine nicht-isotherme Kompression des Mediums von einem Ausgangsdruck auf den Systemdruck erfolgt, und wobei sich in einer sich anschließenden Förderphase, in welcher der Fluss zumindest auch von der betreffenden Kolben-Zylindereinheit bestimmt wird, das während der Kompressionsphase erwärmte Medium während einer Ausgleichsphase der Förderphase abkühlt, und wobei in einer sich an die Förderphase anschließenden Dekompressionsphase des Zyklus der betreffenden Kolben-Zylindereinheit eine nicht-isotherme oder adiabatische Expansion des Mediums vom Systemdruck auf den Umgebungsdruck erfolgt, und wobei in einer sich anschließenden Befüllphase der betreffenden Kolben-Zylindereinheit zu förderndes Medium in das Zylindervolumen der betreffenden Kolben-Zylindereinheit gefördert oder von dieser angesaugt wird. Erfindungsgemäß ist die Steuervorrichtung zur Erfassung des Drucks im Zylindervolumen wenigstens einer ersten der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheit ausgebildet. Die Steuervorrichtung setzt während einer Messphase der Kompressionsphase der ersten Kolben-Zylindereinheit

oder während einer Messphase der Dekompressionsphase der ersten Kolben-Zylindereinheit die Antriebseinrichtung für die erste Kolben-Zylindereinheit für eine vorbestimmte Zeitspanne still und erfasst dabei Messdaten, die den zeitlichen Verlauf des Drucks kennzeichnen. Die während der Messphase erfassten Messdaten verwendet die Steuervorrichtung zur Bestimmung einer Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ zur Korrektur der Kolbenbewegung zumindest einer der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten während der Ausgleichsphase und steuert die zumindest eine der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten unter Verwendung der Korrekturabhängigkeit während der Ausgleichsphase so an, dass durch thermische Ausgleichsvorgänge verursachte Flussschwankungen im Wesentlichen kompensiert werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Steuervorrichtung zur Steuerung einer Kolbenpumpeneinheit für die Flüssigkeitschromatographie, insbesondere die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, mit den Merkmalen des Oberbegriffs der Patentansprüche 1 bzw. 13.

[0002] Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) dient dazu, mittels einer Chromatographiesäule (im Folgenden als Säule bezeichnet) flüssige Proben in ihre Bestandteile zu trennen. Dabei hängt die Trennleistung der Säule unter anderem von deren Länge und von der Partikelgröße des Packungsmaterials ab. Für eine möglichst gute Trennung werden Säulen mit einer ausreichenden Länge und einer geringen Partikelgröße benötigt. Solche Säulen haben einen hohen Flusswiderstand und benötigen daher zum Betrieb erheblich höhere Drücke als konventionelle Säulen.

[0003] Weiterhin ist eine hinreichend schnelle Trennung erwünscht, um einen hohen Probendurchsatz zu ermöglichen. Dies erfordert eine hohe Fließgeschwindigkeit in der Säule, wodurch sich ebenfalls der Gegendruck der Säule erhöht.

[0004] Aus diesen Gründen arbeiten moderne, leistungsfähige HPLC-Anlagen mit immer höheren Drücken. Während in den Anfängen der HPLC Drücke unter 100 bar üblich waren, können heutige HPLC-Pumpen teilweise Drücke über 1000 bar liefern. Dieser Trend setzt sich fort und verursacht einen Bedarf für HPLC-Pumpen, die Drücke deutlich über 1000 bar liefern können.

[0005] Eine Grundanforderung an Pumpen für die HPLC ist, dass die Flussrate, im Folgenden Flow genannt, möglichst pulsationsfrei und reproduzierbar geliefert werden muss. Bei Gradientenpumpen, die in der Lage sind, zwei oder mehr verschiedene flüssige Medien (im Folgenden auch als Lösungsmittel bezeichnet) in einem definiert einstellbaren Verhältnis zu mischen, muss auch das Mischungsverhältnis genau definiert eingehalten werden und darf keine unerwünschten Schwankungen aufweisen.

[0006] Bei HPLC-Pumpen hat sich das Prinzip der Doppelkolbenpumpe weitgehend durchgesetzt. Dabei werden pro Pumpe zwei Kolben verwendet, die entweder über einen gemeinsamen Antrieb, z.B. über eine Nockenwelle, oder über einzelne Antriebe bewegt werden können. Die Kolbenbewegungen werden so ausgeführt, dass die Summe der von den beiden Kolben gelieferten Flows dem gewünschten Gesamtflow entspricht. Dabei unterscheidet man zwischen seriellen und parallelen Doppelkolbenpumpen. Die vorliegende Erfindung lässt sich auf beide Pumpentypen anwenden. Im Folgenden werden daher beide Funktionsprinzipien kurz erläutert.

[0007] Bei Gradientenpumpen kann die Mischung bereits auf der Ansaugseite, also niederdruckseitig, erfolgen. In diesem Fall wird zur Gradientenerzeugung nur eine einzige Doppelkolbenpumpe verwendet (LPG = Low Pressure Gradient). Stattdessen kann die Mischung aber auch hochdruckseitig erfolgen (HPG = High Pressure Gradient), wobei in diesem Fall wird für jedes Lösungsmittel eine eigene Doppelkolbenpumpe verwendet. Sowohl für LPG als auch für HPG können serielle oder parallele Doppelkolbenpumpen verwendet werden.

[0008] Die vorliegende Erfindung ist in all diesen Fällen anwendbar. Voraussetzung für die Anwendung ist jedoch, dass die Doppelkolbenpumpen über unabhängige Antriebe für jeden einzelnen Kolben verfügen. In sämtlichen nachfolgenden Überlegungen wird stets eine einzelne solche Doppelkolbenpumpe betrachtet.

[0009] Sowohl serielle als auch parallele Doppelkolbenpumpen arbeiten zyklisch, d.h. ein im Wesentlichen immer gleicher Bewegungsablauf wiederholt sich periodisch, wobei die Periodendauer im Folgenden als Zykluszeit bezeichnet wird. Ein Beispiel für eine serielle Doppelkolbenpumpe findet sich in der EP 334 994 B1 oder der US 5,114,314 A.

[0010] Das allgemeine Funktionsprinzip solcher serieller Doppelkolbenpumpen nach dem Stand der Technik wird im Folgenden kurz unter Bezugnahme auf [Fig. 1](#) erläutert.

[0011] Die serielle Doppelkolbenpumpe **1** besteht aus einer ersten Kolben-Zylindereinheit oder Arbeitspumpe **10** und einer zweiten Kolben-Zylindereinheit oder Ausgleichpumpe **20**. Die Arbeitspumpe **10** besteht aus einem Arbeitskolben **12**, der in einen Arbeitskopf **11** eintaucht und mittels einer Dichtung **16** abgedichtet ist. Der Antrieb **15** kann den Arbeitskolben über ein Betätigungselement **14** verschieben, wobei das verbleibende freie Volumen **13** im Arbeitskopf von der jeweiligen Kolbenposition abhängt. Dieses freie Volumen ist über Verbindungskapillaren **19** mit einem Einlassventil **17** und einem Auslassventil **18** verbunden. Bei diesen Ventilen handelt es sich im einfachsten Fall um passive Rückschlagventile, z.B. Kugelventile, die in [Fig. 1](#) so an-

geordnet sind, dass sie nur einen Durchfluss von unten nach oben erlauben. Wenn der Arbeitskolben **12** zurückgezogen wird, d.h. in [Fig. 1](#) nach links bewegt wird, vergrößert sich das freie Volumen **13** im Arbeitskopf, das Einlassventil **17** öffnet und über die Ansaugleitung **50** wird frisches Lösungsmittel aus einem Vorratsbehälter (nicht dargestellt) angesaugt. Wenn der Arbeitskolben **12** vorwärts, d.h. in [Fig. 1](#) nach rechts bewegt wird, verringert sich das freie Volumen **13**, das Einlassventil **17** schließt und das Auslassventil **18** öffnet. Das verdrängte Volumen wird durch die Verbindungsleitung **51** in Richtung Ausgang gefördert.

[0012] Die Ausgleichspumpe **20** besteht aus einem Ausgleichskopf **21** mit dem Ausgleichskolben **22**, Dichtung **26**, Betätigungselement **24** und Antrieb **25**. Während die Arbeitspumpe **10** Lösungsmittel fördert, wird der Ausgleichskolben **22** langsam zurückgezogen, so dass sich das freie Volumen **23** vergrößert und ein Teil des von der Arbeitspumpe **10** gelieferten Flows im Ausgleichskopf **21** gespeichert wird. Während die Arbeitspumpe **10** neues Lösungsmittel ansaugt und somit keinen Flow liefert, wird der Ausgleichskolben **22** wieder in den Arbeitskopf hinein bewegt, so dass sich das Volumen **23** kontinuierlich verringert und das verdrängte Lösungsmittel den Flow am Ausgang **52** aufrecht erhält. Die Kolbengeschwindigkeiten werden dabei jeweils so gewählt, dass der Flow am Ausgang **52** zu jeder Zeit dem gewünschten Wert entspricht.

[0013] Ein Beispiel für eine parallele Doppelkolbenpumpe findet sich in der US 4,137,011 A. Das grundlegende Prinzip solcher paralleler Doppelkolbenpumpen soll anhand der schematischen Darstellung in [Fig. 2](#) erläutert werden.

[0014] Die parallele Doppelkolbenpumpe **3** besteht aus zwei im Allgemeinen identischen Arbeitspumpen **30** und **40**, die jeweils genauso aufgebaut sind wie die Arbeitspumpe der seriellen Doppelkolbenpumpe. Die Komponenten **31** bis **39** bzw. **41** bis **49** entsprechen den Komponenten **11** bis **19** der Arbeitspumpe **10** und sind analog dazu nummeriert.

[0015] Die beiden Arbeitspumpenkolben **30**, **40** liefern abwechselnd den gewünschten Flow, d.h. während ein Arbeitskolben den Flow liefert, saugt der andere neues Lösungsmittel an und umgekehrt. Ein- und Ausgänge der beiden Pumpen sind jeweils über die Verbindungskapillaren **70** bis **73** und die T-Stücke **76** und **77** parallel geschaltet, so dass beide Arbeitspumpen über eine gemeinsame Ansaugleitung **75** neues Lösungsmittel ansaugen können bzw. den geförderten Flow an einem gemeinsamen Auslass **74** zur Verfügung stellen können.

[0016] Sowohl eine serielle Doppelkolbenpumpe nach [Fig. 1](#) als auch eine parallele Doppelkolbenpumpe nach [Fig. 2](#) ist bei entsprechender Steuerung der Kolbenbewegung in der Lage, am Ausgang **52** bzw. **74** einen kontinuierlichen, weitgehend pulsationsfreien Flow zu liefern. Aufgrund des Flusswiderstandes der chromatographischen Trennsäule wird in dem zu fördernden Medium ein Gegendruck erzeugt, der auch am Pumpenausgang **52** bzw. **74** ansteht und im Folgenden als Systemdruck bezeichnet wird.

[0017] Bei höheren Betriebsdrücken macht sich die Kompressibilität der Lösungsmittel zunehmend bemerkbar. Im Folgenden werden die Vorgänge betrachtet, die sich abspielen, nachdem eine Arbeitspumpe gerade neues Lösungsmittel angesaugt hat. Die betreffende Arbeitspumpe wird hier als erste Arbeitspumpe bezeichnet, wobei damit im Fall einer seriellen Doppelkolbenpumpe die (einzige) Arbeitspumpe gemeint ist und im Fall einer parallelen Doppelkolbenpumpe diejenige Arbeitspumpe, die zum betrachteten Zeitpunkt gerade neues Lösungsmittel angesaugt hat. Die Ausgleichspumpe bzw. zweite Arbeitspumpe wird im Folgenden als andere Pumpe bezeichnet.

[0018] Wenn die erste Arbeitspumpe neues Lösungsmittel ansaugt, ist das Lösungsmittel im Arbeitskopf, d.h. in dem freien Volumen **13** bzw. **33** oder **43**, zunächst drucklos, während die andere Pumpe den Systemdruck am Pumpenausgang **52** bzw. **74** aufrecht erhält. Bevor die erste Arbeitspumpe Lösungsmittel in Richtung Pumpenausgang fördern kann, muss dieses zuerst auf den Systemdruck komprimiert werden, damit das zugehörige Auslassventil **18** bzw. **38** oder **48** öffnet. Dies wird als Kompression bezeichnet, hierzu muss das freie Volumen **13** bzw. **33** oder **43** verringert werden. Dies geschieht durch Vorwärtsbewegung des ersten Arbeitskolbens **12** bzw. **32** oder **42**, wobei der für die Kompression erforderliche Weg vom Systemdruck und von der Kompressibilität des betreffenden Lösungsmittels abhängt. Sobald die Kompression beendet und im ersten Arbeitskopf der Systemdruck erreicht ist, öffnet das zugehörige Auslassventil und das durch weitere Kolbenbewegung verdrängte Lösungsmittel wird in Richtung Ausgang gefördert. Der entsprechende Flow addiert sich zu dem von der anderen Pumpe gelieferten Flow. Deshalb müssen in diesem Moment die Kolbengeschwindigkeiten so geändert werden, dass eine unerwünschte Änderung des Gesamtflows und damit auch des Systemdrucks vermieden wird. Dieser Augenblick wird Übergabe genannt, da dabei die Flowförderung von der zweiten Pumpe an die erste Arbeitspumpe übergeben wird. Nach der Übergabe wird der Kolben der anderen Pumpe zurückgezogen, um Lösungsmittel für den nächsten Hub zu speichern bzw. anzusaugen.

[0019] Die Übergabe kann je nach Konstruktion der Pumpe schlagartig oder allmählich erfolgen. Ebenso kann der Zeitpunkt, zu dem die Übergabe beginnt, auf unterschiedliche Art und Weise bestimmt werden. Hierfür gibt es verschiedene bekannte technische Lösungen. Die vorliegende Erfindung kann auf alle diese Lösungen angewendet werden.

[0020] Nach der Übergabe folgt die Förderphase, in der die betreffende Arbeitspumpe den Flow liefert.

[0021] Während der Kompressionsphase wird an dem Lösungsmittel Arbeit verrichtet, da der betreffende Kolben entgegen der Druckkraft einen Weg überwinden muss. Die pro Pumpenzyklus zu verrichtende Kompressionsarbeit steigt etwa quadratisch mit dem Systemdruck und führt zu einer Erwärmung des Lösungsmittels während der Kompression. Aufgrund der thermischen Ausdehnung des Lösungsmittels steigt vor allem im oberen Druckbereich der Druck schneller an, als eigentlich zu erwarten wäre.

[0022] Während der Kompression bleibt die Temperatur des das Lösungsmittel umgebenden Arbeitskopfes **11** bzw. **31** oder **41** annähernd konstant, da dieser eine relativ große Wärmekapazität aufweist und das Lösungsmittel die Kompressionswärme nicht beliebig schnell abgeben kann. Sobald nun im Arbeitskopf der Systemdruck erreicht ist und die Übergabe beginnt, bleibt der Druck im Arbeitskopf konstant, so dass dem Lösungsmittel keine weitere Energie zugeführt wird. Nun findet ein thermischer Ausgleichsvorgang statt, d.h. das Lösungsmittel gibt die Kompressionswärme weitestgehend an den Arbeitskopf ab. Die Zeitkonstante dieses Ausgleichsvorgangs hängt im Wesentlichen von der Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit des Lösungsmittels und des Arbeitskopfes ab.

[0023] Durch die Abkühlung verringert sich das Flüssigkeitsvolumen. Nachdem zu diesem Zeitpunkt die Arbeitspumpe bereits an der Flowerzeugung beteiligt ist, geht diese Volumenkontraktion auf Kosten des am Ausgang gelieferten Flows, d.h. dieser verringert sich, solange der Abkühlvorgang andauert. Dies macht sich im zyklischen Betrieb der Pumpe als unerwünschte periodische Flow- bzw. Druckpulsation bemerkbar.

[0024] Es gibt bereits mehrere bekannte Lösungsansätze, um das Problem der durch thermische Effekte hervorgerufenen Pulsation zu verringern.

[0025] Beispielsweise wird in der US 5,108,264 A (Spalte 6, Zeile 31ff) vorgeschlagen, den zu erwartenden thermischen Effekt aus der Kompressibilität und dem Systemdruck zu errechnen und durch entsprechende Kolbenbewegungen auszugleichen, wobei für die Abkühlung eine feste Zeitkonstante von 3 s angenommen wird. Eine solche Berechnung ist möglich, wenn die Eigenschaften des Lösungsmittels, insbesondere dessen spezifische Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit, genau bekannt bzw. immer gleich sind. Dies ist jedoch bei HPLC-Pumpen, die mit unterschiedlichsten Lösungsmitteln funktionieren sollen, in der Regel nicht gegeben. Die Eigenschaften sämtlicher zu verwendenden Lösungsmittel müssten vorab ermittelt und in Tabellen hinterlegt werden, was mit einem entsprechenden Aufwand verbunden ist. Daher ist dieses Verfahren für universell einsetzbare HPLC-Pumpen nur mit großen Einschränkungen verwendbar.

[0026] In der US 5,108,264 A wird weiterhin vorgeschlagen (z.B. Anspruch 4), den Systemdruck vor der Übergabe zu messen und mittels einer Regelschleife die Kolbenbewegung so zu steuern, dass kein Druckeinbruch stattfindet. Nachteilig an der Verwendung einer solchen Druckregelschleife ist ihre Störanfälligkeit durch externe Einflüsse. Einbrüche oder Schwankungen des Systemdrucks können nämlich auch beispielsweise durch das Umschalten von Schaltventilen in den nachgeschalteten weiteren Komponenten des Chromatographie-Systems, durch Änderungen des Flusswiderstandes der Chromatographiesäule oder auch durch parallelgeschaltete Pumpen im Falle einer HPG-Pumpe hervorgerufen werden. Solche extern verursachten Druckschwankungen können zu fehlerhaftem Verhalten von Druckregelschleifen führen. Dies ließe sich theoretisch durch Verwendung einer Flowregelung anstelle einer Druckregelung vermeiden. Dies ist jedoch technisch erheblich schwieriger und teurer zu realisieren.

[0027] Auch die US 2008/0206067 A1 befasst sich mit derselben Problematik. Hier wird ebenfalls die Verwendung von Druckregelschleifen vorgeschlagen, was zu dem vorstehend beschriebenen Problem führen würde. Als alternative Lösung wird vorgeschlagen, die Kompression bereits einige Zeit, bevor die Übergabe fällig wird, vorzunehmen, so dass der thermische Effekt bereits abgeklungen ist, wenn die Übergabe beginnt. Nachteilig an dieser Lösung ist, dass das Abklingen des thermischen Effekts, wie in der US 5,108,264 A erwähnt, etwa 3 Sekunden dauert. Bei üblichen HPLC-Pumpen beträgt bei höheren Flussraten aber die gesamte Zykluszeit nur etwa eine Sekunde. Hiervon wird wenigstens die Hälfte zum Ansaugen, Komprimieren und zur Förderung benötigt. Die verbleibende Zeit ist viel zu kurz, um den thermischen Effekt ausreichend abklingen zu lassen. Somit stellt das vorgeschlagene Verfahren ausgerechnet für hohe Flussraten, bei denen die Einbrüche im Flow

wegen der meist hohen Drücke und hohen Kompressionsgeschwindigkeiten besonders kritisch sind, keine brauchbare Lösung dar.

[0028] In der US 2010/0040483 A1 wird vorgeschlagen, der gesamten Problematik aus dem Weg zu gehen, indem die thermodynamische Arbeit der Druckerzeugung von der präzisen Flowerzeugung getrennt wird. Hierzu sind jedoch zwei in Serie geschaltete Pumpen erforderlich, was einen nachteilig hohen Aufwand darstellt.

[0029] Ähnlich wie in der US 5,108,264 A wird auch in der WO 2006/103133 A1 vorgeschlagen, die zu erwartenden thermischen Effekte aus den Eigenschaften der betreffenden Lösungsmittel zu berechnen und durch entsprechende Kolbenbewegungen zu kompensieren.

[0030] Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Steuervorrichtung zur Steuerung einer Kolbenpumpeneinheit für die Flüssigkeitschromatographie, insbesondere die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, zu schaffen, welche es ermöglicht, bei einer Doppelkolbenpumpe – oder allgemeiner, bei einer Mehrfachkolbenpumpe – die durch die Kompressionsarbeit und die damit verbundenen thermischen Effekte hervorgerufene Pulsation im Flow wesentlich zu reduzieren oder zu vermeiden, ohne die vorstehend erläuterten Nachteile der bekannten Lösungsansätze in Kauf nehmen zu müssen. Insbesondere soll sich die erfindungsgemäße Lösung automatisch an die Eigenschaften des jeweiligen Lösungsmittels anpassen, sie soll sich nicht durch extern verursachte Druckschwankungen stören lassen und sie soll auch bei kurzen Zykluszeiten funktionieren.

[0031] Die Erfindung löst diese Aufgabe mit den Merkmalen der Patentansprüche 1 bzw. 13.

[0032] Die Erfindung geht in einer ersten Ausführungsform von der Erkenntnis aus, dass durch ein kurzzeitiges Stillsetzen des Kolbens während der Kompressionsphase und das Erfassen des zeitlichen Verlaufs des Drucks während dieser Messphase Informationen gewonnen werden können, die zur Bestimmung einer Korrekturabhängigkeit s_{corr} für die Ansteuerung des oder der Kolben in der sich an die Kompressionsphase anschließenden Förderphase bzw. in der Ausgleichsphase (innerhalb der Förderphase), während der ein Temperaturausgleich zwischen dem Medium und dem Pumpenkopf erfolgt, dienen können. Die Korrekturabhängigkeit wird von der Steuereinrichtung unter Verwendung der gewonnenen Messdaten so bestimmt, dass durch die Überlagerung des normalen zeitlichen Verlaufs der Kolbenbewegung, d.h. der Kolbenbewegung zur Erzeugung des gewünschten (konstanten) Flows ohne Berücksichtigung der thermischen Ausgleichseffekte, mit der Korrekturabhängigkeit eine Ansteuerung des oder der Kolben einer oder mehrerer der Kolben-Zylindereinheiten, die während der Ausgleichsphase zur Förderung des Mediums beitragen, so erfolgt, dass in der Ausgleichsphase Einbrüche im Flow bzw. im Druck kompensiert oder zumindest drastisch reduziert werden.

[0033] Generell kann die Bestimmung der Korrekturabhängigkeit für jeden (folgenden) Zyklus der Kolbenpumpeneinheit erfolgen oder nur in bestimmten zeitlichen Abständen oder nach auslösenden Ereignissen, beispielsweise einer Änderung der Zusammensetzung des zu fördernden Mediums.

[0034] Nach einfach zu realisierenden Ausführungsformen bestimmt die Steuervorrichtung die Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ so, dass die durch die Kompressibilität des Mediums bzw. die durch die nicht-isotherme oder adiabatische Kompression und die damit zusammenhängende thermischen Ausgleichsvorgänge verursachten Flussschwankungen durch eine Addition der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ und der Kolbenbewegung der zumindest einen der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten, die ohne eine Berücksichtigung der Kompressibilität des Mediums den gewünschten Fluss bewirken würde, kompensiert werden.

[0035] Die Steuervorrichtung kann in vorteilhafter Weise zur Bestimmung der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ eine vorgegebene, vorzugsweise analytische theoretische Abhängigkeit $P_{\text{theor}}(t)$ für den zeitlichen Verlauf des Drucks verwenden und einen oder mehrere Parameter dieser Abhängigkeit unter Verwendung der während der Messphase erfassten Messdaten so bestimmen, dass der gewünschte, möglichst optimale Kompensationseffekt erreicht wird. Die theoretische Abhängigkeit $P_{\text{theor}}(t)$ kann in der Steuereinrichtung als funktionale analytische Abhängigkeit oder als (beispielsweise normierter, von einem oder mehreren Parametern beeinflussbarer) Verlauf in Form einer Wertetabelle hinterlegt sein. Gleiches gilt selbstverständlich auch für die eigentliche Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$, deren grundsätzliche Gestalt von der Steuereinrichtung nicht jedes Mal neu unter Verwendung der theoretischen Abhängigkeit (und ggf. weiterer Konstanten oder fester zeitlicher Abhängigkeiten) ermittelt werden muss. Vielmehr wird man im Allgemeinen die Steuereinrichtung so ausbilden, dass diese lediglich die Parameter der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ bestimmt.

[0036] Eine noch verbesserte Genauigkeit kann dadurch erreicht werden, dass die Steuereinrichtung bei der Bestimmung der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ den in der Zeitspanne vom Beginn der Messphase bis zum Beginn der Ausgleichsphase erfolgenden thermischen Ausgleich berücksichtigt.

[0037] Hierzu kann die Steuereinrichtung die Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ für die Kolbenbewegung $s(t)$ unter Verwendung der Beziehung

$$s_{\text{corr}}(t) = s_{\text{corr_theor}}(t) - s_{\text{corr_theor}}(t_5)$$

ermitteln, wobei mit t_5 der Zeitpunkt des Beginns der Ausgleichsphase bezeichnet ist, und wobei die theoretisch zur Kompensation des thermischen Effekts erforderliche Korrekturbewegung des Arbeitskolbens $s_{\text{corr_theor}}(t)$ unter Verwendung der Beziehung

$$s_{\text{corr_theor}}(t) = -Q_C \cdot \Delta P_{\text{theor}}(t)$$

bestimmt wird, wobei mit Q_C der Kompressionskoeffizient $Q_C = \Delta s / \Delta P$ im Bereich der Messphase bezeichnet ist, der sich als Verhältnis der Druckänderung ΔP für eine zugehörige Wegstrecke Δs des betreffenden Kolbens ergibt, und wobei mit $\Delta P_{\text{theor}}(t)$ der Verlauf der theoretischen Druckdifferenz bezeichnet ist, der den thermischen Ausgleichsvorgang beschreibt und der sich aus dem Verlauf der theoretischen Abhängigkeit $P_{\text{theor}}(t)$ minus dem Wert für den Druck P_M zum Zeitpunkt des Beginns der Messphase ergibt.

[0038] Nach einer Ausführungsform der Erfindung kann die Steuereinrichtung als analytische theoretische Abhängigkeit für den zu erwartenden Verlauf des Drucks $P_{\text{theor}}(t)$ die Beziehung

$$P_{\text{theor}}(t) = P_e \cdot (P_M - P_e) \cdot e^{\frac{t-t_3}{\tau}}$$

mit den Parametern P_e und τ verwenden, wobei mit P_e der Druck nach Abschluss des thermischen Ausgleichs und mit τ die Zeitkonstante des Ausgleichsvorgangs bezeichnet ist, und wobei mit P_M der Druck zum Zeitpunkt t_3 des Beginns der Messphase bezeichnet ist.

[0039] Die Steuereinrichtung kann die Messphase während der Kompressionsphase durchführen und die während der Messphase erfassten Daten für das Bestimmen wenigstens eines Parameters einer Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ derart verwenden, dass die Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ die erfassten Messwerte bestmöglich annähert. Aus den den so ermittelten Parametern der Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ kann die Steuereinrichtung die Parameter der theoretischen Abhängigkeit $P_{\text{theor}}(t)$ ermitteln.

[0040] Wenn die Steuereinrichtung die Messphase zeitlich kurz vor dem Ende der Kompressionsphase durchführt, kann sie als Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ die theoretische Abhängigkeit $P_{\text{theor}}(t)$ verwenden. In diesem Fall können die für die Messabhängigkeit ermittelten Parameter ohne Umrechnung für die theoretische Abhängigkeit $P_{\text{theor}}(t)$ und damit unmittelbar zur Bestimmung der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ verwendet werden.

[0041] Nach einer anderen Ausführungsform kann die Steuereinrichtung die Messphase während der Dekompressionsphase, vorzugsweise zeitlich kurz vor dem Ende der Dekompressionsphase, durchführen und die während der Messphase erfassten Daten für das Bestimmen der Parameter einer Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ derart verwenden, dass die Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ die erfassten Messwerte bestmöglich approximiert. Die Steuereinrichtung kann dann aus den Parametern der Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ die Parameter der theoretischen Abhängigkeit $P_{\text{theor}}(t)$ ermitteln. Hierzu wird in diesem Fall jedoch regelmäßig eine Umrechnung erforderlich sein, da das freie Volumen in der Messphase während der Dekompression größer ist als das freie Volumen vor dem Beginn der Ausgleichsphase.

[0042] In diesem Fall kann die Steuereinrichtung als Messabhängigkeit die Beziehung

$$P_{\text{mess}}(t) = P_{MD} + (P_{eD} - P_{MD}) \cdot (1 - e^{\frac{t-t_{21}}{\tau_D}})$$

mit den Parametern P_{eD} und τ_D verwenden, wobei mit P_{eD} der Druck nach Abschluss des thermischen Ausgleichs und mit τ_D die Zeitkonstante des Ausgleichsvorgangs in der Dekompressionsphase bezeichnet ist, und wobei mit P_{MD} der Druck zum Zeitpunkt t_{21} des Beginns der Messphase bezeichnet ist. Aus den Druckwerten

P_{MD} und P_{eD} oder der Druckdifferenz $\Delta P = P_{eD} - P_{MD}$ und der Zeitkonstante τ_D kann die Steuereinrichtung die Parameter der Korrekturabhängigkeit s_{corr} ermitteln.

[0043] Zur Bestimmung einer Umrechnungsvorschrift kann die Steuereinrichtung während einer Zeitphase, in welcher der von der Kolbenpumpeneinheit zu fördernde Fluss und die Zusammensetzung des zu fördernden Mediums im Wesentlichen konstant ist, sowohl eine Bestimmung der Parameter der Messabhängigkeit durch eine Messung in der Kompressionsphase nach den Ansprüchen 7 oder 8 als auch eine Bestimmung der Parameter in der Dekompressionsphase nach den Ansprüchen 9 oder 10 durchführen. Durch den Vergleich einander entsprechender Parameter kann dann jeweils eine Umrechnungsvorschrift, vorzugsweise ein Umrechnungsfaktor, zur Berechnung des betreffenden in der Dekompressionsphase bestimmten Parameters in einen Parameter der Korrekturabhängigkeit bestimmt werden.

[0044] Da der Druckverlauf während der Messphase von den Eigenschaften des Mediums, insbesondere dessen Kompressibilität, abhängt, muss der Steuereinrichtung zur Bestimmung der Korrekturabhängigkeit auch diese Information zugeführt werden. Hierzu kann die Steuereinheit während der Kompressionsphase wenigstens zwei Messwerte für den Druck im Volumen der ersten Kolben-Zylindereinheit an wenigstens zwei Kolbenpositionen oder einen Messwert für eine Druckdifferenz ΔP für eine Wegstrecke des Kolbens Δs erfassen und hieraus einen Wert für die Kompressibilität oder einen Wert für den Kompressionskoeffizienten $Q_C = \Delta s / \Delta P$ ermitteln, wobei beide Messwerte bzw. der Bereich der Druckdifferenz so gewählt sind, dass sie in der Nähe des Systemdrucks liegen.

[0045] Der Steuereinrichtung kann jedoch auch ein Wert für die Kompressibilität oder den Kompressionskoeffizienten Q_C für das zu fördernde Medium bekannt sein, beispielsweise abgelegt in einem Speicher, oder ihr von einer übergeordneten Einheit zugeführt werden.

[0046] Den vor ihr bestimmten Wert für die Kompressibilität oder den Kompressionskoeffizienten Q_C kann die Steuereinrichtung dann zur Bestimmung der Korrekturabhängigkeit verwenden.

[0047] Nach einer weiteren Ausführungsform wird anstelle eines Konstanthaltens der Kolbenposition während der Messphase der Druck im Volumen der betreffenden Kolben-Zylindereinheit während der Messphase konstant gehalten. Hierzu muss die Steuereinrichtung eine Druckregelschleife umfassen bzw. realisieren. Anstelle des zeitlichen Verlaufs des Drucks wird bei dieser Ausführungsform der zeitliche Verlauf der Kolbenposition detektiert, der erforderlich ist, um einen konstanten Druck zu erreichen. Aus diesen Messdaten wird die Korrekturabhängigkeit s_{corr} so bestimmt, dass in der Ausgleichsphase Druck- bzw. Floweinbrüche kompensiert oder zumindest drastisch reduziert werden.

[0048] Selbstverständlich kann auch bei dieser Variante die Steuervorrichtung die Korrekturabhängigkeit $s_{corr}(t)$ so bestimmen, dass die durch die Kompressibilität des Mediums verursachten Flussschwankungen durch eine Addition der Korrekturabhängigkeit $s_{corr}(t)$ und der Kolbenbewegung der zumindest einen der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten, die ohne eine Berücksichtigung der thermischen Ausgleichsvorgänge den gewünschten Fluss bewirken würde, kompensiert werden.

[0049] Auch hier verwendet die Steuervorrichtung zur Bestimmung der Korrekturabhängigkeit $s_{corr}(t)$ eine vorgegebene theoretische, vorzugsweise analytische Abhängigkeit $s_{corr_theor}(t)$ für den zeitlichen Verlauf der Kolbenposition oder der Kolbengeschwindigkeit und bestimmt einen oder mehrere Parameter dieser Abhängigkeit unter Verwendung der während der Messphase erfassten Messdaten.

[0050] Selbstverständlich kann auch bei dieser Variante die Steuereinrichtung bei der Bestimmung der Korrekturabhängigkeit $s_{corr}(t)$ den in der Zeitspanne vom Beginn der Messphase bis zum Beginn der Ausgleichsphase erfolgenden thermischen Ausgleich berücksichtigen.

[0051] Die Steuereinrichtung ermittelt die Korrekturabhängigkeit $s_{corr}(t)$ für die Kolbenbewegung $s(t)$ dann unter Verwendung der Beziehung

$$s_{corr}(t) = s_{corr_theor}(t) - s_{corr_theor}(t_5)$$

wobei mit t_5 der Zeitpunkt des Beginns der Ausgleichsphase bezeichnet ist.

[0052] Nach einer Ausführungsform kann die Steuereinrichtung die theoretisch zur Kompensation des thermischen Effekts erforderliche Korrekturbewegung des Arbeitskolbens $s_{\text{corr_theor}}(t)$ unter Verwendung der Beziehung

$$s_{\text{corr_theor}}(t) = (s_M - s_e) \cdot e^{-\frac{t-t_3}{\tau}}$$

mit den Funktionsparametern s_e und τ bestimmen, wobei mit s_e die Kolbenposition nach Abschluss des thermischen Ausgleichs und mit τ die Zeitkonstante des Ausgleichsvorgangs bezeichnet ist, und wobei mit s_M die Kolbenposition zum Zeitpunkt t_3 des Beginns der Messphase bezeichnet ist.

[0053] In einer Alternative, bei der die Steuereinrichtung die Messphase während der Kompressionsphase durchführt und die während der Messphase erfassten Daten für das Bestimmen wenigstens eines Parameters einer Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ derart verwendet, dass die Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ die erfassten Messwerte bestmöglich annähert, kann die Steuereinrichtung aus den Parametern der Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ die Parameter der theoretischen Abhängigkeit $s_{\text{corr_theor}}(t)$ ermitteln.

[0054] Die Steuereinrichtung kann dabei die Messphase zeitlich kurz vor dem Ende der Kompressionsphase durchführen und als Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ die theoretische Abhängigkeit $s_{\text{corr_theor}}(t)$ verwenden. Da hierbei die gemessenen Werte in einem Druckbereich ermittelt werden, der in der Nähe des Systemdrucks liegt, kann auf eine Umrechnung der ermittelten Parameter in entsprechende Parameter der Korrekturabhängigkeit verzichtet werden.

[0055] Die Steuereinrichtung kann auch bei einem Konstanthalten des Drucks während der Messphase die Messphase während der Dekompressionsphase, vorzugsweise zeitlich kurz vor dem Ende der Dekompressionsphase, durchführen und die während der Messphase erfassten Daten für das Bestimmen der Parameter einer Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ derart verwenden, dass die Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ die erfassten Messwerte bestmöglich annähert. Die Steuereinrichtung kann dann aus den Parametern der Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ die Parameter der theoretischen Abhängigkeit $s_{\text{corr_theor}}(t)$ bzw. die Parameter der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ ermitteln.

[0056] Die Steuereinrichtung kann bei dieser Alternative, bei der der Druck konstant gehalten wird, für die Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ die Beziehung

$$s_{\text{mess}}(t) = s_{MD} + (s_{eD} - s_{MD}) \cdot (1 - e^{-\frac{t-t_{21}}{\tau_D}})$$

mit den Parametern s_{eD} und τ_D verwenden, wobei mit s_{eD} der Druck nach Abschluss des thermischen Ausgleichs und mit τ_D die Zeitkonstante des Ausgleichsvorgangs bezeichnet ist, und wobei mit s_{eD} der Druck zum Zeitpunkt t_{21} des Beginns der Messphase bezeichnet ist. Da hier die Parameter s_{eD} und τ_D während der Dekompressionsphase ermittelt wurden, müssen sie in entsprechende Parameter der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ umgerechnet werden. Dabei kann insbesondere die Druckdifferenz $\Delta s_D = s_{eD} - s_{MD}$ in die Druckdifferenz $\Delta s = s_M - s_e$ umgerechnet werden. Gleiches gilt für die Zeitkonstanten τ_D und τ .

[0057] Die Steuereinrichtung kann zu diesem Zweck während einer Zeitphase, in welcher der von der Kolbenpumpeneinheit zu fördernde Fluss und die Zusammensetzung des zu fördernden Mediums im Wesentlichen konstant sind, sowohl eine Bestimmung der Parameter der Messabhängigkeit durch eine Messung in der Kompressionsphase nach den Ansprüchen 19 oder 20 als auch eine Bestimmung der Parameter in der Dekompressionsphase nach den Ansprüchen 21 oder 22 durchführen und durch den Vergleich einander entsprechender Parameter jeweils eine Umrechnungsvorschrift, vorzugsweise einen Umrechnungsfaktor, zur Umrechnung des betreffenden in der Dekompressionsphase bestimmten Parameters in einen entsprechenden Parameter der Korrekturabhängigkeit bestimmen. Dies gilt insbesondere dann, wenn hier die Bestimmung der Parameter während der Kompressionsphase durch eine Messung in der Nähe des Systemdrucks vorgenommen wird.

[0058] Nach einer anderen Ausführungsform können die Zeitkonstante τ oder die Zeitkonstante τ_D als Konstante mit einem theoretisch oder empirisch ermittelten Wert vorgegeben werden und vorzugsweise in der Steuereinrichtung gespeichert sein. Diese kann dann die vorgegebene Zeitkonstante bei der Bestimmung weiterer Parameter, insbesondere des jeweiligen Enddrucks P_e , s_e , P_{eD} , s_{eD} , verwenden. Dies hat den Vorteil, dass dann die Messphase deutlich kürzer gewählt werden kann, da im Extremfall lediglich zwei Messungen,

nämlich zu Beginn und am Ende der Messphase, genügen, um diesen Parameter zu bestimmen. Da diese Messpunkte zeitlich relativ weit auseinander liegen, gehen Messfehler und Rauschen weniger stark in das Messergebnis ein.

[0059] Da die Messung jeweils bei nicht bewegtem Medium vorgenommen wird und die Kompensation in der Ausgleichsphase bei bewegtem Medium erfolgt, kann die Steuereinrichtung zur Berücksichtigung dieses Unterschieds anstelle der Zeitkonstanten τ eine (ggf. zusätzlich) korrigierte, effektive Zeitkonstante τ_{eff} verwenden, wobei die Korrektur derart erfolgt, dass die effektive Zeitkonstante τ_{eff} mit steigender Flussrate abnimmt, wobei die Steuereinrichtung die effektive Zeitkonstante τ_{eff} vorzugsweise nach der Beziehung

$$\tau_{\text{eff}} = \tau \cdot \left(1 - k \cdot \frac{Fl}{Fl_{\text{max}}}\right)$$

ermittelt, wobei mit Fl die aktuelle Flussrate und mit Fl_{max} die maximal mögliche Flussrate bezeichnet ist und wobei mit k ein konstanter Faktor zwischen 0 und 1 bezeichnet ist, der experimentell oder durch Simulation für den betreffenden Pumpentyp ermittelt wird.

[0060] Weitere Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0061] Die Erfindung wird nachstehend anhand der Zeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigen:

[0062] [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung einer seriellen Doppelkolbenpumpe nach dem Stand der Technik;

[0063] [Fig. 2](#) eine schematische Darstellung einer parallelen Doppelkolbenpumpe nach dem Stand der Technik;

[0064] [Fig. 3](#) eine schematische Darstellung einer parallelen Doppelkolbenpumpe nach der Erfindung;

[0065] [Fig. 4](#) Diagramme zur Erläuterung der Funktionsweise einer ersten Ausführungsform einer Steuervorrichtung nach der Erfindung;

[0066] [Fig. 5](#) Diagramme zur Erläuterung der Funktionsweise einer weiteren Ausführungsform einer Steuervorrichtung nach der Erfindung;

[0067] Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, dass sich der Verlauf des thermischen Effekts aufgrund einer Messung vorhersagen lässt, die vor der Übergabe, d.h. vor der Ausgleichsphase, in welcher der thermische Ausgleich zwischen dem Medium und der Umgebung erfolgt, vorgenommen wird. Aufgrund dieses vorhergesagten Verlaufs lässt sich bestimmen, welche Kolbenbewegung nach der Übergabe zur Korrektur erforderlich sein wird.

[0068] Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Verbesserung von seriellen oder parallelen Doppelkolbenpumpen (oder Mehrfachkolbenpumpen, die mehr als zwei Kolben-Zylindereinheiten aufweisen) nach dem Stand der Technik eingesetzt werden. Voraussetzung für die Anwendung ist lediglich, dass jede Arbeitspumpe über eine Druckmessvorrichtung verfügt, mit welcher der Druck im Arbeitskopf bestimmt werden kann. Dabei spielt es keine Rolle, ob der Druck unmittelbar, d.h. mit Hilfe eines Drucksensors, oder mittelbar über die durch den Druck ausgeübten Kräfte oder Verformungen bestimmt wird.

[0069] Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Ausführungsform in [Fig. 3](#) beschrieben, die im Wesentlichen mit der bekannten Ausführungsform einer Doppelkolbenpumpe **3** übereinstimmt, da sich die Erfindung alleine durch eine spezielle Ansteuerung des Antriebs unter Berücksichtigung von entsprechenden Messsignalen bzw. Mess- und Berechnungsergebnissen realisieren lässt. Einander entsprechende Komponenten in den [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) sind daher mit identischen Bezugszeichen versehen.

[0070] Abweichend von [Fig. 2](#) verfügt die Doppelkolbenpumpe **3** über eine Steuereinrichtung **5**, welche die Antriebe **35** und **35** der beiden Arbeitspumpen **30**, **40** unter Verwendung des nachstehend beschriebenen Verfahrens ansteuert. In jeder Kolben-Zylindereinheit **31**, **41** ist ein Drucksensor **7** vorgesehen, dessen Signal der Steuereinheit **5** zugeführt ist. Zusätzlich kann eine Einrichtung zur Erfassung der Position der Kolben **32**, **42** vorgesehen sein, die in den jeweiligen Antrieb **35**, **45** integriert sein kann. Selbstverständlich kann diese auch unmittelbar an den Kolben-Zylindereinheiten **31**, **41** angeordnet sein. Die Signale dieser Erfassungseinrichtungen sind ebenfalls der Steuereinheit **5** zugeführt.

[0071] Es kann auch lediglich eine der Pumpen **30, 40** mit entsprechenden Sensoren ausgestattet sein, insbesondere dann, wenn es sich um gleichartige Pumpen mit gleichem Verhalten handelt, da dann die jeweils andere Pumpe unter Verwendung der für die Pumpe mit Sensoreinrichtungen gewonnene Ergebnisse entsprechend angesteuert werden kann.

[0072] Wird die Erfindung auf eine serielle Doppelkolbenpumpe nach [Fig. 1](#) angewendet, so muss lediglich die Arbeitspumpe **10** mit entsprechenden Sensoren versehen sein.

[0073] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Folgenden anhand der in [Fig. 3](#) dargestellten Ausführungsform einer parallelen Doppelkolbenpumpe **3** anhand der in [Fig. 4](#) dargestellten Diagramme erläutert.

[0074] Wie aus [Fig. 4](#) ersichtlich, ist die Zeitachse für alle drei Diagramme dieselbe und zeigt einen Ausschnitt aus dem Pumpzyklus, und zwar die Kompressionsphase sowie einen gewissen Zeitbereich davor und danach. Die Pumpe, die gerade die Kompression ausführt, wird analog zu obiger Beschreibung wieder als erste Arbeitspumpe bezeichnet. Im Falle der parallelen Doppelkolbenpumpe nach [Fig. 3](#) spielen sich die gezeigten Vorgänge wechselweise in beiden Arbeitspumpen **30, 40** ab. Die Steuereinrichtung **5** übernimmt dabei alle erforderlichen Funktionen zur Ansteuerung der Antriebe **35, 45** und zur Erfassung und Auswertung der Signale der Drucksensoren **7** bzw. der in den Antrieben integrierten Sensoren zur Positionserfassung der Kolben **32, 42**.

[0075] Das obere Diagramm zeigt den Verlauf des Drucks $P(t)$ in der ersten Kolben-Zylindereinheit bzw. dem ersten Arbeitskopf **31, 41** über der Zeitachse, wobei P_{Sys} den Systemdruck darstellt, der in diesem Beispiel als konstant angenommen wird.

[0076] Das mittlere Diagramm zeigt die Position s_p des ersten Arbeitskolbens **32, 42** über der Zeitachse, wobei in der Position Null der Kolben komplett zurückgezogen ist, d.h. ganz links in [Fig. 3](#).

[0077] Das untere Diagramm zeigt die zugehörige Geschwindigkeit v_p des ersten Arbeitskolbens **32, 42**. Zur Vereinfachung sind anstelle der realen, rampenförmigen Geschwindigkeitsübergänge idealisierte, sprungartige Geschwindigkeitsänderungen dargestellt.

[0078] Zu Beginn, d.h. vor dem Zeitpunkt t_1 , saugt die erste Arbeitspumpe **30, 40** neues Lösungsmittel an. Der Druck entspricht hier dem Umgebungsdruck. Die Kolbenposition ändert sich wegen der negativen Geschwindigkeit v_1 des ersten Arbeitskolbens **32, 42** in dieser Ansaugphase oder Befüllphase in Richtung Null. Dies ist durch den Kurvenabschnitt **110** des mittleren Diagramms in [Fig. 4](#) dargestellt. Der Nullpunkt der Kolbenposition $s_p = 0$ entspricht dem hinteren Umkehrpunkt des Kolbens **32, 42**.

[0079] Zum Zeitpunkt t_1 erreicht der Kolben seinen hinteren Umkehrpunkt und bewegt sich nun mit der Geschwindigkeit v_2 vorwärts. Das im Arbeitskopf befindliche Lösungsmittel wird komprimiert, was zu einem Druckanstieg entsprechend dem Kurvenabschnitt **101** im mittleren Diagramm in [Fig. 4](#) führt. Dieser Abschnitt bis zum Erreichen des Systemdrucks P_{Sys} wird als Kompressionsphase bezeichnet. Durch die während der Kompression zugeführte Arbeit erwärmt sich das zu fördernde Medium bzw. das Lösungsmittel.

[0080] Während der Kompression wird die Kompressibilität des Lösungsmittels, d.h. der Zusammenhang zwischen Volumenänderung und Druckänderung, gemessen. Hierzu werden jeweils beim Erreichen eines ersten Messdrucks P_C sowie eines zweiten, höheren Messdrucks P_M die zugehörigen Kolbenpositionen s_C und s_M gespeichert (Zeitpunkte t_2 und t_3). Aus den Messwerten kann dann (wie z.B. in der US 4,255,088 A beschrieben) die Kompressibilität berechnet werden. Vereinfachend genügt jedoch auch die Berechnung eines Kompressionsquotienten Q_C , der den Zusammenhang zwischen Wegänderung und Druckänderung nach folgender Beziehung ausdrückt:

$$Q_C = \frac{\Delta s}{\Delta P} = \frac{s_M - s_C}{P_M - P_C} \quad (1)$$

[0081] Die Messdrücke P_M und P_C sollen beide in der Nähe des Systemdrucks liegen und müssen so gewählt sein, dass auch bei Ungenauigkeiten der Druckerfassung der tatsächliche Messdruck keinesfalls den Systemdruck erreicht und dass die Druck- und Wegdifferenzen ausreichend groß sind, um Q_C auf wenige Prozent genau zu bestimmen.

[0082] Bei Erreichen des zweiten Messdrucks P_M , also kurz bevor der Systemdruck P_{Sys} erreicht würde, wird weiterhin die Bewegung des Arbeitskolbens **12** bzw. **32** oder **42** und somit die Kompression gestoppt (zum Zeitpunkt t_3). Nun folgt unmittelbar eine kurze Messphase oder Messintervall **103**. Während der Messphase **103** wird der Arbeitskolben nicht weiter bewegt, d.h. die Geschwindigkeit v_3 ist in dieser Phase gleich Null.

[0083] Während dieses Messintervalls wird dem zuvor komprimierten Lösungsmittel keine weitere Energie zugeführt, und das zur Verfügung stehende Volumen bleibt konstant. Da das Lösungsmittel aufgrund der Kompressionswärme eine höhere Temperatur aufweist als der umgebende Arbeitskopf, beginnt ein thermischer Ausgleichsvorgang, bei dem das Lösungsmittel Wärme an den Arbeitskopf **31**, **41** abgibt. Die daraus resultierende Volumenkontraktion führt zu einem Druckabfall **102** im Druckverlauf, der im oberen Diagramm in **Fig. 4** dargestellt ist. Dieser zeitliche Verlauf des Drucks $P(t)$ wird durch die Steuereinrichtung **5** mittels deren Drucksensoren **7** erfasst. Dazu wird der Druck $P(t)$ im Arbeitskopf während der Dauer des Messintervalls **103** mehrfach in zeitlichen Abständen gemessen. Dies ergibt eine gemessene Druckkurve, die den Verlauf des Druckabfalls **102** in Abhängigkeit von der Zeit wiedergibt. In der Realität weisen die zur Messung verwendeten Sensoren ein gewisses Rauschen auf. Um die Druckkurve dennoch mit ausreichender Genauigkeit zu erfassen, muss daher das Messintervall ausreichend lang gewählt werden. Zweckmäßigerweise soll die Dauer des Messintervalls zwischen 0,1 s und 1 s liegen, vorzugsweise bei etwa 0,5 s.

[0084] Würde man den Kolben **32**, **42** längere Zeit in der Position s_M stehen lassen, würde der thermische Effekt allmählich abklingen und sich der Druckabfall entsprechend der Kurve **105** im oberen Diagramm in **Fig. 4** verlangsamen. Dies entspricht der oben diskutierten Lösung nach dem Stand der Technik, die wegen des hohen Zeitbedarfs bei höheren Flussraten nicht anwendbar ist.

[0085] Bei dem Verfahren nach der Erfindung wird im Unterschied zum Stand der Technik nicht gewartet, bis der thermische Effekt weitgehend abgeklungen ist, sondern die Kompression wird zum Zeitpunkt t_4 (dem Ende der Messphase) fortgesetzt, bis der Systemdruck P_{Sys} erreicht ist. Dieser Vorgang wird Restkompression genannt und beginnt unmittelbar nach Ablauf des kurzen Messintervalls **103**, also bevor der thermische Effekt abgeklungen ist.

[0086] Während der Restkompression steigt der Druck im Arbeitskopf entsprechend der Kurve **104** (siehe das obere Diagramm in **Fig. 4**) und erreicht zum Zeitpunkt t_5 den Systemdruck. Zu diesem Zeitpunkt t_5 öffnet das betreffende Auslassventil **38**, **48** und die Übergabe beginnt. Wie aus dem Stand der Technik bekannt, müssen nun in einer Ausgleichsphase, welche den ersten Teil der jeweiligen Förderphase der Pumpe darstellt, die Geschwindigkeiten eines oder beider Kolben **32**, **42** so angepasst werden, dass sich der Gesamtflow nicht unerwünscht verändert.

[0087] Wegen der kurzen Messphase **103** ist zu diesem Zeitpunkt t_5 der thermische Effekt nur zu einem geringen Teil abgeklungen, d.h. das zu fördernde Medium oder Lösungsmittel ist immer noch wärmer als der umgebende Arbeitskopf **31**, **41**. Der weitere Temperatúrausgleich findet während der Ausgleichsphase (d.h. während der Übergabe und der darauf folgenden Förderphase) statt. Die aus der Temperaturänderung resultierende Volumenkontraktion reduziert den am Ausgang **74** der gesamten Doppelkolbenpumpe **3** gelieferten Flow. Ohne weitere Maßnahmen, d.h. bei Anwendung des Bewegungsprofils **117** bzw. der Geschwindigkeitskurve **127** (mittleres bzw. unteres Diagramm in **Fig. 4**), würde also nach Beginn der Übergabe der von der gesamten Doppelkolbenpumpe gelieferte Flow und somit auch der Systemdruck P_{Sys} entsprechend der Kurve **107** in unerwünschter Weise einbrechen.

[0088] Um dies zu vermeiden, wird die Volumenkontraktion erfindungsgemäß aus dem zeitlichen Verlauf der gemessenen Druckkurve **102** errechnet und durch eine entsprechend überlagerte Kolbenbewegung $s_{corr}(t)$ ausgeglichen.

[0089] Zur Berechnung der Volumenkontraktion werden zunächst die Verhältnisse betrachtet, die sich ergäben, wenn der Kolben nach der Messphase **103**, also ab dem Zeitpunkt t_4 , einfach weiterhin stehen bliebe. In diesem Fall würde sich die Kurve **102** fortsetzen und der Druck somit der Kurve **105** folgen. Diese Kurve kann relativ einfach aus der gemessenen Druckkurve **102** extrapoliert werden, weil der prinzipielle Verlauf derartiger Ausgleichsvorgänge bekannt ist. In erster Näherung verläuft der Ausgleichsvorgang nach folgender Gleichung:

$$P_{theor}(t) = P_e + (P_M - P_e) \cdot e^{-\frac{t-t_3}{\tau}} \quad (2)$$

[0090] Dabei ist P_e der Enddruck, der theoretisch nach vollständigem Abklingen des Ausgleichsvorgangs erreicht würde, P_M der Anfangsdruck zum Zeitpunkt t_3 und τ die Zeitkonstante des Ausgleichsvorgangs (diese kann beispielsweise ca. 3 s betragen). Dieser Funktionsansatz nach Gleichung (2) wird an die im Messintervall **103** aufgenommenen Daten angefitet, d.h. die unbekannten Parameter P_e und τ werden, z.B. mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, so optimiert, dass der Funktionsverlauf $P(t)$ optimal mit den Messdaten übereinstimmt.

[0091] Die auf diese Weise bestimmte Funktion entspricht der theoretischen Druckkurve **105**, die sich ergäbe, wenn der Arbeitskolben auch nach dem Zeitpunkt t_4 weiterhin stehen bliebe.

[0092] Wäre der thermische Effekt nicht vorhanden, würde der Druck bereits ab dem Zeitpunkt t_3 konstant bei $P = P_M$ verharren. Folglich muss vom rechten Teil von Gleichung (2) lediglich P_M subtrahiert werden, um die durch den thermischen Effekt verursachte (negative) theoretische Druckänderung $\Delta P_{\text{theor}}(t)$ zu erhalten:

$$\Delta P_{\text{theor}}(t) = P_e - P_M + (P_M - P_e) \cdot e^{-\frac{t-t_3}{\tau}} \quad (2)$$

[0093] Die diesem Verlauf der Druckänderung $\Delta P_{\text{theor}}(t)$ theoretisch zur Kompensation des thermischen Effekts entsprechende Korrekturbewegung $s_{\text{corr_theor}}(t)$ des Arbeitskolbens kann mit Hilfe des nach Gleichung (1) zu ermittelnden Kompressionskoeffizienten Q_C berechnet werden:

$$s_{\text{corr_theor}}(t) = -Q_C \cdot \Delta P_{\text{theor}} = -Q_C \cdot (P_e - P_M + (P_M - P_e) \cdot e^{-\frac{t-t_3}{\tau}}) \quad (4)$$

[0094] Die vorstehenden Berechnungen beziehen sich zwar auf die Verhältnisse bei geschlossenem Auslassventil **38, 48**, die Volumenkontraktion ist aber unabhängig davon, ob das Auslassventil offen oder geschlossen ist. Daher ist die berechnete Korrekturbewegung auch bei offenem Auslassventil **38, 48** anwendbar.

[0095] Derjenige Anteil des thermischen Effekts, der vor Beginn der Übergabe auftritt, also für $t < t_5$, wird während der Restkompression automatisch ausgeglichen, da der Druck der Arbeitspumpe während der Restkompression auf jeden Fall bis zum Systemdruck P_{Sys} bzw. bis zum Öffnen des Auslassventils **38, 48** hochgefahren wird.

[0096] Demzufolge muss bzw. darf ab dem Zeitpunkt t_5 nur noch die verbleibende Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr_theor}}(t)$ ausgeführt werden. Für die so korrigierte Korrekturabhängigkeit ergibt sich also der Zusammenhang

$$s_{\text{corr}}(t) = s_{\text{corr_theor}}(t) - s_{\text{corr_theor}}(t_5) \quad (5)$$

wobei von Gleichung (4) der Wert $s_{\text{corr_theor}}(t_5)$ subtrahiert wird. Damit ergibt sich insgesamt folgende Beziehung für die Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$:

$$s_{\text{corr}}(t) = s_{\text{corr_theor}}(t) - s_{\text{corr_theor}}(t_5) = -Q_C \cdot (P_M - P_e) \cdot (e^{-\frac{t-t_3}{\tau}} - e^{-\frac{t_5-t_3}{\tau}}) \quad (6)$$

[0097] Der betreffende Arbeitskolben **32, 42** wird zusätzlich zur normalen Kolbenbewegung (Kurve **117** im mittleren Diagramm in [Fig. 4](#)) um den auf diese Weise berechneten Weg $s_{\text{corr}}(t)$ verschoben, so dass sich Kurve **116** ergibt. Hierdurch wird das freie Volumen **33, 43** der betreffenden Kolben-Zylindereinheit **31, 41** geringer als dies ohne Korrektur der Fall wäre, wodurch die Volumenkontraktion ausgeglichen wird. In Geschwindigkeiten ausgedrückt, wird statt der normalen Kolbengeschwindigkeit **127** zunächst eine höhere Kolbengeschwindigkeit gemäß Kurve **126** gefahren, so dass ein zusätzlicher Flow zur Kompensation des thermischen Effekts geliefert wird. Hierdurch wird ein Druckeinbruch gemäß Kurve **107** vermieden, und der Druck folgt Kurve **106** (vgl. das untere Diagramm in [Fig. 4](#)).

[0098] Grundsätzlich könnte bei der vorstehenden Variante für das Anpassen an die in der Messphase erfassten Messwerte auch eine andere Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ verwendet werden, und aus dieser, insbesondere deren Funktionsparametern, die Parameter P_e und τ der theoretischen Korrekturabhängigkeit nach Gleichung (4) bzw. der Korrekturabhängigkeit nach Gleichung (6) berechnet werden.

[0099] In der vorstehend erläuterten Variante wurde jedoch als Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ die theoretische Abhängigkeit $P_{\text{theor}}(t)$ nach Gleichung (2) verwendet.

[0100] Durch die Implementierung dieses Verfahrens in der Steuereinrichtung **5** kann der Flow- bzw. Druckeinbruch, der bei der parallelen Doppelkolbenpumpe **3** normalerweise aufgrund der Kompressionswärme während und nach der Übergabe auftreten würde, vollständig kompensiert oder zumindest drastisch reduziert werden. Gleiches gilt selbstverständlich auch für den nicht explizit erläuterten Fall des Anwendens dieser Vorgehensweise auf eine serielle Doppelkolbenpumpe nach [Fig. 1](#).

[0101] In jedem Fall wird bei all diesen Varianten nach der Kompressionsphase, jedoch vor Beginn der Übergabe, also vor Beginn der Förderphase (bzw. der Ausgleichsphase), eine kurze Messphase eingeführt, in welcher der zeitliche Druckverlauf, der aus dem beginnenden thermischen Ausgleichsvorgang der Kompressionswärme resultiert, gemessen wird, wobei aus diesem gemessenen Druckverlauf der zu erwartende weitere zeitliche Verlauf der Volumenkontraktion bzw. eine Korrekturbewegung der Kolben berechnet wird, die zum Ausgleich dieser Volumenkontraktion erforderlich ist.

[0102] Wird die Messphase in einem Bereich durchgeführt, in welcher der Druck annähernd dem Systemdruck P_{Sys} entspricht, so kann der Einfluss der Restkompression und damit der Einfluss der in dieser zugeführten Energie vernachlässigt werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, die Messphase bei einem geringeren Druck durchzuführen (bei dem sich die Kompressibilität des Mediums bereits auswirkt) und die Parameter P_e und τ , die bei den niedrigeren Drücken gemessen werden, unter Berücksichtigung einer theoretisch oder empirisch ermittelten Vorschrift in die Parameter umzurechnen, die sich bei Druckwerten in der Nähe des Systemdrucks P_{Sys} ergeben.

[0103] Grundsätzlich besteht jedoch die Möglichkeit, alle zur Berechnung der Korrekturbewegung erforderlichen Informationen im Laufe des Verfahrens durch Messungen zu gewinnen. Daher kann sich das Verfahren automatisch an nahezu beliebige Lösungsmittel anpassen. Im Unterschied zu bekannten Verfahren, bei denen die Korrektur aus bereits bekannten physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel berechnet wird, ist es bei einer derartigen Realisierung des vorstehend erläuterten Verfahrens nicht nötig, die Art des gerade verwendeten Lösungsmittels einzugeben oder die Lösungsmittelleigenschaften eigens zu ermitteln oder zu hinterlegen. Dies ist von besonderem Vorteil bei Gradientenpumpen nach dem LPG-Prinzip, bei denen die Lösungsmittel am oder vor dem Pumpeneingang in variabler Zusammensetzung gemischt werden, so dass sich die Eigenschaften der Mischung in Abhängigkeit vom jeweiligen Mischungsverhältnis ändern. Das erfindungsgemäße Verfahren ermittelt automatisch die optimale Korrekturbewegung für das gerade aktuelle Mischungsverhältnis. Bei einigen Lösungen nach dem Stand der Technik müssen die physikalischen Eigenschaften für jedes vorkommende Mischungsverhältnis bekannt sein, was einen sehr großen Aufwand erfordert.

[0104] Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass es unabhängig von Änderungen des Systemdrucks arbeitet. Selbst wenn während der kurzen Messphase eine Systemdruckänderung stattfindet, stört dies die Messung nicht, da während der Messung das betreffende Auslassventil noch geschlossen ist. Während die Korrektur vorgenommen wird, haben Änderungen des Systemdrucks ebenfalls keinen störenden Einfluss, da die Korrektur unabhängig vom Druck rein volumetrisch durch im Voraus berechnete Kolbenbewegungen erfolgt. Im Unterschied dazu können Druckregelschleifen, wie sie bei mehreren der bekannten Lösungsansätze vorgeschlagen werden, durch Änderungen des Systemdrucks störend beeinflusst werden, was dann eine fehlerhafte Korrektur zur Folge hat.

[0105] Ein weiterer, wesentlicher Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass es auch bei hohen Flowraten bzw. kurzen Zykluszeiten anwendbar ist, da der Messvorgang nur wenig Zeit beansprucht und die Korrektur ohne zusätzlichen Zeitbedarf der normalen Kolbenbewegung überlagert wird. Es muss nicht abgewartet werden, bis der thermische Effekt weitgehend abgeklungen ist, was Einschränkungen bzgl. der maximalen Flowrate zur Folge hätte.

[0106] Über die oben genannten spezifischen Vorteile hinaus bietet die Erfindung die gleichen Vorteile wie die bekannten Lösungen nach dem Stand der Technik: Auch bei hohen Arbeitsdrücken und stark kompressiblen Lösungsmitteln werden Flow- bzw. Druckeinbrüche, die durch das Abgeben der Kompressionswärme an den Pumpenkopf verursacht werden, nahezu vollständig beseitigt.

[0107] Im Folgenden werden Varianten des grundlegenden Verfahrens beschrieben, auf welche die vorgenannten Vorteile ebenfalls zutreffen.

[0108] In der vorstehenden Erläuterung wurde vorteilhafterweise der Messdruck P_M , bei dem die Messphase **103** beginnt, gleich dem oberen Messdruck für die Bestimmung der Kompressibilität bzw. des Kompressionsquotienten Q_C gewählt. Mit anderen Worten: Die Messphase zur Bestimmung der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$

schließt sich unmittelbar an die Phase der Messung der Druckwerte zur Bestimmung des Kompressionsquotienten an. Dies ist zwar zweckmäßig, aber nicht zwingend erforderlich. Die beiden Messungen müssen lediglich in etwa im gleichen Druckbereich erfolgen. Der Kompressionsquotient kann beispielsweise auch bei etwas niedrigeren Drücken bestimmt werden.

[0109] Grundsätzlich kann selbstverständlich auch der Kompressionsquotient oder ein Wert für die Kompressibilität für das betreffende zu fördernde Medium vorgegeben und in der Steuereinrichtung **5** gespeichert sein. Allerdings verzichtet man bei dieser Variante auf den Vorteil, dass sich das Verfahren automatisch an das zu fördernde Medium anpasst.

[0110] Bei allen vorstehend und nachstehend diskutierten Varianten muss die Korrekturbewegung $s_{\text{corr}}(t)$ nicht zwangsläufig mit dem betreffenden Arbeitskolben ausgeführt werden, sondern die Korrektur kann im Falle einer seriellen Pumpe auch mit dem Ausgleichskolben **22** bzw. bei einer parallelen Pumpe auch mit dem zweiten Arbeitskolben **32**, **42** ausgeführt werden, solange dessen Auslassventil geöffnet ist. Ebenso ist es möglich, die Korrekturbewegung auf beide Kolben zu verteilen. In diesem Fall muss die Summe der Korrekturbewegungen gleich der bestimmten Korrekturbewegung $s_{\text{corr}}(t)$ sein.

[0111] Die einfachste und daher bevorzugte Ausführungsform ist aber dennoch, die Korrektur mit dem Arbeitskolben auszuführen, der zuvor das Medium komprimiert hat.

[0112] In einer weiteren Variante des Verfahrens kann während des Messintervalls **103** ein Druckregelkreis die Bewegung des Arbeitskolbens so steuern, dass der Druck der Arbeitspumpe für die Dauer des Messintervalls konstant bleibt. Als Messsignal wird dann nicht der zeitliche Verlauf des Drucksignals, sondern stattdessen der zeitliche Verlauf der betreffenden Kolbenposition aufgezeichnet und ausgewertet. Die Steuereinrichtung muss hierfür selbstverständlich zwingend so ausgebildet sein, dass die Kolbenposition ausreichend genau erfasst werden kann. Dies bedeutet allerdings nicht zwangsläufig, dass für die Erfassung eine eigene Vorrichtung vorhanden sein muss. Da die Kolbenpositionen bzw. -geschwindigkeiten von der gleichen Steuervorrichtung vorgegeben werden, kann es durchaus ausreichend sein, diese Vorgabewerte heranzuziehen. Bei vielen Antriebssystemen kann man dann davon ausgehen, dass die tatsächliche mechanische Kolbenposition hinreichend genau mit der Vorgabe übereinstimmt.

[0113] Die Vorgehensweise ist analog zu der vorstehend beschriebenen. Da jedoch hier die während des Messintervalls **103** aufgenommenen Kolbenpositionsdaten unmittelbar die Korrekturfunktion repräsentieren, entfällt der Term $-Q_C$ in Gleichung (4) und die Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$, für die die Parameter s_e und τ zu bestimmen sind, lautet:

$$s_{\text{corr}}(t) = (s_M - s_e) \cdot \left(e^{-\frac{t-t_3}{\tau}} - e^{-\frac{t_5-t_3}{\tau}} \right) \quad (7)$$

wobei hier zur Beschreibung der theoretisch zur Kompensation des thermischen Effektes erforderlichen Korrekturbewegung die Beziehung

$$s_{\text{corr_theor}}(t) = (s_M - s_e) \cdot e^{-\frac{t-t_3}{\tau}} \quad (8)$$

verwendet wurde. Die unbekannten Parameter s_e und τ werden analog zur bereits beschriebenen Vorgehensweise unter Verwendung einer Messfunktion $s_{\text{mess}}(t)$ bestimmt. Im einfachsten Fall kann wieder die Beziehung nach Gleichung (7) als Messfunktion $s_{\text{mess}}(t)$ verwendet werden, wenn die Messung in der Nähe des Systemdrucks P_{Sys} durchgeführt wird. In diesem Fall gilt somit:

$$s_{\text{mess}}(t) = s_{\text{corr_theor}}(t) = (s_M - s_e) \cdot e^{-\frac{t-t_3}{\tau}} \quad (9)$$

[0114] Grundsätzlich kann jedoch auch hier wieder auch eine andere Abhängigkeit als Messabhängigkeit verwendet und aus deren Verlauf oder deren Funktionsparametern die Parameter der Korrekturabhängigkeit nach Gleichung (7) bestimmt werden.

[0115] Im Unterschied zu den im Stand der Technik vorgeschlagenen Druckregelkreisen wird hier nicht der Systemdruck geregelt, sondern der Druck der Arbeitspumpe während des Messintervalls. Da zu diesem Zeit-

punkt das zugehörige Auslassventil noch geschlossen ist, wird der Druckregelkreis nicht durch eventuelle Änderungen des Systemdrucks beeinflusst.

[0116] Wie oben beschrieben, muss das Messintervall **103** (oder auch das entsprechende Messintervall bei der Bestimmung des Verlaufs der Kolbenposition bei konstant geregeltem Druck) eine gewisse Mindestdauer aufweisen, um die gemessene Druckkurve ausreichend genau bestimmen zu können. Die Anforderungen an die Genauigkeit der Messung können stark verringert werden, wenn die Zeitkonstante τ als fest angenommen wird. Dann ist der einzig variable Parameter in den Gleichungen der Enddruck P_e bzw. die Endposition s_e . Um diese Parameter zu bestimmen, genügen zwei Messpunkte zu Beginn und am Ende des Messintervalls. Da diese beiden Messpunkte zeitlich relativ weit auseinander liegen, geht das Rauschen weniger stark in das Ergebnis der Berechnung ein. Umgekehrt wird auf diese Weise auch bei einem kürzeren Messintervall noch ein ausreichend genaues Ergebnis erreicht. Eine solche Verkürzung des Messintervalls ist dann von Interesse, wenn die Zykluszeit der Pumpe kurz ist, d.h. vor allem bei hohen Flowraten.

[0117] Bisher wurde bei den vorstehenden Varianten nicht darauf eingegangen, dass der betreffende Arbeitskolben **32**, **42** ab der Übergabe das im Arbeitskopf befindliche Lösungsmittel fördert und somit in Bewegung setzt. Hierdurch verbessert sich der Wärmeaustausch zwischen dem Medium und den umgebenden Komponenten, so dass das Lösungsmittel schneller abkühlt als wenn es stillsteht. Somit findet die Volumenkontraktion schneller statt.

[0118] Daher muss auch die Kolbenbewegung zur Kompensation des thermischen Effekts schneller ausgeführt werden. Dies kann erfindungsgemäß erreicht werden, indem die Zeitkonstante τ der Kompensationsbewegung mit einem variablen Faktor multipliziert wird, welcher mit steigendem Pumpenflow geringer wird. Bei geringem Flow, d.h. wenn während des thermischen Effekts nahezu keine Kolbenbewegung stattfindet, ist dieser Faktor ca. 1, d.h. die Korrektur wird mit der berechneten Zeitkonstante ausgeführt. Bei hohem Flow wird der Faktor kleiner, so dass sich die angewandte Zeitkonstante entsprechend verkürzt.

[0119] Die Funktion, nach der der Faktor berechnet werden muss, hängt von der Geometrie der fluidischen Komponenten der Pumpe ab. In der Praxis genügt jedoch beispielsweise der folgende einfache Ansatz, bei dem sich der Faktor mit wachsendem Flow linear verringert:

$$\tau_{eff} = \tau_{calc} \cdot \left(1 - k \cdot \frac{Fl}{Fl_{max}}\right) \quad (10)$$

[0120] Dabei ist mit τ_{eff} die berechnete Zeitkonstante bezeichnet, die für die Berechnung der Korrekturbewegung anstelle von τ in Gleichung (6) bzw. Gleichung (7) eingesetzt wird. τ_{calc} ist die berechnete Zeitkonstante, die durch Anfitzen der jeweiligen Messabhängigkeit $P_{mess}(t)$ bzw. $s_{mess}(t)$ an die Kurve **102** bestimmt wurde (für den Fall, dass die Messabhängigkeit gleich der theoretischen Korrekturabhängigkeit $P_{theor}(t)$ bzw. $s_{theor}(t)$ gewählt wird), k ist ein festzulegender Faktor zwischen 0 und 1, Fl ist der eingestellte Flow der betreffenden Doppelkolbenpumpe sowie Fl_{max} der maximal mögliche Flow der Pumpe.

[0121] Bei Flow = 0 ist $\tau_{eff} = \tau_{calc}$. Mit steigendem Flow verringert sich τ_{eff} linear. Bei $k = 0,8$ und maximalem Flow ergibt sich $\tau_{eff} = 0,2\tau_{calc}$.

[0122] Der Faktor k kann einfach experimentell für einen bestimmten Pumpentyp optimiert werden. Dazu wird die Pumpe bei hohem Druck und mittlerem bis hohem Flow betrieben und der Wert von k so variiert, dass sich ein optimales Pulsationsverhalten ergibt.

[0123] Bei den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen erfolgt die Erfassung des thermischen Effekts im Messintervall **103** vorzugsweise kurz vor der Übergabe, die zum Zeitpunkt t_5 beginnt. Dabei muss stets sichergestellt sein, dass die Übergabe rechtzeitig abgeschlossen ist, bevor die andere Pumpe das Ende ihres Förderweges erreicht. Falls sich der eingestellte Flow der Doppelkolbenpumpe **3** während des Messintervalls **103** oder kurz davor erhöht, erreicht die andere Pumpe das Ende ihres Förderweges früher als ursprünglich angenommen, so dass sich die verfügbare Messzeit plötzlich stark verkürzt.

[0124] Dieses Problem lässt sich durch die nachfolgend beschriebene alternative Ausführungsform vermeiden. Diese Variante beruht darauf, dass bei Pumpen der beschriebenen Bauart das freie Volumen **13** bzw. **33** oder **43** ([Fig. 1](#) bzw. [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#)) im betreffenden Arbeitskopf wegen unvermeidlicher Totvolumina auch dann nicht Null wird, wenn der Kolben in der vorderen Endposition steht. Das dann verbleibende freie

Restvolumen steht am Ende der Übergabe unter dem Systemdruck P_{Sys} . Wird der Kolben anschließend zurückgezogen, um neues Lösungsmittel anzusaugen, wird dieses Restvolumen zunächst dekomprimiert, bis der Druck im Arbeitskopf den Umgebungsdruck erreicht und neues Lösungsmittel angesaugt wird.

[0125] Während dieser Dekompression findet ebenfalls ein thermischer Effekt statt, da das Lösungsmittel aufgrund der Entspannung abkühlt und sich der Druck daher schneller verringert, als dies aufgrund der Kolbenbewegung zu erwarten wäre. Dieser thermische Effekt verläuft umgekehrt wie bei der Kompression und kann erfindungsgemäß in analoger Art und Weise erfasst werden.

[0126] Fig. 5 zeigt ähnlich wie Fig. 4 den Druck P , die Kolbenposition s_p und die Geschwindigkeit v_p des Arbeitskolbens. Zu Beginn fördert der Arbeitskolben Lösungsmittel und erreicht zum Zeitpunkt t_{20} seine vordere Endposition. Nun wird der Kolben mit der Geschwindigkeit v_{21} zurückgezogen. Hierdurch steht dem verbleibenden freien Restvolumen mehr Raum zur Verfügung, und der Druck sinkt schnell ab. Dieser Vorgang wird im Folgenden als Dekompression bezeichnet.

[0127] Die Dekompression wird zum Zeitpunkt t_{21} bzw. bei Erreichen des Drucks P_{MD} unterbrochen, d.h. der Kolben wird angehalten ($v_{20} = 0$). Hiermit beginnt das Messintervall **203**. Analog zu den oben beschriebenen Vorgängen findet während des Messintervalls ein thermischer Ausgleichsvorgang statt, bei dem sich das zuvor abgekühlte Lösungsmittel erwärmt. Dies führt zu einem Druckanstieg gemäß Kurve **202**, der messtechnisch erfasst wird. Ab den Zeitpunkt t_{22} wird die restliche Dekompression durchgeführt, d.h. der Kolben wird weiter zurückgezogen. Zum Zeitpunkt t_{23} ist der Umgebungsdruck erreicht, das Einlassventil **17** bzw. **37** oder **47** öffnet und die Ansaugphase **110** beginnt, während derer neues Lösungsmittel angesaugt wird. Der Kolben erreicht zum Zeitpunkt t_1 seine hintere Endposition. Anschließend folgt die Kompression **101**, bei der sich der Kolben mit der Geschwindigkeit v_2 vorwärts bewegt. Am Ende der Kompression, d.h. ab dem Zeitpunkt t_5 , wird wie oben beschrieben die Kompressionswärme abgegeben, was eine Volumenkontraktion zur Folge hat, die ohne weitere Maßnahmen zu einem Druckeinbruch **107** führen würde.

[0128] Bei dieser Ausführungsform wird der zeitliche Verlauf dieser Volumenkontraktion aus den im Messintervall **203** gewonnenen Daten abgeschätzt und in der gleichen Weise wie oben beschrieben ausgeglichen, indem anstelle der Kolbenbewegung **117** eine korrigierte Kolbenbewegung **116** ausgeführt wird.

[0129] Da die Messung des thermischen Effekts bei dieser Variante der Erfindung erst während der Dekompression und somit in der Nähe der vorderen Endposition des Kolbens erfolgt, ist das wirksame Flüssigkeitsvolumen deutlich geringer als das Flüssigkeitsvolumen am Ende der Kompression. Außerdem befindet sich der größte Teil dieses Flüssigkeitsvolumens in einem schmalen Bereich zwischen dem Kolben und dem Pumpenkopf. Daher ist der Wärmekontakt zwischen Flüssigkeit und Pumpenkopf deutlich besser als wenn der Kolben weiter hinten steht. Beides führt dazu, dass die Zeitkonstante τ_D dieses thermischen Ausgleichsvorgangs erheblich kürzer ist als die Zeitkonstante τ , die in der Kompressionsphase bzw. gegen Ende der Kompressionsphase wirksam ist. Daher genügt zur Erfassung des Ausgleichsvorgangs ein erheblich kürzeres Messintervall **203** als bei dem oben beschriebenen Verfahren mit Messung am Ende der Kompressionsphase.

[0130] Bei dieser Ausführungsform kann somit als Messabhängigkeit die Beziehung

$$P_{\text{mess}}(t) = P_{\text{MD}} + (P_{\text{eD}} - P_{\text{MD}}) \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_{21}}{\tau_D}}\right) \quad (11)$$

verwendet werden, wobei mit τ_D die Zeitkonstante dieser exponentiell verlaufenden Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ bezeichnet ist, mit P_{eD} der Enddruck, der sich am Ende des thermischen Ausgleichs einstellen würde (wenn die Messphase entsprechend lang gewählt würde) und mit P_{MD} der gemessene Druck zu Beginn der Messphase **203**.

[0131] Der Umrechnungsfaktor zwischen der im Messintervall **203** ermittelten Zeitkonstante τ_D und der für die Korrektur benötigten Zeitkonstante τ , sowie zwischen der im Messintervall **203** bestimmten Druckdifferenz $\Delta P_D = P_{\text{eD}} - P_{\text{MD}}$ und der für die Korrektur benötigten Druckdifferenz $\Delta P = P_{\text{e}} - P_{\text{M}}$ kann empirisch in einem Vorversuch ermittelt werden. Dabei wird die Messung sowohl während der Dekompression im Messintervall **203** als auch am Ende der Kompression im Messintervall **103** vorgenommen, und ein Umrechnungsfaktor zwischen τ und τ_D bzw. zwischen ΔP und ΔP_D bestimmt. Dieser Vorversuch kann auch vollautomatisch erfolgen, wenn gerade keine Flowänderung zu erwarten ist.

[0132] In der Praxis genügt es aber in der Regel, für beide Zeitkonstanten τ und τ_D ohne Umrechnung direkt die empirisch ermittelten Werte anzusetzen und daraus die korrigierte Kolbenbewegung **116** zu errechnen. Denn in vielen Fällen wird man davon ausgehen können, dass die Zeitkonstanten im normalen Betrieb genauso sind wie bei einem Vorversuch. D.h. im normalen Betrieb wird für die Messung nach der Dekompression die im Vorversuch bestimmte Zeitkonstante τ_D angesetzt, statt die Zeitkonstante erneut aus den Messwerten zu bestimmen. Ebenso wird für die Berechnung der Kompensationsbewegung direkt die im Vorversuch bestimmte Zeitkonstante τ verwendet, ohne diese durch Umrechnung von τ_D zu errechnen.

[0133] Um bei der Messung in der Dekompressionsphase weitgehend gleiche Verhältnisse zu schaffen wie am Ende der Kompressionsphase, ist es günstig, wenn der Anfangsdruck der Messung P_{MD} nahezu gleich dem Umgebungsdruck ist und wenn die Dekompression möglichst schnell ausgeführt wird. Dabei darf P_{MD} nicht gleich dem Umgebungsdruck gewählt werden, da sonst bereits geringe Ungenauigkeiten der Drucksensoren **7** dazu führen können, dass vor der Messung neues Lösungsmittel angesaugt wird. P_{MD} kann jedoch auch deutlich höher als der Umgebungsdruck gewählt werden, wobei in diesem Fall das Messergebnis entsprechend dem geringeren Druckunterschied umgerechnet werden muss.

[0134] Diese Ausführungsform ermöglicht es, die Messung in einem unkritischen Zeitintervall vorzunehmen und mit einer kürzeren Messdauer auszukommen. Falls sich während der Messung der geforderte Pumpenflow erhöht, kann die Verkürzung der zur Verfügung stehenden Gesamtzeit problemlos durch eine höhere Ansauggeschwindigkeit oder eine schnellere Kompression abgefangen werden. Es steht somit auch in diesem Fall die volle benötigte Messdauer zur Verfügung.

[0135] Selbstverständlich kann auch bei dieser Variante anstelle des Konstanthaltens der Kolbenposition und der Erfassung des Druckverlaufs in der Messphase auch der Druck konstant geregelt und als Messgröße die Kolbenposition erfasst werden.

[0136] Analog zu den vorstehend erläuterten Ausführungsformen kann hier als Messabhängigkeit die Beziehung

$$s_{mess}(t) = s_{MD} + (s_{eD} - s_{MD}) \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_{21}}{\tau_D}}\right) \quad (12)$$

verwendet werden. Der Umrechnungsfaktor zwischen der in der Dekompressionsphase ermittelten Zeitkonstante τ_D und der für die Korrektur benötigten Zeitkonstante τ , sowie zwischen der in der Dekompressionsphase bestimmten Wegdifferenz $\Delta s = s_{eD} - s_{MD}$ und der für die Korrektur benötigten Druckdifferenz $\Delta s = s_e - s_M$ kann wie vorstehend beschrieben in einem Vorversuch ermittelt werden.

[0137] Abschließend sei darauf hingewiesen, dass selbstverständlich alle vorstehend erläuterten Varianten miteinander kombiniert werden können, soweit dies sinnvoll ist und sich die Varianten nicht gegenseitig ausschließen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 334994 B1 [[0009](#)]
- US 5114314 A [[0009](#)]
- US 4137011 A [[0013](#)]
- US 5108264 A [[0025](#), [0026](#), [0027](#), [0029](#)]
- US 2008/0206067 A1 [[0027](#)]
- US 2010/0040483 A1 [[0028](#)]
- WO 2006/103133 A1 [[0029](#)]
- US 4255088 A [[0080](#)]

Patentansprüche

1. Steuervorrichtung zur Steuerung einer Kolbenpumpeneinheit für die Flüssigkeitschromatographie, insbesondere die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie,

(a) wobei die Kolbenpumpeneinheit wenigstens zwei phasenversetzt zyklisch arbeitende Kolben-Zylindereinheiten aufweist, die an einem Ausgangsport einen vorgegebenen Fluss eines zu fördernden flüssigen Mediums erzeugen, wobei sich am Ausgangsport, abhängig von einem damit verbundenen fluidischen Lastwiderstand, ein Systemdruck einstellt,

(b) wobei die Steuervorrichtung eine Antriebseinrichtung für die wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten hinsichtlich der Kolbenbewegung ansteuert,

(c) wobei in einer Kompressionsphase eines Zyklus jeder der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten eine nicht-isotherme Kompression des Mediums von einem Ausgangsdruck auf den Systemdruck erfolgt, und wobei sich in einer sich anschließenden Förderphase, in welcher der Fluss zumindest auch von der betreffenden Kolben-Zylindereinheit bestimmt wird, das während der Kompressionsphase erwärmte Medium während einer Ausgleichsphase der Förderphase abkühlt, und

(d) wobei in einer sich an die Förderphase anschließenden Dekompressionsphase des Zyklus der betreffenden Kolben-Zylindereinheit eine nicht-isotherme oder adiabatische Expansion des Mediums vom Systemdruck auf den Umgebungsdruck erfolgt, und wobei in einer sich anschließenden Befüllphase der betreffenden Kolben-Zylindereinheit zu förderndes Medium in das Zylindervolumen der betreffenden Kolben-Zylindereinheit gefördert oder von dieser angesaugt wird,

dadurch gekennzeichnet,

(e) dass die Steuervorrichtung zur Erfassung des Drucks im Zylindervolumen wenigstens einer ersten der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheit ausgebildet ist,

(f) dass die Steuervorrichtung während einer Messphase der Kompressionsphase der ersten Kolben-Zylindereinheit oder während einer Messphase der Dekompressionsphase der ersten Kolben-Zylindereinheit die Antriebseinrichtung für die erste Kolben-Zylindereinheit für eine vorbestimmte Zeitspanne stillsetzt und dabei Messdaten erfasst, die den zeitlichen Verlauf des Drucks kennzeichnen, und

(g) dass die Steuervorrichtung die während der Messphase erfassten Messdaten zur Bestimmung einer Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ zur Korrektur der Kolbenbewegung zumindest einer der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten während der Ausgleichsphase verwendet und die zumindest eine der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten unter Verwendung der Korrekturabhängigkeit während der Ausgleichsphase so ansteuert, dass durch die thermische Ausgleichsvorgänge verursachte Flussschwankungen im Wesentlichen kompensiert werden.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuervorrichtung die Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ so bestimmt, dass die durch die Kompressibilität des Mediums verursachten Flussschwankungen durch eine Addition der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ und der Kolbenbewegung der zumindest einen der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten, die ohne eine Berücksichtigung der Kompressibilität des Mediums den gewünschten Fluss bewirken würde, kompensiert werden.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuervorrichtung zur Bestimmung der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ eine vorgegebene, vorzugsweise analytische theoretische Abhängigkeit $P_{\text{theor}}(t)$ für den zeitlichen Verlauf des Drucks verwendet und einen oder mehrere Parameter dieser Abhängigkeit unter Verwendung der während der Messphase erfassten Messdaten bestimmt.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung bei der Bestimmung der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ den in der Zeitspanne vom Beginn der Messphase bis zum Beginn der Ausgleichsphase erfolgenden thermischen Ausgleich berücksichtigt.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung die Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ für die Kolbenbewegung $s(t)$ unter Verwendung der Beziehung

$$s_{\text{corr}}(t) = s_{\text{corr_theor}}(t) - s_{\text{corr_theor}}(t_5)$$

ermittelt, wobei mit t_5 der Zeitpunkt des Beginns der Ausgleichsphase bezeichnet ist, und wobei die theoretisch zur Kompensation des thermischen Effekts erforderliche Korrekturbewegung des Arbeitskolbens $s_{\text{corr_theor}}(t)$ unter Verwendung der Beziehung

$$s_{\text{corr_theor}}(t) = -Q_C \cdot \Delta P_{\text{theor}}(t)$$

bestimmt wird, wobei mit Q_C der Kompressionskoeffizient $Q_C = \Delta s / \Delta P$ im Bereich der Messphase bezeichnet ist, der sich als Verhältnis der Druckänderung ΔP für eine zugehörige Wegstrecke Δs des betreffenden Kolbens ergibt, und wobei mit $\Delta P_{\text{theor}}(t)$ der Verlauf der theoretischen Druckdifferenz bezeichnet ist, der den thermischen Ausgleichsvorgang beschreibt und der sich aus dem Verlauf der theoretischen Abhängigkeit $P_{\text{theor}}(t)$ minus dem Wert für den Druck P_M zum Zeitpunkt des Beginns der Messphase ergibt.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung als analytische theoretische Abhängigkeit für den zu erwartenden Verlauf des Drucks $P_{\text{theor}}(t)$ die Beziehung

$$P_{\text{theor}}(t) = P_e \cdot (P_M - P_e) \cdot e^{\frac{t-t_3}{\tau}}$$

mit den Parametern P_e und τ_e verwendet, wobei mit P der Druck nach Abschluss des thermischen Ausgleichs und mit τ die Zeitkonstante des Ausgleichsvorgangs bezeichnet ist, und wobei mit P_M der Druck zum Zeitpunkt t_3 des Beginns der Messphase bezeichnet ist.

7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung die Messphase während der Kompressionsphase durchführt und die während der Messphase erfassten Daten für das Bestimmen wenigstens eines Parameters einer Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ derart verwendet, dass die Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ die erfassten Messwerte bestmöglich annähert, und dass die Steuereinrichtung aus den Parametern der Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ die Parameter der theoretischen Abhängigkeit $P_{\text{theor}}(t)$ ermittelt.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung die Messphase zeitlich kurz vor dem Ende der Kompressionsphase durchführt und als Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ die theoretische Abhängigkeit $P_{\text{theor}}(t)$ verwendet.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung die Messphase während der Dekompressionsphase, vorzugsweise zeitlich kurz vor dem Ende der Dekompressionsphase, durchführt und die während der Messphase erfassten Daten für das Bestimmen der Parameter einer Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ derart verwendet, dass die Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ die erfassten Messwerte bestmöglich annähert, und dass die Steuereinrichtung aus den Parametern der Messabhängigkeit $P_{\text{mess}}(t)$ die Parameter der theoretischen Abhängigkeit $P_{\text{theor}}(t)$ ermittelt.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung als Messabhängigkeit die Beziehung

$$P_{\text{mess}}(t) = P_{MD} + (P_{eD} - P_{MD}) \cdot (1 - e^{\frac{t-t_{21}}{\tau_D}})$$

mit den Parametern P_{eD} und τ_D verwendet, wobei mit P_{eD} der Druck nach Abschluss des thermischen Ausgleichs und mit τ_D die Zeitkonstante des Ausgleichsvorgangs in der Dekompressionsphase bezeichnet ist, und wobei mit P_{MD} der Druck zum Zeitpunkt t_{21} des Beginns der Messphase bezeichnet ist, und dass die Steuereinrichtung aus den Druckwerten P_{MD} und P_{eD} oder der Druckdifferenz $\Delta P = P_{eD} - P_{MD}$ und der Zeitkonstante τ_D die Parameter der Korrekturabhängigkeit s_{corr} ermittelt.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung während einer Zeitphase, in welcher der von der Kolbenpumpeneinheit zu fördernde Fluss und die Zusammensetzung des zu fördernden Mediums im Wesentlichen konstant sind, sowohl eine Bestimmung der Parameter der Messabhängigkeit durch eine Messung in der Kompressionsphase nach den Ansprüchen 7 oder 8 als auch eine Bestimmung der Parameter in der Dekompressionsphase nach den Ansprüchen 9 oder 10 durchführt und durch den Vergleich einander entsprechender Parameter jeweils eine Umrechnungsvorschrift, vorzugsweise einen Umrechnungsfaktor, zur Berechnung des betreffenden in der Dekompressionsphase bestimmten Parameters in einen Parameter der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ bestimmt.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet,
(a) dass die Steuereinrichtung während der Kompressionsphase wenigstens zwei Messwerte (P_M , P_C) für den Druck im Volumen der ersten Kolben-Zylindereinheit an wenigstens zwei Kolbenpositionen (s_M , s_C) oder einen Messwert für eine Druckdifferenz ΔP für eine Wegstrecke des Kolbens Δs erfasst und hieraus einen Wert für

die Kompressibilität oder einen Wert für den Kompressionskoeffizienten $Q_C = \Delta s / \Delta P$ ermittelt, wobei beide Messwerte bzw. der Bereich der Druckdifferenz so gewählt sind, dass sie in der Nähe des Systemdrucks liegen, oder

(b) dass der Steuereinrichtung ein Wert für die Kompressibilität oder den Kompressionskoeffizienten Q_C für das zu fördernde Medium bekannt ist, vorzugsweise in der Steuereinrichtung gespeichert ist, und

(c) dass die Steuereinrichtung den Wert für die Kompressibilität oder den Kompressionskoeffizienten Q_C zur Bestimmung der Korrekturabhängigkeit verwendet.

13. Steuervorrichtung zur Steuerung einer Kolbenpumpeneinheit für die Flüssigkeitschromatographie, insbesondere die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie,

(a) wobei die Kolbenpumpeneinheit wenigstens zwei phasenversetzt zyklisch arbeitende Kolben-Zylindereinheiten aufweist, die an einem Ausgangsport einen vorgegebenen Fluss eines zu fördernden flüssigen Mediums erzeugen, wobei sich am Ausgangsport, abhängig von einem damit verbundenen fluidischen Lastwiderstand, ein Systemdruck einstellt,

(b) wobei die Steuervorrichtung eine Antriebseinrichtung für die wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten hinsichtlich der Kolbenbewegung ansteuert,

(c) wobei in einer Kompressionsphase eines Zyklus jeder der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten eine nicht-isotherme oder adiabatische Kompression des Mediums von einem Ausgangsdruck auf den Systemdruck erfolgt, und wobei sich in einer sich anschließenden Förderphase, in welcher der Fluss zumindest auch von der betreffenden Kolben-Zylindereinheit bestimmt wird, das während der Kompressionsphase erwärmte Medium während einer Ausgleichsphase der Förderphase abkühlt, und

(d) wobei in einer sich an die Förderphase anschließenden Dekompressionsphase des Zyklus der betreffenden Kolben-Zylindereinheit eine nicht-isotherme Expansion des Mediums vom Systemdruck auf den Umgebungsdruck erfolgt, und wobei in einer sich anschließenden Befüllphase der betreffenden Kolben-Zylindereinheit zu förderndes Medium in das Zylindervolumen der betreffenden Kolben-Zylindereinheit gefördert oder von dieser angesaugt wird,

dadurch gekennzeichnet,

(e) dass die Steuervorrichtung zur Erfassung des Drucks und der Kolbenposition oder der Geschwindigkeit des Kolbens wenigstens einer ersten der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten und zur Erfassung des Drucks im Volumen der ersten Kolben-Zylindereinheit ausgebildet ist,

(f) dass die Steuervorrichtung während einer Messphase der Kompressionsphase der ersten Kolben-Zylindereinheit oder während einer Messphase der Dekompressionsphase der ersten Kolben-Zylindereinheit die Antriebseinrichtung für die erste Kolben-Zylindereinheit für eine vorbestimmte Zeitspanne derart ansteuert, dass der Druck im Volumen der ersten Kolben-Zylindereinheit konstant ist, und dabei Messdaten erfasst, die den zeitabhängigen Verlauf der Position oder den zeitabhängigen Verlauf der Geschwindigkeit des Kolbens der ersten Kolben-Zylindereinheit kennzeichnen, und

(g) dass die Steuervorrichtung die während der Messphase erfassten Messdaten zur Bestimmung einer Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ zur Korrektur der Kolbenbewegung zumindest einer der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten während der Ausgleichsphase verwendet und die zumindest eine der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten unter Verwendung der Korrekturabhängigkeit während der Ausgleichsphase so ansteuert, dass durch die Kompressibilität des Mediums verursachte Flussschwankungen im Wesentlichen kompensiert werden.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuervorrichtung die Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ so bestimmt, dass die durch die Kompressibilität des Medium verursachten Flussschwankungen durch eine Addition der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ und der Kolbenbewegung der zumindest einen der wenigstens zwei Kolben-Zylindereinheiten, die ohne eine Berücksichtigung der Kompressibilität des Mediums den gewünschten Fluss bewirken würde, kompensiert werden.

15. Vorrichtung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuervorrichtung zur Bestimmung der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ eine vorgegebene, vorzugsweise analytische Abhängigkeit $s_{\text{corr,theor}}(t)$ für den zeitlichen Verlauf der Kolbenposition oder der Kolbengeschwindigkeit verwendet und einen oder mehrere Parameter dieser Abhängigkeit unter Verwendung der während der Messphase erfassten Messdaten bestimmt.

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuervorrichtung bei der Bestimmung der Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ den in der Zeitspanne vom Beginn der Messphase bis zum Beginn der Ausgleichsphase erfolgenden thermischen Ausgleich berücksichtigt.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung die Korrekturabhängigkeit $s_{\text{corr}}(t)$ für die Kolbenbewegung $s(t)$ unter Verwendung der Beziehung

$$s_{\text{corr}}(t) = s_{\text{corr_theor}}(t) - s_{\text{corr_theor}}(t_5)$$

ermittelt, wobei mit t_5 der Zeitpunkt des Beginns der Ausgleichsphase bezeichnet ist.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung die theoretisch zur Kompensation des thermischen Effekts erforderliche Korrekturbewegung des Arbeitskolbens $s_{\text{corr_theor}}(t)$ unter Verwendung der Beziehung

$$s_{\text{corr_theor}}(t) = (s_M - s_e) \cdot e^{-\frac{t-t_3}{\tau}}$$

mit den Funktionsparametern s_e und τ bestimmt, wobei mit s_e die Kolbenposition nach Abschluss des thermischen Ausgleichs und mit τ die Zeitkonstante des Ausgleichsvorgangs bezeichnet ist, und wobei mit s_M die Kolbenposition zum Zeitpunkt t_3 des Beginns der Messphase bezeichnet ist.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung die Messphase während der Kompressionsphase durchführt und die während der Messphase erfassten Daten für das Bestimmen wenigstens eines Parameters einer Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ derart verwendet, dass die Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ die erfassten Messwerte bestmöglich annähert, und dass die Steuereinrichtung aus den Parametern der Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ die Parameter der theoretischen Abhängigkeit $s_{\text{corr_theor}}(t)$ ermittelt.

20. Vorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung die Messphase zeitlich kurz vor dem Ende der Kompressionsphase durchführt und als Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ die theoretische Abhängigkeit $s_{\text{corr_theor}}(t)$ verwendet.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung die Messphase während der Dekompressionsphase, vorzugsweise zeitlich kurz vor dem Ende der Dekompressionsphase, durchführt und die während der Messphase erfassten Daten für das Bestimmen der Parameter einer Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ derart verwendet, dass die Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ die erfassten Messwerte bestmöglich annähert, und dass die Steuereinrichtung aus den Parametern der Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ die Parameter der theoretischen Abhängigkeit $s_{\text{corr_theor}}(t)$ ermittelt.

22. Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung für die Messabhängigkeit $s_{\text{mess}}(t)$ die Beziehung

$$s_{\text{mess}}(t) = s_{MD} + (s_{eD} - s_{MD}) \cdot (1 - e^{-\frac{t-t_{21}}{\tau_D}})$$

mit den Parametern s_{eD} und τ_D verwendet, wobei mit s_{eD} der Druck nach Abschluss des thermischen Ausgleichs und mit τ_D die Zeitkonstante des Ausgleichsvorgangs bezeichnet ist, und wobei mit s_{MD} der Druck zum Zeitpunkt t_{21} des Beginns der Messphase bezeichnet ist.

23. Vorrichtung nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung während einer Zeitphase, in welcher der von der Kolbenpumpeneinheit zu fördernde Fluss und die Zusammensetzung des zu fördernden Mediums im Wesentlichen konstant sind, sowohl eine Bestimmung der Parameter der Messabhängigkeit durch eine Messung in der Kompressionsphase nach den Ansprüchen 19 oder 20 als auch eine Bestimmung der Parameter in der Dekompressionsphase nach den Ansprüchen 21 oder 22 durchführt und durch den Vergleich einander entsprechender Parameter jeweils eine Umrechnungsvorschrift, vorzugsweise einen Umrechnungsfaktor, zur Umrechnung des betreffenden in der Dekompressionsphase bestimmten Parameters in einen entsprechenden Parameter der Korrekturabhängigkeit bestimmt.

24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 12 oder 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Zeitkonstante τ oder die Zeitkonstante τ_D als Konstante mit einem theoretisch oder empirisch ermittelten Wert vorgegeben und vorzugsweise in der Steuereinrichtung gespeichert sind und dass die Steuereinrichtung die vorgegebene Zeitkonstante bei der Bestimmung weiterer Parameter (P_e , s_e , P_{eD} , s_{eD}) verwendet.

25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 12 oder 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinrichtung die Zeitkonstante τ zur Berücksichtigung der Fließbewegung des Mediums korrigiert und hierzu durch eine korrigierte, effektive Zeitkonstante τ_{eff} ersetzt, wobei die Korrektur derart erfolgt, dass die effektive Zeitkonstante τ_{eff} mit steigender Flussrate abnimmt, wobei die Steuereinrichtung die effektive Zeitkonstante τ_{eff} vorzugsweise nach der Beziehung

$$\tau_{\text{eff}} = \tau \cdot \left(1 - k \cdot \frac{Fl}{Fl_{\text{max}}}\right)$$

ermittelt, wobei mit Fl die aktuelle Flussrate und mit Fl_{max} die maximal mögliche Flussrate bezeichnet ist und wobei mit k ein konstanter Faktor zwischen 0 und 1 bezeichnet ist, der experimentell oder durch Simulation für den betreffenden Pumpentyp ermittelt wird.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

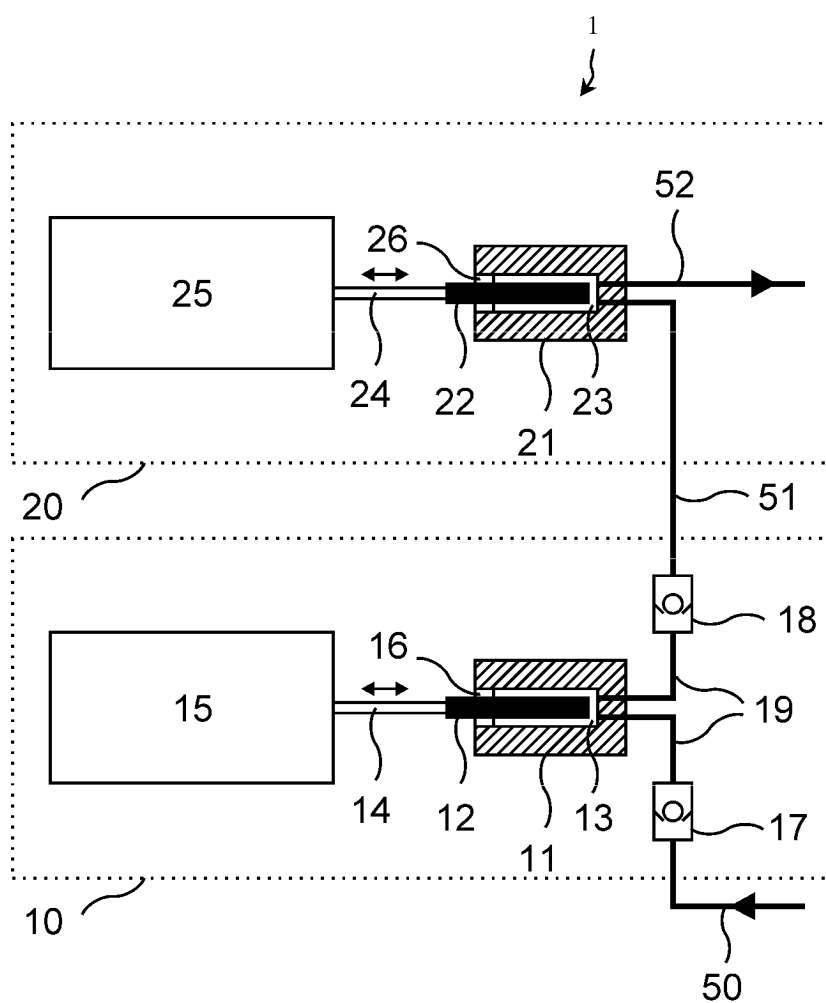


Fig. 1

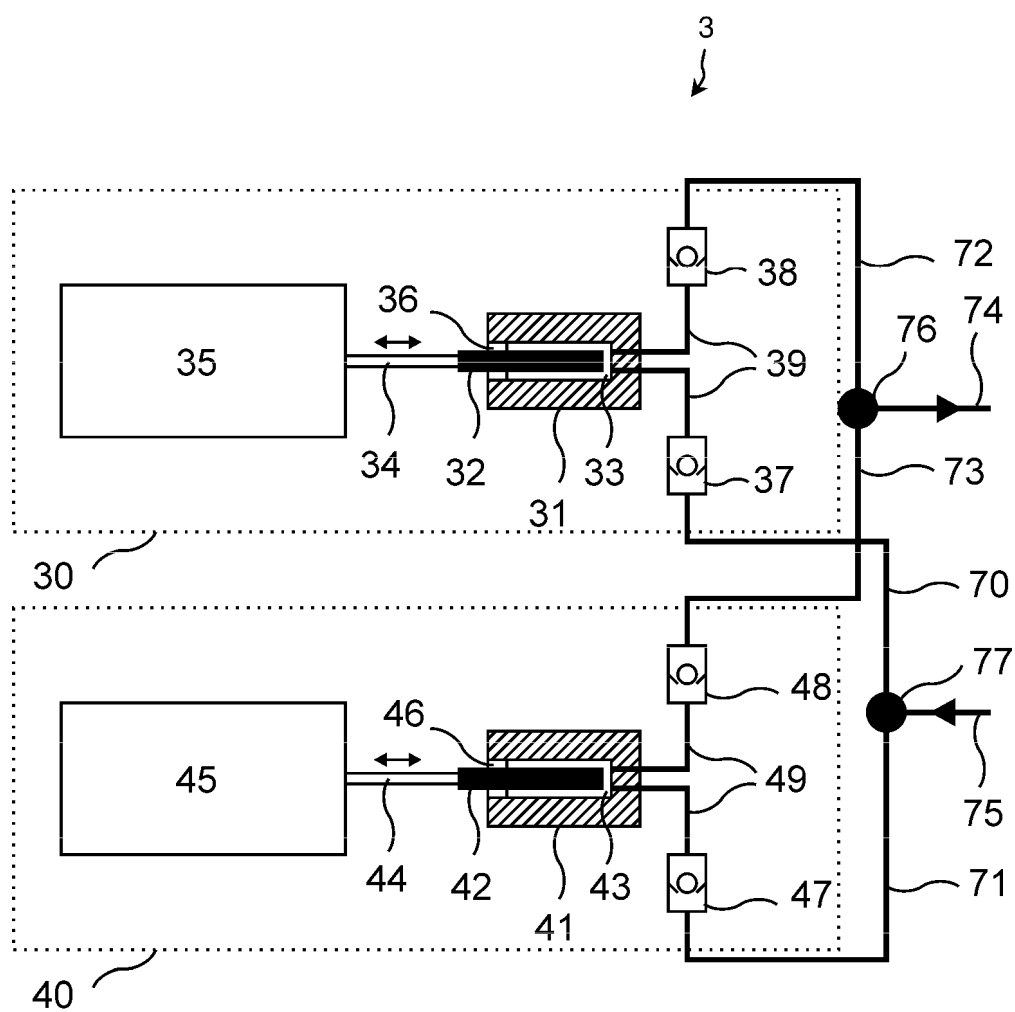


Fig. 2

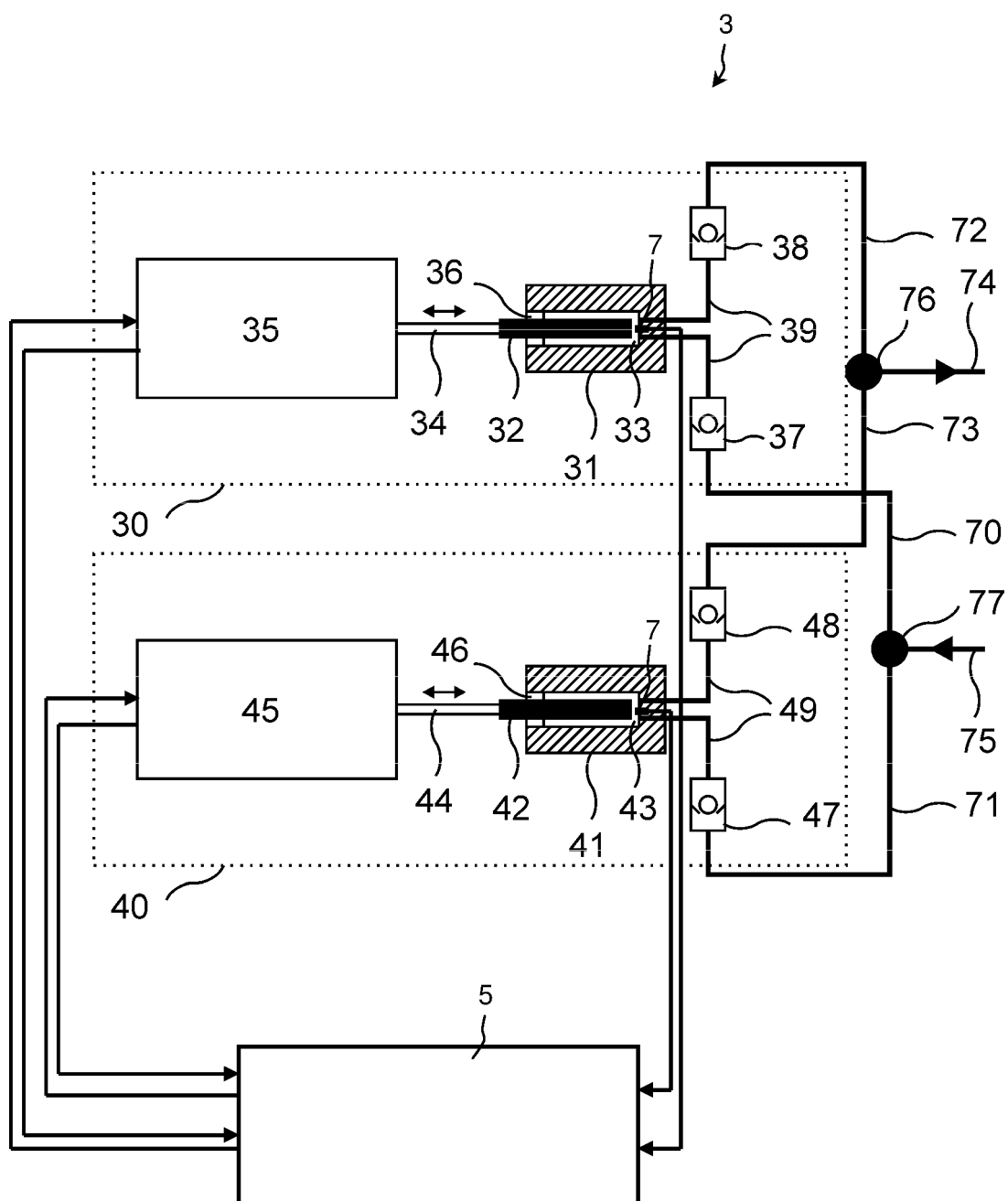


Fig. 3

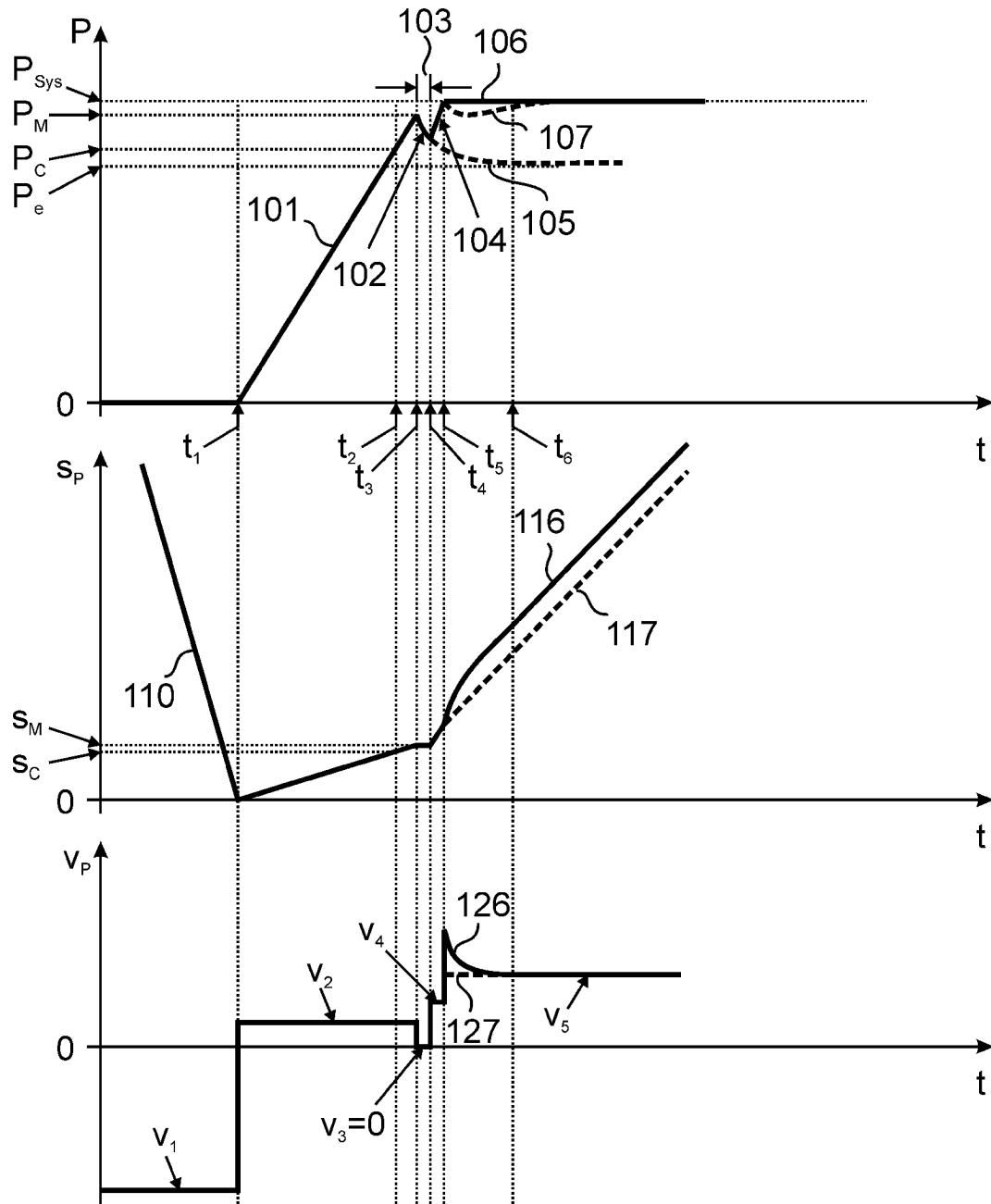


Fig. 4

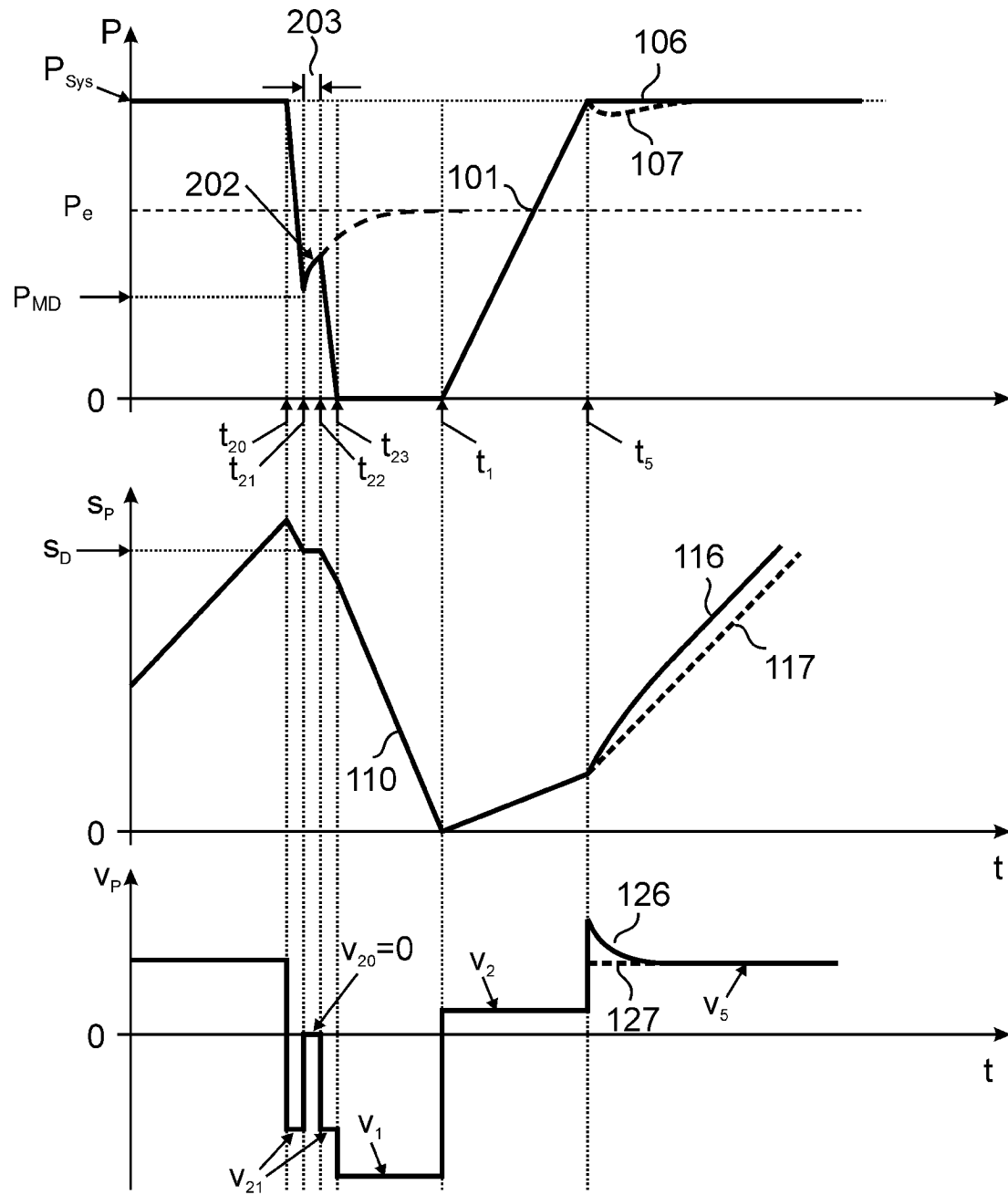


Fig. 5



(10) **DE 10 2012 107 379 A1** 2014.02.13

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2012 107 379.1**

(22) Anmeldetag: **10.08.2012**

(43) Offenlegungstag: **13.02.2014**

(51) Int Cl.: **F16K 11/074 (2006.01)**

(71) Anmelder:

Dionex Softron GmbH, 82110, Germering, DE

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Eder & Schieschke, 80796,
München, DE**

(72) Erfinder:

**Hochgraeber, Hermann, Dipl.-Ing., 94560,
Offenberg, DE; Seyferth, Burkhard, Dipl.-Ing.,
82178, Puchheim, DE; Springer, Robert, 82110,
Germering, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

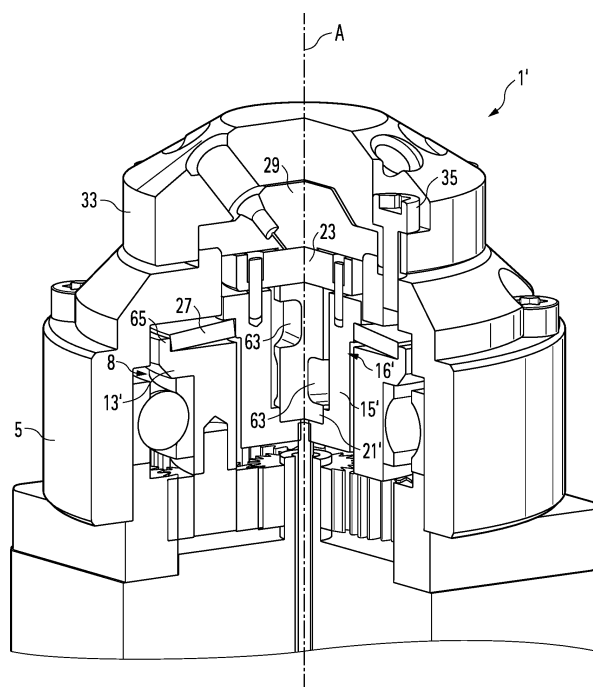
DE	29 34 346	A1
DE	10 2011 000 104	A1
US	6 491 063	B1
US	2010 / 0 281 959	A1
US	3 297 053	A
US	3 384 118	A
WO	2009/ 101 695	A1
WO	2011/ 008 657	A2

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Schaltventil für die Flüssigkeitschromatographie, insbesondere Hochdruck-Schaltventil für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Schaltventil für die Flüssigkeitschromatographie, insbesondere Hochdruck-Schaltventil für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, mit einem in einem Gehäuse (3) angeordneten Stator (29), in welchem mehrere Ports ausgebildet sind, wobei jeder Port durch jeweils einen Kanal gebildet ist, der an einem Ende mit jeweils einem Anschlussport (31) verbunden ist und der am anderen Ende an einer Statorstirnfläche des Stators (29) einen vorbestimmten Port-Öffnungsquerschnitt aufweist, und mit einem im Gehäuse (3) drehbar angeordneten Rotor (23), welcher eine mit der Statorstirnfläche zusammenwirkende Rotorstirnfläche aufweist, in welcher zumindest eine oder mehrere Nuten ausgebildet sind, die abhängig von der Drehposition des Rotors gegenüber dem Stator in zumindest einer vorbestimmten Schaltstellung jeweils vorbestimmte Port-Öffnungsquerschnitte druckdicht verbinden, wobei der Rotor (23) mittels einer im Gehäuse (3) angeordneten Lager- und Anpresseinrichtung drehbar gelagert und mit einer vorgegebenen Anpresskraft in Richtung auf den Stator beaufschlagt ist. Erfindungsgemäß weist die Lager- und Anpresseinrichtung eine Federeinheit auf, welche sich gegen ein in axialer Richtung ortsfestes und um die Rotorachse mittels eines Lagers drehbar gelagertes Aufnahmeteil der Lager- und Anpresseinrichtung abstützt und den Rotor unmittelbar oder über eine Koppelereinheit der Lager- und Anpresseinrichtung axial beaufschlagt. Das Aufnahmeteil ist drehfest mit dem Rotor oder der Koppelereinheit verbunden und weist einen vom Stator abgewandten Antriebsbereich auf, welcher mit einem Antrieb einer Antriebseinheit oder einem Betätigungselement koppelbar ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Schaltventil für die Flüssigkeitschromatographie, insbesondere ein Hochdruck-Schaltventil für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1.

[0002] In der HPLC werden Hochdruck-Schaltventile für eine ganze Reihe unterschiedlicher Aufgaben verwendet, beispielsweise um eine zu untersuchende Probe aus einem Probenbehälter zu entnehmen, in eine Probenschleife einzuspeisen und von da in einen Hochdruck-Flüssigkeitsstrom in Richtung auf eine Chromatographiesäule einzubringen, oder um verschiedene Komponenten zu spülen oder um zwischen mehreren Säulen umzuschalten.

[0003] Derartige Schaltventile werden in der Regel in automatischen Probengebern für die HPLC, in Säulenöfen oder in Fraktionssammlern verbaut.

[0004] Beim Einsatz von Schaltventilen ist es fast immer von Vorteil, wenn nur kurze Kapillarwege, d.h. kurze Längen von das zu schaltende Medium führenden Kapillaren, zwischen den betreffenden Komponenten erforderlich sind. Beispielsweise ist es beim Führen von Proben in einem Eluentenstrom von Vorteil, wenn nur kurze Kapillarwege überwunden werden müssen, da dann die Dispersion der Probe, also das Vermischen der Probe mit dem im Flussweg vor und hinter der Probe befindlichen Eluenten, gering ist. Zudem wird durch kurze Kapillarwege der Druckverlust im betreffenden System minimiert.

[0005] Um kurze Kapillarwege zu ermöglichen, ist es vorteilhaft bzw. in vielen Fällen unabdingbar, wenn das Schaltventil möglichst kompakt aufgebaut ist. Hierdurch kann das Schaltventil Platz sparend und variabel eingesetzt werden.

[0006] Trotz eines kompakten Aufbaus muss ein derartiges Schaltventil selbstverständlich auch eine präzise und reproduzierbare Positionierung der bewegten, das zu schaltende Medium führenden Teile gewährleisten.

[0007] Schaltventile, wie sie für das Einbringen einer Probe in den Fluidstrom verwendet werden, weisen üblicherweise einen Stator auf, in welchem mehrere Anschlussports für das Zuführen beziehungsweise Abführen des Fluids zu beziehungsweise von dem Schaltventil vorgesehen sind. Die Ports sind über Kanäle mit Öffnungsquerschnitten verbunden, die an einer Schaltfläche des Stators, beispielsweise der Stirnseite eines im Wesentlichen zylindrischen Statorelements, ausgebildet sind. Der Rotor weist ebenfalls eine Schaltfläche auf, welche mit der Schaltfläche des Stators zusammenwirkt, wobei in der Schaltfläche des Rotors Nuten ausgebildet sind, die dazu

dienen, abhängig von zwei oder mehreren Schaltpositionen bestimmte Öffnungsquerschnitte beziehungsweise Ports des Stators miteinander zu verbinden. Der Rotor und der Stator müssen dabei mit einer ausreichend hohen Anpresskraft aneinander gepresst werden, um eine Dichtigkeit in der Ebene der Schaltflächen auch bei den hohen Drücken zu erreichen, die in der Flüssigkeitschromatographie, insbesondere der HPLC, auftreten.

[0008] Derartige Schaltventile sind beispielsweise in der WO 2009/101695 A1 oder der US 2010/0281959 A1 beschrieben.

[0009] Bei derart aufgebauten Ventilen werden üblicherweise mehrere Lager verwendet, um den Rotor selbst und die Antriebswelle des eigentlichen Ventils drehbar zu lagern. Dabei wird meist der Rotor mit der Antriebswelle, die mit der Abtriebswelle eines Antriebs koppelbar ist, fest verbunden. Da der Rotor mittels einer Feder in axialer Richtung mit einer ausreichend großen Anpresskraft an den Stator angepresst wird, um eine Dichtigkeit des Ventils auch bei den in der HPLC herrschenden hohen Drücken des zu schaltenden Mediums zu gewährleisten, ist es erforderlich, eine ausreichende axiale Beweglichkeit der aus Rotor und Antriebswelle bestehenden Einheit zu ermöglichen. Hierzu müssen die betreffenden Lager mit einem, wenn auch geringen, radialen Spiel versehen sein, da andernfalls der Rotor bzw. die Antriebswelle in der erforderlichen axialen Beweglichkeit behindert wären (z.B. **Fig. 2** der WO 2009/101695 A1).

[0010] Hieraus resultiert eine Beeinträchtigung der erwünschten präzisen Führung und Positionierung des Rotors. Zudem bedingen die mehreren Lager eine entsprechende Baugröße. Die axiale Beweglichkeit der Antriebswelle erschwert die Ankopplung des Abtriebs der Antriebseinheit, falls das Ventil nicht manuell, sondern ansteuerbar schaltbar sein soll. Dabei besteht die Gefahr, dass durch die Antriebseinheit erzeugte Axialkräfte auf die Antriebswelle des Ventils übertragen werden und sich hierdurch die Druckverhältnisse in der Berührungsfläche zwischen Rotor und Stator verändern.

[0011] Zudem besteht das Problem, dass in der HPLC bei den hier verwendeten hohen Drücken für das zu schaltende Medium in jüngerer Zeit Materialien für den Stator und den Rotor verwendet werden, bei denen die beiden zusammenwirkenden Flächen aus einem harten Material bestehen. Es ist in diesem Fall erforderlich, dass der Rotor gegenüber dem Stator um ausreichende Winkelbeträge taumelbar gelagert ist, um Fertigungs- und Montagetoleranzen auszugleichen und in jeder Winkelstellung eine möglichst gleichmäßige Druckverteilung in der Berührungsfläche zu erzeugen. Hierzu ist es bekannt, den Rotor mittels eines flexiblen Kissens taumelbar zu lagern (z.B. DE 10 2011 000 104, nicht vorveröffentlicht;

ähnlich WO 2011/008657 A2). Diese Funktionalität soll auch bei dem Ventil nach der vorliegenden Erfindung realisierbar sein.

[0012] Der Erfindung liegt daher ausgehend von dem eingangs genannten Stand der Technik die Aufgabe zugrunde, ein Schaltventil für die Flüssigkeitschromatographie, insbesondere ein Hochdruck-Schaltventil für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, zu schaffen, welches eine exakte Führung und Positionierung des Rotors gewährleistet und gleichzeitig eine kompakte Baugröße aufweist.

[0013] Die Erfindung löst diese Aufgabe mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1.

[0014] Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Patentansprüchen.

[0015] Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, dass die Lager- und Anpresseinrichtung, welche im Gehäuse des Schaltventils vorgesehen ist, ein Lager, ein Aufnahmeteil, eine Federeinheit und optional eine Koppelereinheit aufweist. Die Federeinheit ist so gestaltet, dass sie sich gegen das in axialer Richtung ortsfeste Aufnahmeteil abstützt und den Rotor entweder unmittelbar oder über die Koppelereinheit mit der erforderlichen Anpresskraft in axialer Richtung beaufschlagt, um eine Abdichtung in der Grenzfläche bzw. Berührungsfläche zwischen Rotor und Stator zu gewährleisten. Das Aufnahmeteil ist drehfest mit dem Rotor oder der Koppelereinheit verbunden und weist einen vom Stator abgewandten Antriebsbereich auf, welcher mit einem Antrieb einer Antriebseinheit, die insbesondere als elektromotorische Antriebseinheit ausgebildet sein kann, oder einem manuell betätigbaren Betätigungselement koppelbar ist. Das Lager kann ohne radiales Spiel mit dem Aufnahmeteil verbunden sein. Gleiches gilt für die axiale verschiebbliche Aufnahme des Rotors oder der Koppelereinheit gegenüber dem Aufnahmeteil, da hier nur eine rein axiale Verschiebbarkeit gefordert ist.

[0016] Damit wird erfindungsgemäß eine Entkopplung des Antriebsbereichs vom Rotor hinsichtlich der axialen Beweglichkeit des Rotors bzw. der Koppelereinheit erreicht. Der Antriebsbereich des Aufnahmeteils ist in axialer Richtung ortsfest, da sich das Aufnahmeteil am in axialer Richtung stationären Lager abstützt. Damit wird die Ankopplung eines Antriebs erleichtert. Gleichzeitig wird eine präzisere Führung des Rotors (entweder direkt oder über die Koppelereinheit) realisiert.

[0017] Der Rotor oder die Koppelereinheit werden nicht mittels eines separaten Radiallagers gelagert, welches neben einer radialen Lagerung auch eine ausreichende axiale Verschiebbarkeit des Rotors bzw. des damit verbundenen Elements ermöglichen müsste. Es wird lediglich ein einziges Radiallager

oder eine Radiallagereinheit für die Lagerung des Aufnahmeteils benötigt, welches in axialer Richtung ausreichend steif ist, d.h., welches in axialer Richtung zumindest die Anpresskraft aufnehmen kann, mit welcher der Rotor und der Stator in den Berührungsflächen aneinander gepresst werden. Das Schaltventil (hier ist gemeint das eigentliche Schaltventil ohne eine ansteuerbare, insbesondere elektromotorische Antriebseinheit) kann also mittels eines einzigen Lagers realisiert werden, wodurch sich eine sehr kompakte Bauweise realisieren lässt.

[0018] Nach einer Ausgestaltung der Erfindung kann die Federeinheit ringförmig, vorzugsweise als ein ringförmiges Federelement oder ein Stapel von mehreren ringförmigen Federelementen, ausgebildet sein und den Rotor oder die Koppelereinheit derart radial beaufschlagen, dass der Rotor oder die Koppelereinheit relativ zum Stator zentriert wird. Insbesondere mittels einer ringförmigen Tellerfeder oder einem Stapel derartiger Tellerfedern kann erreicht werden, dass sich bei axialer Kompression der Federeinheit auch eine ausreichend hohe radiale Zentrierkraft bzw. Zentrierwirkung ergibt, so dass der Rotor oder die Koppelereinheit sicher in seiner bzw. ihrer zentrierten Lage gehalten wird. Dazu wird man die Gestalt der Ringöffnung zumindest eines ringförmigen Federelements bzw. der zumindest einen Tellerfeder so wählen, dass durch das Zusammenwirken mit einem in axialer Richtung in die Ringöffnung eingreifenden Bereich des Rotors oder der Koppelereinheit die fluchtende Zentrierung der Rotorachse zur Ventilachse erfolgt.

[0019] Durch eine entsprechende Ausgestaltung der Federeinheit kann somit eine in radialer Richtung steife und exakte radiale Zentrierung des Rotors oder der Koppelereinheit erreicht werden. Den Rotor bzw. die Koppelereinheit und das Aufnahmeteil wird man in dieser Ausführungsform so ausbilden, dass die exakte Zentrierung ausschließlich über die Federeinheit erfolgt und – wenn überhaupt – der Stator oder die Koppelereinheit nur zu einer in radialer Richtung spielbehafteten Vorzentrierung in einem entsprechend ausgebildeten Aufnahmeteil aufgenommen ist. Die hierfür erforderliche Zentrierung der Federeinheit selbst kann dadurch erreicht werden, dass sich die Federeinheit oder zumindest ein Teilbereich mit ihrem Außenumfang gegenüber dem Aufnahmeteil in radialer Richtung abstützt. Hierzu kann das Aufnahmeteil einen umlaufenden, sich axial erstreckenden Rand oder mehrere einzelne, sich axiale erstreckende Vorsprünge aufweisen, gegen die sich die Federeinheit mit ihrem Außenumfang abstützt.

[0020] Hierdurch ergibt sich der Vorteil einer sehr einfachen und kostengünstigen Herstellbarkeit, da keine engen Toleranzen erfüllt werden müssen. Die Federeinheit dient in diesem Fall sowohl zur Erzeugung der axialen Anpresskraft zwischen Rotor und

Stator als auch zur Zentrierung des Rotors bzw. der Koppereinheit relativ zum Stator.

[0021] Nach einer Ausgestaltung der Erfindung kann die Verbindung zwischen dem Aufnahmeteil und der Federeinheit und/oder die Verbindung zwischen der Federeinheit und dem Stator oder der Koppereinheit ausschließlich mittels eines Reibschlusses erfolgen. Die Federeinheit kann in dem Bereich, mit dem sie sich gegen das Aufnahmeteil abstützt, so ausgebildet sein, dass dieser lediglich auf dem Aufnahmeteil aufliegt und so den Reibschluss erzeugt. Zusätzlich kann sich die Federeinheit mit dem das Aufnahmeteil beaufschlagenden Bereich in radialer Richtung gegen das Aufnahmeteil abstützen, so dass eine exakte radiale Positionierung bzw. Zentrierung der Federeinheit gewährleistet ist. Gleiches gilt für die Verbindung bzw. mechanische Kopplung zwischen der Federeinheit und dem Rotor bzw. der Koppereinheit. Auch hierzu kann der den Rotor oder die Koppereinheit beaufschlagende Bereich der Federeinheit so ausgebildet sein, dass nur ein Reibschluss zwischen diesen Teilen bzw. Bereichen gegeben ist. Dabei kann auch ein Reibschluss an miteinander zusammenwirkenden Flächen erzeugt werden, die schräg oder parallel zur Ventilachse bzw. zur Rotationsachse des Rotors bzw. der Koppereinheit verlaufen. Diese Flächen können dann gleichzeitig zur Zentrierung des Rotors bzw. der Koppereinheit dienen.

[0022] Selbstverständlich kann die Verbindung zwischen dem Aufnahmeteil und der Federeinheit und/oder die Verbindung zwischen der Federeinheit und dem Stator oder der Koppereinheit nach einer anderen Ausführungsform der Erfindung auch ausschließlich oder zusätzlich mittels eines Formschlusses erfolgen, um sowohl eine drehfeste Verbindung zwischen dem Aufnahmeteil und der Federeinheit als auch der Federeinheit und dem Rotor bzw. der Koppereinheit zu erzeugen.

[0023] Die Federelemente können beispielsweise kreisringförmig ausgebildet sein, wobei die kreisförmige Ringöffnung mit einem zylindrisch oder konisch ausgebildeten Bereich des Rotors oder der Koppereinheit zusammenwirkt. Selbstverständlich können auch radiale Vorsprünge an der äußeren und/oder inneren Umfangsfläche vorgesehen sein, um zusätzlich zu einem Reibschluss einen Formschluss zu erzeugen.

[0024] Erfindungsgemäß kann das Aufnahmeteil hohlzylindrisch oder topfförmig ausgebildet sein und zur Abstützung gegenüber dem Lager einen, vorzugsweise umlaufenden, radialen Flansch aufweisen, wobei sich die Federeinheit gegen die Stirnseite des Aufnahmeteils abstützt. Damit kann die Koppereinheit oder ein sich in axialer Richtung erstreckender Bereich des Stators in einen Aufnahmebereich des Aufnahmeteils eingreifen, wodurch ebenfalls ei-

ne, insbesondere in axialer Richtung, kompakte Bauweise realisierbar ist.

[0025] Das Aufnahmeteil kann an seiner Stirnseite einen, beispielsweise umlaufenden, axialen Vorsprung aufweisen, welcher mit dem sich gegen die Stirnseite des Aufnahmeteils abstützenden Bereich der Federeinheit zur radialen Positionierung und Fixierung der Federeinheit zusammenwirkt.

[0026] Nach einer bevorzugten Ausführungsform weist das Aufnahmeteil einen vom Stator abgewandten Antriebsbereich auf, welcher mit dem Abtrieb der Antriebseinheit koppelbar ist. Wie bereits erwähnt, ist der Antriebsbereich (wie auch das gesamte Aufnahmeteil) von der axialen Bewegung des Rotors und ggf. der Koppereinheit und auch der ggf. möglichen Taumelbewegung des Rotors und ggf. der Koppereinheit entkoppelt. Hierdurch ergibt sich eine einfache Ankoppelbarkeit eines motorischen Antriebs.

[0027] Erfindungsgemäß kann die Koppereinheit ein Koppелеlement aufweisen, welches mit der Federeinheit zusammenwirkt, wobei der Rotor drehfest, aber axial beweglich und über ausreichende Winkelbereiche taumelbar gegenüber einer zur Ventilachse senkrechten Ebene mit dem Koppелеlement verbunden ist. Zur Übertragung der Anpresskraft zwischen dem Koppелеlement und dem Stator kann ein Ausgleichselement vorgesehen sein, welches einerseits in axialer Richtung eine zur Übertragung der Anpresskraft ausreichende Tragfähigkeit aufweist und andererseits eine gegenüber Biegebeanspruchungen aus seiner unbelasteten Form ausreichende Flexibilität aufweist, um die Taumelbarkeit zu gewährleisten. Hierdurch kann die Taumelbarkeit des Rotors bzw. der Rotorstirnfläche ermöglicht werden, um Fertigungs- oder Montagetoleranzen auszugleichen und in jeder Winkelstellung des Rotors ein Anpressen der Rotorstirnfläche an die Statorstirnfläche mit über die Grenzfläche gleich verteilten Druckverhältnissen zu gewährleisten.

[0028] Das Ausgleichselement kann ein stabförmiges Element sein, welches sich mit einem Endbereich gegen das vorzugsweise topfförmig ausgebildete Koppелеlement abstützt und mit dem anderen, rotorseitigen Endbereich den Rotor beaufschlagt.

[0029] Nach einer Ausführungsform kann das Ausgleichselement einen rotorseitigen, im Wesentlichen starren, biegefesten Kopfbereich aufweisen, dessen den Rotor beaufschlagende Beaufschlagungsfläche zumindest so groß gewählt ist wie der Bereich des Rotors, in welchem die Nuten vorgesehen sind.

[0030] Das Schaltventil kann eine Antriebseinrichtung aufweisen, deren Abtrieb mit dem Antriebsbereich des Aufnahmeteils gekoppelt ist, um eine ansteuerbare Funktion des Schaltventils zu realisieren.

[0031] Nach einer Ausführungsform der Erfindung kann die Antriebseinrichtung ein Planetengetriebe aufweisen, wobei mindestens ein Umlaufgrad des Planetengetriebes einen zentralen Stift aufweist, welcher in eine Ausnehmung im Antriebsbereich des Aufnahmeteils eingreift und im Umlaufgrad und/oder in der Ausnehmung im Antriebsbereich des Aufnahmeteils drehbar gelagert ist. Auch diese spezielle Ausgestaltung trägt dazu bei, eine sehr kompakte Bauweise zu realisieren.

[0032] Die Erfindung wird nachstehend anhand in der Zeichnung dargestellter Ausführungsbeispiele näher erläutert. In der Zeichnung zeigen:

[0033] Fig. 1 eine perspektivische, aufgebrochene Darstellung einer ersten Ausführungsform eines Schaltventils nach der Erfindung;

[0034] Fig. 2 eine perspektivische, aufgebrochene Darstellung des eigentlichen Schaltventils (ohne Antriebseinrichtung) einer zweiten Ausführungsform eines Schaltventils nach der Erfindung; und

[0035] Fig. 3 eine perspektivische, aufgebrochene Darstellung einer weiteren Ausführungsform eines Schaltventils nach der Erfindung.

[0036] Das in Fig. 1 dargestellte Schaltventil 1 besteht aus einem Gehäuse 3, welches ein erstes Gehäuseteil 5 und ein zweites Gehäuseteil 7 aufweist. Im zweiten, topfförmig ausgebildeten Gehäuseteil 7 ist eine Antriebseinheit 45, beispielsweise in Form eines Elektromotors, aufgenommen. Im ersten Gehäuseteil 5 ist im oberen Bereich das eigentliche Schaltventil und im unteren Bereich eine Getriebeeinheit 37 aufgenommen, welche mit der Antriebseinheit 45 gekoppelt ist. Das erste Gehäuseteil 5 ist mittels eines ersten Deckelteils 17 und eines zweiten Deckelteils 33 verschlossen.

[0037] Das eigentliche Schaltventil besteht aus einem Stator 29, einem Rotor 23 und einer Lager- und Anpresseinrichtung 8 für das drehbare Lagern des Rotors 23 im Gehäuse 3 und das Erzeugen einer Anpresskraft, mit welcher der Rotor in Richtung auf den Stator beaufschlagt wird. Der Stator weist in bekannter Weise in der Statorstirnfläche ausgebildete Port-Öffnungsquerschnitte von Anschlussports 31 für das Zuführen bzw. Abführen des zu schaltenden Mediums auf. Die Statorstirnfläche wirkt mit einer Rotorstirnfläche des Rotors 23 zusammen, in welcher Nuten ausgebildet sind. Abhängig von der Winkelstellung des Rotors 23 relativ zum Stator 29 verbinden die in der Statorstirnfläche vorgesehenen Nuten jeweils vorbestimmte Port-Öffnungsquerschnitte, so dass jeweils die betreffenden Anschlussports 31 fluidisch verbunden sind.

[0038] Die Lager- und Anpresseinrichtung 8 besteht bei der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform aus einem Lager 11, einem Aufnahmeteil 13, einer Federseinheit 27 und einer Koppereinheit 16.

[0039] Das erste Gehäuseteil 5 weist in seinem Innenraum eine Schulter 9 auf, auf der sich das ringförmige Lager 11 axial abstützt. Das Lager 11 ist als in axialer Richtung ausreichend tragfähiges Radiallager ausgebildet, beispielsweise als Schrägkugellager. Auf dem Lager 11 stützt sich das im Wesentlichen hohlzylindrische bzw. topfförmige Aufnahmeteil 13 mit einem sich radial im Gehäuseinneren bis fast an die Innenwandung des Gehäuses 3 beziehungsweise des Gehäuseteils 5 erstreckenden Flansch ab, so dass das Aufnahmeteil 13 in axialer Richtung fixiert und drehbeweglich gelagert ist. Der Flansch bzw. das Lager 11 müssen dabei selbstverständlich so ausgebildet sein, dass sich die relativ zueinander beweglichen Teile nicht berühren, um eine ungehinderte Drehbewegung zu ermöglichen. Im dargestellten Beispiel ist deshalb ein kleiner axialer Ringspalt zwischen dem äußeren Ring des Lagers 11 und dem Flansch des Aufnahmeteils 13 vorgesehen.

[0040] Die Koppereinheit 16, die aus einem Koppелеlement 15 und einem Ausgleichselement 21 besteht, ist im Wesentlichen hohlzylindrisch bzw. topfförmig ausgebildet und greift mit ihrem unteren Bereich in das Aufnahmeteil 13 ein. Das Koppелеlement 15 weist eine Außenkontur auf, die im Wesentlichen der Kontur des Innenraums des Aufnahmeteils 13 entspricht. Das Koppелеlement 15 wird somit durch das Aufnahmeteil 13 in axialer Richtung verschiebbar geführt.

[0041] Bei der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform eines Schaltventils 1 ist der Innendurchmesser des Innenraums des Aufnahmeteils 13 so gewählt, dass er im Wesentlichen dem Außendurchmesser des Koppелеlements 15 entspricht, so dass sich eine ausreichend genaue Zentrierung des Koppелеlements 15 in radialer Richtung relativ zum Aufnahmeteil 13 und damit relativ zur Ventilachse A ergibt. Denn sowohl der Stator 29 mit seiner Längsachse (die senkrecht zur Statorstirnfläche und koaxial zu den Port-Öffnungsquerschnitten verläuft) als auch der Rotor 23 mit seiner Rotationsachse müssen möglichst exakt zueinander justiert werden, so dass die Statorachse und die Rotorachse fluchten (und die Ventilachse bilden). Gleichzeitig wird durch die einander entsprechende Wahl des Außendurchmessers des Koppелеlements 15 und des Innendurchmessers des Aufnahmeteils 13 eine exakte axiale Verschiebbarkeit des Koppелеlements 15 in der Ventilachse erreicht. Allerdings bedingt dies entsprechend geringe Fertigungstoleranzen.

[0042] Das Koppелеlement 15 ist bei der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform eines Schaltventils 1

nur durch Reibschluss mit dem Aufnahmeteil **13** drehfest verbunden und zusammen mit diesem mittels des Lagers **13** drehbeweglich gelagert. Die für den Reibschluss erforderliche Anpresskraft entspricht der in der Grenzfläche zwischen dem Rotor **23** und dem Stator **29** wirkenden Anpress- bzw. Dichtkraft, die durch die Federeinheit **27** erzeugt wird. Die Federeinheit ist in der dargestellten Ausführungsform durch ein einziges ringförmiges Federelement realisiert. Selbstverständlich kann anstelle eines einzigen ringförmigen Federelements auch ein Stapel von ringförmigen Federelementen verwendet werden.

[0043] Zur Realisierung des Reibschlusses weist das Koppelement **15** in seinem oberen Bereich einen sich über den Umfang radial nach außen erstreckenden Flansch auf, welcher mit seiner Unterseite auf der ringförmigen Federeinheit **27** in Form des ringförmigen Federelements **27** aufliegt. Das Federelement **27** ist im Ringbereich zwischen der Außenwandung des Koppelements **15** und der Innenwandung des ersten Gehäuseteils **5** angeordnet und stützt sich gegen die ringförmige Stirnfläche des Aufnahmeteils **13** beziehungsweise die Stirnfläche eines radial nach außen verlaufenden Flansches des Aufnahmeteils **13** ab.

[0044] Die drehfeste Verbindung zwischen dem Koppelement **15** und dem Aufnahmeteil **13** kann auch dadurch erfolgen, dass ein Formschluss zwischen den beiden Teilen vorgesehen ist, insbesondere durch die Ausbildung von Vorsprüngen oder Nuten in der Innenwandung des Aufnahmeteils **13** und entsprechend komplementären, damit zusammenwirkenden Nuten oder Vorsprüngen am Außenumfang des Koppelements **15**. Der Formschluss muss allerdings so realisiert sein, dass eine axiale Bewegung des Koppelements gegeben ist.

[0045] Die drehfeste Verbindung zwischen dem Koppelement **15** und dem Aufnahmeteil **13** kann auch indirekt durch einen Formschluss zwischen dem Aufnahmeteil **13** und der Federeinheit **27** sowie zwischen der Federeinheit **27** und dem Koppelement **15** erfolgen.

[0046] Das axiale Sichern der Lager- und Anpresseinrichtung **8** in dem im Wesentlichen hohlzylindrischen ersten Gehäuseteil **5** erfolgt mittels eines in die obere Öffnung des ersten Gehäuseteils **5** eingeschraubten ersten Deckelteils **17**. Das erste Deckelteil **17** ist im Wesentlichen ringförmig ausgebildet und übergreift mit einer Schulter **19** die obere Stirnseite des Koppelements **15**, welches ebenfalls im Wesentlichen hohlzylindrisch bzw. topfförmig ausgebildet ist, wobei der Innenraum des Koppelements **15** in seinem unteren Bereich einen sich verjüngenden Durchmesser aufweist. Im Innenraum des Koppelements **15** ist das Ausgleichselement **21** in Form eines Taumelstabs vorgesehen. Das Ausgleichsele-

ment **21** weist einen im Wesentlichen starren, biegesteifen Kopfbereich und einen im dargestellten Ausführungsbeispiel ebenfalls im Wesentlichen starr und biegesteif ausgebildeten Fußbereich auf, sowie einen zwischen dem Fußbereich und Kopfbereich vorgesehenen Biegebereich. Das Ausgleichselement **21** stützt sich mit seinem unteren Ende bzw. dem Fußbereich im Innenraum des Koppelements **15** ab und ragt mit der oberen Stirnseite des Kopfbereichs geringfügig über die obere, ringförmige Stirnseite des Ausgleichselements **21** hinaus. Wie aus **Fig. 1** ersichtlich, ist das Ausgleichselement **21** beziehungsweise der Taumelstab coaxial im Koppelement **15** aufgenommen, welches seinerseits coaxial im Aufnahmeteil **13** aufgenommen ist. Das Ausgleichselement **21** kann auch mit seinem Fußbereich in das Koppelement **15** eingepresst sein. Hierdurch ist ein exaktes Bearbeiten der dem Stator **23** zugewandten Stirnfläche des Ausgleichselements **21** im eingepressten Zustand möglich. Insbesondere kann auch der Überstand der Stirnfläche des Ausgleichselements **21** gegenüber der ringförmigen Stirnfläche des Koppelements **15** durch ein nachträgliches Bearbeiten im eingepressten Zustand exakt eingestellt werden.

[0047] In der mittleren Öffnung des ringförmigen ersten Deckelteils **17** ist der Rotor **23** aufgenommen, wobei der Außendurchmesser des zylindrischen Rotors **23** im Wesentlichen dem Innendurchmesser des ringförmigen Deckelteils **17** entspricht. Die Aufnahmeöffnung dient jedoch nicht für das Führen des Rotors **23**, sondern zur Abdichtung des Inneren des Gehäuses **3** bzw. des Gehäuseteils **5** gegenüber Staub, Feuchtigkeit und sonstigen Umwelteinflüssen. Hierzu kann in einer in der Innenwandung der Ausnehmung ausgebildeten Nut ein Dichtring vorgesehen sein, der die Umfangswandung des Rotors **23** beaufschlagt und so die gewünschte Dichtwirkung erzielt. Der Rotor **23** kann anstelle der Bohrungen für die Stifte **25** auch entsprechende Sacklöcher aufweisen. Hierdurch ergibt sich der Vorteil, dass die Lager- und Anpresseinrichtung **8** gegenüber der Rotorstirnfläche abgedichtet ist und beispielsweise kein Schmiermittel aus dem Inneren der Lager- und Anpresseinrichtung **8** nach außen gelangen kann.

[0048] Der Rotor weist drei axiale Bohrungen auf, welche zur Aufnahme jeweils eines Verbindungsbolzens **25** dienen. Die Verbindungsbolzen **25** greifen mit einem oberen Bereich in die betreffende Bohrung im Rotor **23** ein und mit einem unteren Endbereich in eine entsprechende Bohrung in der Stirnfläche des Koppelements **15**. Auf diese Weise wird der Rotor drehfest mit dem Koppelement **15** gekoppelt. Gleichzeitig sind die Bohrungen im Rotor so ausgebildet, dass der Rotor **23** und damit die Rotorstirnfläche um einen kleinen, aber ausreichenden Winkelbereich taumelbar gehalten ist.

[0049] Das Deckelteil **17** weist in seinem oberen Bereich einen Aufnahmebereich für den Stator **29** auf, welcher im Wesentlichen ebenfalls zylindrisch ausgebildet ist und mehrere radial schräg einwärts verlaufende Kanäle aufweist, in welche jeweils das vordere Ende eines in ein zweites Deckelteil **33** einschraubbaren Anschlussports **31** reicht. Von den Anschlussports **31** ist in **Fig. 1** nur ein einziger Anschlussport **31** dargestellt, da sich die beiden anderen im jeweils weggebrochenen Teil der Darstellung befinden. In gleicher Weise ist in **Fig. 1** nur ein einziger der Verbindungsbolzen **25** sichtbar. Das zweite Deckelteil **33** übergreift den Stator **29** und presst diesen mit seiner Statorstirnfläche gegen die Rotorstirnfläche, wenn das zweite Deckelteil **33** mit Schrauben **35** mit dem ersten Deckelteil verbunden wird. Die Lager- und Anpresseinrichtung **8** und das erste Gehäuseteil **5** sowie das erste und zweite Deckelteil **17**, **33** sind dabei so aufeinander abgestimmt, dass eine ausreichende Anpresskraft erzeugt wird. Selbstverständlich können zur Montage des Schaltventils **1** auch erst das erste und zweite Deckelteil **17**, **33** miteinander verbunden und dann das gesamte Deckelteil zusammen mit dem darin gehaltenen Stator in das Gehäuse **3** bzw. das erste Gehäuseteil **5** eingeschraubt werden.

[0050] Zur Montage des Ventilkopfs wird zunächst das Lager **11** in den Innenraum des ersten Gehäuseteils **5** eingebracht. Anschließend werden das Aufnahmeteil **13**, die Federeinheit **27** und das Koppellement **15** mit dem darin eingepressten Ausgleichselement **21** in das erste Gehäuseteil eingesetzt. Anschließend wird das erste Deckelteil **17** aufgeschraubt, so dass die vorgenannten Komponenten im Innenraum des ersten Gehäuseteils **5** fixiert sind. Anschließend kann der Rotor **23** eingesetzt werden. Das Deckelteil **17** ist hinsichtlich der axialen Dicke seines inneren Bereichs so ausgebildet, dass der Rotor **23** nach dem Aufsetzen auf die Verbindungsbolzen **25** noch geringfügig mit seiner oberen Stirnfläche, in welcher die nicht näher dargestellten Nuten vorgesehen sind, über die stirnseitige Oberfläche des Deckelteils **17** hinausragt, welche den Stator **29** abstützt. Anschließend wird der Stator **29** auf den Rotor **23** aufgesetzt, so dass die untere Stirnseite des Stators, in welcher die Öffnungsquerschnitte der mit den Anschlussports **31** verbundenen Kanäle vorgesehen sind, auf der oberen Stirnfläche des Stators **23** aufliegt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der zentrale Bereich der Statorstirnfläche, in dem die Öffnungsquerschnitte der Ports liegen, und der gegenüber der (üblicherweise insgesamt ebenen) Rotorstirnfläche abgedichtet werden muss, üblicherweise gegenüber dem umgebenden Bereich der Statorstirnfläche leicht erhaben ausgebildet ist. Die Dichtfläche zwischen Rotor und Stator wird somit durch die Größe des erhabenen Bereichs der Statorstirnfläche festgelegt.

[0051] Anschließend wird das zweite Deckelteil **33** aufgesetzt, welches so ausgebildet ist, dass es die Oberseite des Stators **29** beaufschlagt. Das zweite Deckelteil **33** wird mittels der Schrauben **35** mit dem ersten Deckelteil **17** verbunden, wodurch der Stator **29** derart mit einer Axialkraft beaufschlagt wird, dass sich eine ausreichend axial wirkende Dichtkraft ergibt, um die im Rotor **23** vorgesehenen Nuten gegenüber der Statorstirnfläche bzw. dem zentralen, erhabenen Bereich der Statorstirnfläche auch bei den in der HPLC herrschenden hohen Drücken abzudichten. Die Druckkraft wird dabei von der Federeinheit **27** in Form des ringförmigen Federelements bzw. durch das Aufschrauben des zweiten Deckelteils **33** erzeugt.

[0052] Wie bereits oben beschrieben, weist das Ausgleichselement **21** in der dargestellten Ausführungsform einen ausreichend starren Kopfbereich sowie einen ausreichend starren Fußbereich auf, die unter der vom Koppellement **15** auf den Rotor **23** zu übertragenden Anpresskraft nicht oder allenfalls kaum (elastisch) verformt werden. Der dazwischen liegende, zylindrische Biegebereich lässt dagegen eine elastische Biegeverformung derart zu, dass die obere Stirnfläche, mit welcher das Ausgleichselement **21** die ihr zugewandte Fläche des Rotors **23** beaufschlagt, mögliche Taumelbewegungen des Rotors mit ausführen kann und dabei der Anpressdruck in der Berührungsfläche zwischen der oberen Stirnfläche des Ausgleichselements **21** und dem Rotor **23** im Wesentlichen gleich verteilt ist. Des Weiteren beaufschlagt das Ausgleichselement **21** den Rotor **23** koaxial, so dass sich in der ebenfalls koaxialen Anpressfläche zwischen dem Rotor **23** und dem Stator **29** ebenfalls selbst dann eine im Wesentlichen gleichmäßige Druckverteilung ergibt, wenn der Rotor **23** während einer Rotation um seine Achse eine Taumelbewegung ausführt, weil die Statorstirnfläche und/oder die Rotorstirnfläche nicht exakt senkrecht zur Drehachse des Rotors **23** verlaufen.

[0053] Dabei muss selbstverständlich auch der Biegebereich des Ausgleichselements **21** so druckfest sein, dass die gewünschte Anpresskraft auf den Rotor **23** übertragen werden kann. Dieser Bereich muss also in axialer Richtung mindestens so steif ausgebildet sein wie die Federeinheit **27**. Es ist lediglich eine ausreichende Biegeelastizität gewünscht.

[0054] An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Fußbereich des Ausgleichselements **21** nicht zwingend biegesteif ausgebildet sein muss. Er kann als Verlängerung des Biegebereichs ausgebildet sein, so dass Biegebereich und Fußbereich zu einem Bereich mit identischen oder sehr ähnlichen Eigenschaften zusammengefasst sind. Ein starrer Fußbereich erleichtert jedoch das koaxiale Abstützen gegenüber dem die Anpresskraft übertragenden Element, hier dem Koppellement **15**. Zudem kann ein

starrer, biegeester Fußbereich das Einpressen des Ausgleichselements **21** in das Koppellement **15** erleichtern.

[0055] In einer anderen, nicht dargestellten Ausführungsform kann auch auf einen speziell ausgebildeten Kopfbereich verzichtet werden, wobei Biegebereich und Kopfbereich denselben Querschnitt aufweisen können.

[0056] Bei der in **Fig. 2** dargestellten Ausführungsform eines Ventils **1'** nach der Erfindung ist im Wesentlichen nur der obere Teil dargestellt, also das eigentliche Ventil, welches im ersten Gehäuseteil **5** aufgenommen ist.

[0057] Diese Ausführungsform gleicht weitestgehend der Ausführungsform in **Fig. 1** und unterscheidet sich im Wesentlichen nur in zwei entscheidenden Punkten.

[0058] Zum einen ist das Ausgleichselement **21'** unterschiedlich ausgebildet. Zum anderen erfolgt die Zentrierung der Koppelinheit **16'** nicht mehr durch eine axial verschiebbliche und radial feste Lagerung des Koppellements **15'** im Aufnahmeteil **13**.

[0059] Das Ausgleichselement **21'** weist anstelle eines zylindrischen Biegebereichs mit relativ geringem Durchmesser zwei um **90** Grad um die Längsachse gegeneinander versetzte Biegebereiche in Form von Dünnstellen **63** auf. Die Dünnstellen weisen bei der in **Fig. 2** dargestellten Ausführungsform eine konstante Dicke auf und verlaufen parallel und symmetrisch zur Längsachse des Ausgleichselements **21'**. Die Dünnstellen **63** können jedoch auch in beliebiger geeigneter Weise ausgebildet sein, um eine jeweils ausreichende Biegeelastizität in der Richtung senkrecht zur Oberfläche der Dünnstelle bzw. deren Längserstreckungsebene (bei einer symmetrischen Ausführungsform der Symmetrieebene) zu gewährleisten. Es ist auch möglich, die axiale Länge der Dünnstellen **63** soweit zu verringern, dass diese praktisch als Festkörpergelenke mit entsprechenden senkrecht zueinander verlaufenden Schwenkachsen ausgebildet sind.

[0060] Damit ermöglicht auch das so beschaffene Ausgleichselement **21'** eine Taumelbewegung des Rotors **23** und überträgt gleichzeitig die erforderliche axiale Anpresskraft auf den Rotor **23**.

[0061] Zur Zentrierung der Koppelinheit **16'** ist der Außendurchmesser des Koppellements **15'** geringfügig kleiner gewählt als der Innendurchmesser des Innenraums des Aufnahmeteils **13**, so dass sich zumindest eine Vorzentrierung des Koppellements **15'** und damit auch der Koppelinheit **16'** sowie des Rotors **23** in radialer Richtung relativ zum Aufnahmeteil **13** ergibt.

[0062] Die wiederum als Tellerfeder ausgebildete ringförmige Federeinheit **27** stützt sich mit ihrem Außenumfang in radialer Richtung gegen einen umlaufenden axialen Rand **65** des sich radial erstreckenden Flansches des Aufnahmeteils **13'** ab. Mit seiner Innenfläche des Ringraums beaufschlagt die Federeinheit **27** den Außenumfang des Koppellements **15'**, wobei der Durchmesser des betreffenden Bereichs des Koppellements **15'** bereits im unbelasteten Zustand im Wesentlichen dem Innendurchmesser der Federeinheit **27** entspricht. Bei der Montage des Schaltventils **1'** wird die Federeinheit **27** axial zusammengedrückt, so dass sich der Innendurchmesser verringert und die Federeinheit **27** das Koppellement **15'** mit einer radial einwärts gerichteten Kraft beaufschlagt und auf diese Weise die Zentrierung der Koppelinheit **16'** bewirkt.

[0063] Im Übrigen entspricht die Funktionsweise des Schaltventils **1'** der Funktionsweise des in **Fig. 1** dargestellten Schaltventils **1**, so dass diesbezüglich auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen wird.

[0064] Die nachfolgende Beschreibung ist für beide Varianten von Schaltventilen **1**, **1'** nach den **Fig. 1** und **Fig. 2** gültig, wobei die Beschreibung nur unter Verweis auf **Fig. 1** erfolgt und sich analog auf die Ausführungsform nach **Fig. 2** übertragen lässt.

[0065] Im unteren Bereich des ersten Gehäuseteils **5** ist bei der in **Fig. 1** dargestellten Ausführungsform ein Planetengetriebe vorgesehen, welches im dargestellten Ausführungsbeispiel zwei Übersetzungsstufen aufweist. Die Getriebeeinheit in Form des Planetengetriebes weist daher zwei Sonnenräder **39**, **41** auf, welche jeweils eine Hohlachse aufweisen. In die Hohlachse des Sonnenrads **39** ist eine hohlzylindrische Abtriebswelle **43** einer Antriebseinheit **45** eingesetzt. Das Sonnenrad **39** ist drehfest mit der Abtriebswelle **43** verbunden. Die Antriebseinheit **45** und die Getriebeeinheit **37** bilden zusammen die Antriebseinrichtung zur rotatorischen Bewegung des Rotors **23** des Schaltventils **1**.

[0066] Von drei Planetenrädern bzw. Umlaufrädern **47** der zweiten Stufe des Planetengetriebes ist in **Fig. 1** nur ein Umlaufrad **47** sichtbar. Jedes Umlaufrad **47** weist einen coaxialen Stift **49** auf, der in eine entsprechende Aufnahmebohrung in der unteren Stirnseite der Wandung des Aufnahmeteils **13** eingreift. Auf diese Weise wird jedes der Umlaufräder **47** beziehungsweise dadurch der gesamte Abtrieb des Planetengetriebes mit dem Aufnahmeteil **13** verbunden, so dass das Aufnahmeteil **13** hierdurch rotatorisch antreibbar ist.

[0067] Durch die hohlzylindrische Abtriebswelle **43** der Antriebseinheit **45** und das Sonnenrad **41** ist ein Übertragungsglied **51** in Form eines stabförmigen Elements **53** geführt. Das stabförmige Element greift

mit seinem oberen Ende in die untere Aufnahmeöffnung des Koppellements **15** ein und ist drehfest mit dem Koppellement **15** verbunden, beispielsweise durch Verkleben, Verschweißen oder dergleichen.

[0068] Wie aus **Fig. 1** ersichtlich, durchgreift das stabförmige Element **53** die aus der Getriebeeinheit **37** und der Antriebseinheit **45** gebildete Antriebseinrichtung und stützt sich mit seinem unteren Ende in einer Aufnahme im Boden des zweiten Gehäuseteils **7** ab.

[0069] Das stabförmige Element **53** führt dabei jede Drehbewegung des Rotors **23** mit aus, wobei die Drehbewegung allenfalls durch Reibungskräfte belastet ist und im Übrigen lastlos erfolgt. Hierdurch ergeben sich innerhalb des stabförmigen Elements praktisch keinerlei Torsionskräfte, so dass die rotatorische Position des unteren Endes des stabförmigen Elements **53** ein exaktes Abbild der rotatorischen Position des Rotors **23** darstellt.

[0070] An dieser Stelle sei erwähnt, dass dieses exakte Abbild allenfalls einem Spiel ausgesetzt ist, welches durch die Verbindung des Rotors **23** über die Verbindungsbolzen **25** mit dem Koppellement **15** entsteht. Denn die Aufnahmebohrungen im Rotor **23** müssen geringfügig größer sein als der Außendurchmesser der Verbindungsbolzen **25**, um eine geringfügige Taumelbewegung des Rotors **23** zu ermöglichen. Diese ist erforderlich, um Fertigungs- und/oder Montagetoleranzen auszugleichen, welche eine nicht exakt fluchtende Positionierung der Stirnfläche des Rotors **23** und der Stirnfläche des Stators **29** zur Folge haben. Diese Taumelbewegungen werden dadurch ermöglicht, dass der Rotor **23** mit seiner unteren Stirnfläche auf der Stirnfläche des Ausgleichselements beziehungsweise des Taumelstabs **21** aufliegt. Dieser ist so dimensioniert, dass er durch die hohen axialen Kräfte, die über das Ausgleichselement **21** vom Koppellement **15** auf den Rotor **23** übertragen werden müssen, in den erforderlichen geringen Grenzen deformierbar ist.

[0071] Demgegenüber erfolgt, wie bereits ausgeführt, die rotatorische Bewegung des stabförmigen Elements **53** jedoch weitestgehend lastlos.

[0072] Im unteren Bereich, das heißt im rückwärtigen Bereich der Antriebseinheit **45**, ist eine Einrichtung **55** zur Erfassung der rotatorischen Position des Rotors vorgesehen. Diese umfasst ein Markerelement **57**, welches im unteren Bereich mit dem stabförmigen Element **53** verbunden ist. Das Markerelement **57** kann hierzu eine zentrale Bohrung aufweisen, durch welche sich das stabförmige Element **53** erstreckt. Die Fixierung kann beispielsweise durch Verkleben oder mittels einer Rändelschraube erfolgen. Des Weiteren umfasst die Einrichtung zur Erfassung der rotatorischen Position des Ro-

tors ein Sensorelement **59**, welches so angeordnet ist, dass es der Umfangsfläche des im Wesentlichen zylindrischen Markerelements **57** gegenübersteht. Das Markerelement kann beispielsweise magnetische oder optische Marken beziehungsweise Markierungen entlang seiner Umfangsfläche aufweisen, deren Bewegung beziehungsweise Position vom Sensorelement **59** erfasst wird. Das Signal des Sensorelements **59** kann einer nicht näher dargestellten Auswerte- und Steuereinheit zugeführt sein. Diese kann abhängig vom Signal der Einrichtung zur Erfassung der rotatorischen Position des Rotors **23** die Antriebseinheit **45** so ansteuern, dass der Rotor **23** in eine vorgegebene rotatorische Position gesteuert wird.

[0073] Das Markerelement **57** und das Sensorelement **59** können beispielsweise so ausgebildet sein, dass eine magnetische oder optische Positionserfassung erfolgt. Als Sensorelement **59** eignet sich beispielsweise ein Hall-Sensor zur Detektion von magnetischen Marken eines entsprechenden magnetischen Markerelements **57**. Als optischer Detektor beziehungsweise optisches Sensorelement **59** kann beispielsweise eine Photodiode verwendet werden, welche von den optischen Marken des betreffenden optischen Markerelements **57** reflektiertes Licht erfasst. Hierzu können die optischen Marken des Markerelements **57** beispielsweise auch von einer LED angestrahlt werden.

[0074] Grundsätzlich eignet sich jedoch jede Einrichtung zur Erfassung der rotatorischen Position des Rotors, die in der Lage ist, die Umfangsposition beziehungsweise Umfangsbewegung des Übertragungsglieds **51** in Form des stabförmigen Elements **53** zu detektieren und ein entsprechendes Signal zu erzeugen.

[0075] Durch das Vorsehen entsprechender Marken auf dem Markerelement **57** ist es dabei sowohl möglich, die absolute rotatorische Position als auch die relative rotatorische Position in Bezug auf einen vorgegebenen Anfangswert zu bestimmen.

[0076] In einer nicht dargestellten Ausführungsform kann die Einrichtung **55** zur Erfassung der rotatorischen Position des Rotors auch in der Weise ausgebildet sein, dass das Übertragungsglied **51** bzw. das stabförmige Element **53** ein Potentiometer betätigen, vorzugsweise den Schleifkontakt eines Potentiometers. Zwar erfolgt bei dieser Ausführungsform die Positionserfassung nicht berührungsfrei, jedoch ist sie äußerst einfach und kostengünstig realisierbar.

[0077] Die in **Fig. 3** dargestellte Ausführungsform eines Schaltventils **1** unterscheidet sich von der Ausführungsform nach **Fig. 1** im Wesentlichen nur dadurch, dass die Einrichtung zur Erfassung der rotatorischen Position des Rotors nicht radial am unteren

ren Ende des stabförmigen Elements **53** angeordnet ist, sondern axial. Die Einrichtung **53** umfasst hierzu ein Markerelement **57'**, welches wiederum eine ko-axiale Bohrung aufweist, in welche das untere Ende des stabförmigen Elements **53** eingreift. Die eigentliche Markerfläche beziehungsweise die Markierungen sind bei diesem Markerelement **57'** jedoch nicht an der radial nach außen weisenden Umfangsfläche vorgesehen, wie im Fall der Ausführungsform nach **Fig. 1**, sondern an dessen nach unten gerichteter Stirnfläche **57'a**.

[0078] Wie in **Fig. 2** dargestellt, kann das Markerelement **57'** auch zweiteilig ausgebildet sein und ein Aufnahmeteil **57₁** aufweisen, welches stirnseitig eine topfförmige Ausnehmung aufweist, in welcher das eigentliche Markerelement, beispielsweise ein radial magnetisierter Dauermagnet **57'₂**, angeordnet und gehalten ist.

[0079] Die Halterung und Führung des stabförmigen Elements **53** erfolgt in dem in **Fig. 3** dargestellten Ausführungsbeispiel allein durch die Befestigung am Koppelement **15** und durch das Durchgreifen der Abtriebswelle **43** beziehungsweise der Sonnenräder **39** und **41**. Selbstverständlich kann die Lagerung und Führung des stabförmigen Elements **52** jedoch auch zusätzlich oder ausschließlich im Gehäuseteil **7** erfolgen.

[0080] Gegenüber der Stirnfläche **57'a** des Markerelements **57'** ist ein Sensorelement **59'** in Form eines Hall-Sensor-Chips angeordnet, der in der Lage ist, die magnetischen Marker (radial verlaufend) des radial magnetisierten Dauermagneten **57₂** zu erfassen. Das Sensorelement **59'** ist auf einer Leiterplatte **61** vorgesehen, auf welcher auch die Elektronik zur Auswertung und Erzeugung eines Signals vorgesehen ist, welches die absolute oder relative Position des Rotors **23** repräsentiert.

[0081] Da sich die Einrichtung **55** beziehungsweise die Auswerteelektronik am axial rückwärtigen Endbereich des Schaltventils **1** befindet, kann in allen Ausführungsformen nach den **Fig. 1** bis **Fig. 3** das Schaltventil mit seinem vorderen Kopfbereich (beispielsweise einschließlich des gesamten ersten Gehäuseteils **5**) in eine Wandung eines Säulenofens eingesetzt werden. Infolge der Position der Einrichtung **55** wird vermieden, dass die Sensoreinrichtung beziehungsweise eine entsprechende Auswerteelektronik unzulässig hohen Temperaturen ausgesetzt wird.

[0082] Dabei sei darauf hingewiesen, dass selbstverständlich auch bei der Ausführungsform nach **Fig. 1** im unteren Bodenbereich des zweiten Gehäuseteils **7** eine Auswerteelektronik beziehungsweise Erfassungselektronik zur Erzeugung eines geeigneten analogen oder digitalen Signals vorgesehen sein

kann, welches die Position des Rotors in Form eines digitalen oder analogen Signals repräsentiert.

[0083] Zudem weist diese Bauform den Vorteil auf, dass die Einrichtung zur Erfassung der rotatorischen Position des Rotors axial im rückwärtigen Bereich vorgesehen ist und insgesamt eine sehr kompakte Bauform erreichbar ist. Insbesondere wird die Bauform hinsichtlich der radialen Ausdehnung nicht durch das Vorsehen einer entsprechenden Einrichtung **55** vergrößert. Dies ermöglicht es, mehrere derartige Schaltventile **1** mit einem sehr geringen Abstand der Achsen zu positionieren, beispielsweise in die Wandung eines Säulenofens einzusetzen.

Bezugszeichenliste

1	Schaltventil
3	Gehäuse
5	erstes Gehäuseteil
7	zweites Gehäuseteil
8	Lager- und Anpresseeinrichtung
9	Schulter
11	Lager
13	Aufnahmeteil
13'	Aufnahmeteil
15	Koppelement
16	Koppeleinheit
16'	Koppeleinheit
17	erstes Deckelteil
19	Schulter
21	Ausgleichselement/Taumelstab
21'	Ausgleichselement
23	Rotor
25	Verbindungsbolzen
27	Federeinheit, Tellerfeder
29	Stator
31	Anschlussport
33	zweites Deckelteil
35	Schraube
37	Getriebeeinheit
39	Sonnenrad
41	Sonnenrad
43	Abtriebswelle
45	Antriebseinheit
47	Umlaufgrad
49	Stift
51	Übertragungsglied
53	stabförmiges Element
55	Einrichtung zur Erfassung der rotatorischen Position des Rotors
57	radiales Markerelement
59	radiales Sensorelement
57'	axiales Markerelement
57'₁	Aufnahmeteil
57'₂	radial magnetisierter Dauermagnet
57'a	Stirnfläche
59'	axiales Sensorelement

61	Leiterplatte
63	Dünnstelle
65	Rand
A	Ventilachse

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2009/101695 A1 [0008, 0009]
- US 2010/0281959 A1 [0008]
- DE 102011000104 [0011]
- WO 2011/008657 A2 [0011]

Patentansprüche

1. Schaltventil für die Flüssigkeitschromatographie, insbesondere Hochdruck-Schaltventil für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie,

(a) mit einem in einem Gehäuse (3) angeordneten Stator (29), welcher mehrere Anschlussports (31) aufweist,

(b) mit einem im Gehäuse (3) angeordneten, drehbaren Rotor (23), der in vorbestimmten, durch zugeordnete Winkelstellungen definierten Schaltstellungen mit dem Stator (29) zur fluidischen Verbindung oder Trennung von vorbestimmten Anschlussports (31) zusammenwirkt,

(c) wobei der Rotor (23) mittels einer im Gehäuse (3) angeordneten Lager- und Anpresseinrichtung (8) drehbar gelagert und mit einer vorgegebenen Anpresskraft in Richtung auf den Stator (29) beaufschlagt ist,

dadurch gekennzeichnet,

(d) dass die Lager- und Anpresseinrichtung (8) eine Federeinheit aufweist, welche sich gegen ein in axialer Richtung ortsfestes und um die Rotorachse mittels eines Lagers (11) drehbar gelagertes Aufnahmeteil (13, 13') der Lager- und Anpresseinrichtung (8) abstützt und den Rotor (23) unmittelbar oder über eine Koppelereinheit (16, 16') der Lager- und Anpresseinrichtung (8) axial beaufschlagt und

(e) dass das Aufnahmeteil (13, 13') drehfest mit dem Rotor (23) oder der Koppelereinheit (16, 16') verbunden ist und einen vom Stator (29) abgewandten Antriebsbereich aufweist, welcher mit einem Abtrieb einer Antriebseinrichtung (37, 45) oder einem Betätigungselement koppelbar ist.

2. Hochdruck-Schaltventil nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Federeinheit (27) ringförmig, vorzugsweise als ein ringförmiges Federelement oder ein Stapel von mehreren ringförmigen Federelementen, ausgebildet ist und dass ein koaxial zur Rotorachse ausgebildeter Bereich des Rotors (23) oder ein koaxial zur Achse der Koppelereinheit (16, 16') ausgebildeter Bereich der Koppelereinheit (16, 16') in axialer Richtung in die Ringöffnung eingreift und derart radial beaufschlagt wird, dass der Rotor (23) oder die Koppelereinheit (16, 16') relativ zum Stator (29) zentriert wird.

3. Hochdruck-Schaltventil nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,** dass die drehfeste Verbindung zwischen dem Aufnahmeteil (13, 13') und der Federeinheit (27) und/oder die Verbindung zwischen der Federeinheit (27) und dem Rotor (23) oder der Koppelereinheit (16, 16') ausschließlich mittels eines Reibschlusses erfolgt.

4. Hochdruck-Schaltventil nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,** dass die drehfeste Verbindung zwischen dem Aufnahmeteil (13, 13') und der Federeinheit (27) und/oder die drehfeste Verbin-

dung zwischen der Federeinheit (27) und dem Rotor (23) oder der Koppelereinheit (16, 16') mittels eines Formschlusses erfolgt.

5. Hochdruck-Schaltventil nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Federeinheit (27) kreisringförmig ausgebildet ist und die kreisförmige Ringöffnung mit einem zylindrisch oder konisch ausgebildeten Bereich des Rotors (23) oder der Koppelereinheit (16, 16') zusammenwirkt.

6. Hochdruck-Schaltventil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Aufnahmeteil (13, 13') mittels eines einzigen Radiallagers (11), vorzugsweise eines Radial-Wälzlagers, gelagert ist, welches eine derart hohe axiale Tragfähigkeit aufweist, dass es die zur Anpressung des Rotors (23) an den Stator (29) erforderliche axiale Anpresskraft aufnehmen kann.

7. Hochdruck-Schaltventil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Aufnahmeteil (13, 13') hohlzylindrisch oder topfförmig ausgebildet ist und zur Abstützung gegenüber dem Lager (11) einen, vorzugsweise umlaufenden, radialen Flansch aufweist, wobei sich die Federeinheit (27) gegen die Stirnseite des Flansches des Aufnahmeteils (13, 13') abstützt.

8. Hochdruck-Schaltventil nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Aufnahmeteil (13, 13') an seiner Stirnseite oder dem Flansch einen, beispielsweise umlaufenden, axialen Vorsprung aufweist, welcher mit dem sich gegen die Stirnseite des Aufnahmeteils (13, 13') oder des Flansches abstützenden Bereich der Federeinheit (27) zur radialen Positionierung und Fixierung der Federeinheit zusammenwirkt.

9. Hochdruck-Schaltventil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Aufnahmeteil (13, 13') einen vom Stator (29) abgewandten Antriebsbereich aufweist, welcher mit dem Abtrieb der Antriebseinrichtung (37, 45) koppelbar ist.

10. Hochdruck-Schaltventil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Koppelereinheit (16, 16') ein Koppelerelement (15, 15') aufweist, welches mit der Federeinheit (27) zusammenwirkt, wobei der Rotor (23) drehfest, aber axial beweglich und über ausreichende Winkelbereiche taumelbar gegenüber einer zur Ventilachse (A) senkrechten Ebene mit dem Koppelerelement (15, 15') verbunden ist, und dass zur Übertragung der Anpresskraft zwischen dem Koppelerelement (15, 15') und dem Stator (29) ein Ausgleichselement (21, 21') vorgesehen ist, welches einerseits in axialer Richtung eine zur Übertragung der Anpresskraft ausreichende Tragfähigkeit aufweist und andererseits eine gegen-

über Biegebeanspruchungen aus seiner unbelasteten Form ausreichende Flexibilität aufweist, um die Taumelbarkeit zu gewährleisten.

11. Hochdruck-Schaltventil nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ausgleichselement (**21, 21'**) ein stabförmiges Element ist, welches sich mit einem Endbereich gegen das vorzugsweise topfförmig ausgebildete Koppellement (**15, 15'**) abstützt und mit dem anderen, rotorseitigen Endbereich den Rotor (**23**) beaufschlagt.

12. Hochdruck-Schaltventil nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ausgleichselement (**21, 21'**) einen rotorseitigen, im Wesentlichen starren, biegefesten Kopfbereich aufweist, dessen den Rotor beaufschlagende Beaufschlagungsfläche zumindest so groß gewählt ist wie der Bereich des Rotors (**23**), in welchem die Nuten vorgesehen sind.

13. Hochdruck-Schaltventil nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Antriebseinrichtung (**37, 45**) vorgesehen ist, deren Abtrieb mit dem Antriebsbereich des Aufnahmeteils (**13, 13'**) gekoppelt ist.

14. Hochdruck-Schaltventil nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Antriebseinrichtung (**37, 45**) ein Planetengetriebe aufweist, und dass mindestens ein Umlaufrad des Planetengetriebes einen zentralen Stift aufweist, welcher in eine Ausnehmung im Antriebsbereich des Aufnahmeteils eingreift und im Umlaufrad und/oder in der Ausnehmung im Antriebsbereich des Aufnahmeteils drehbar gelagert ist.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

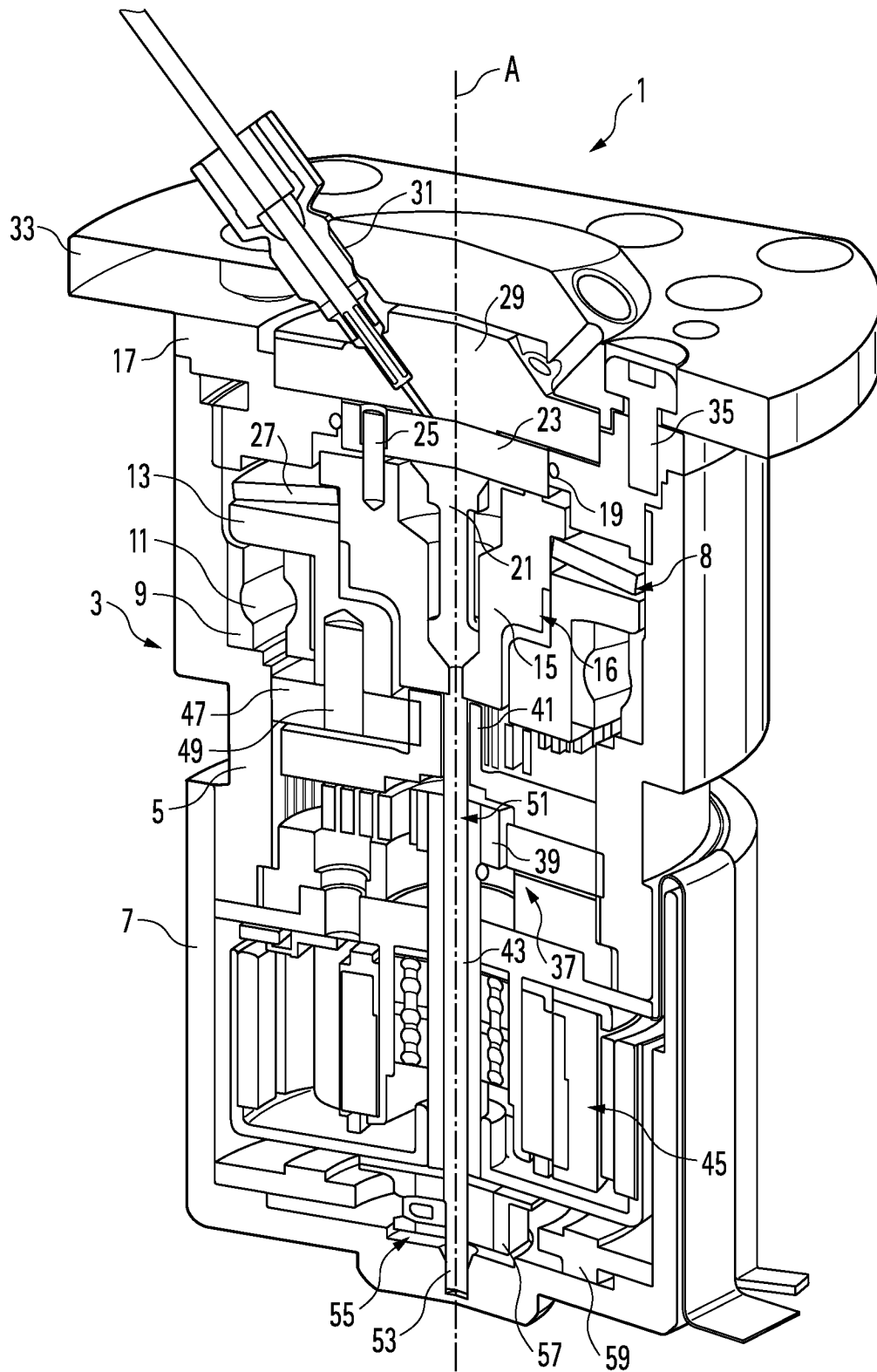


Fig. 1

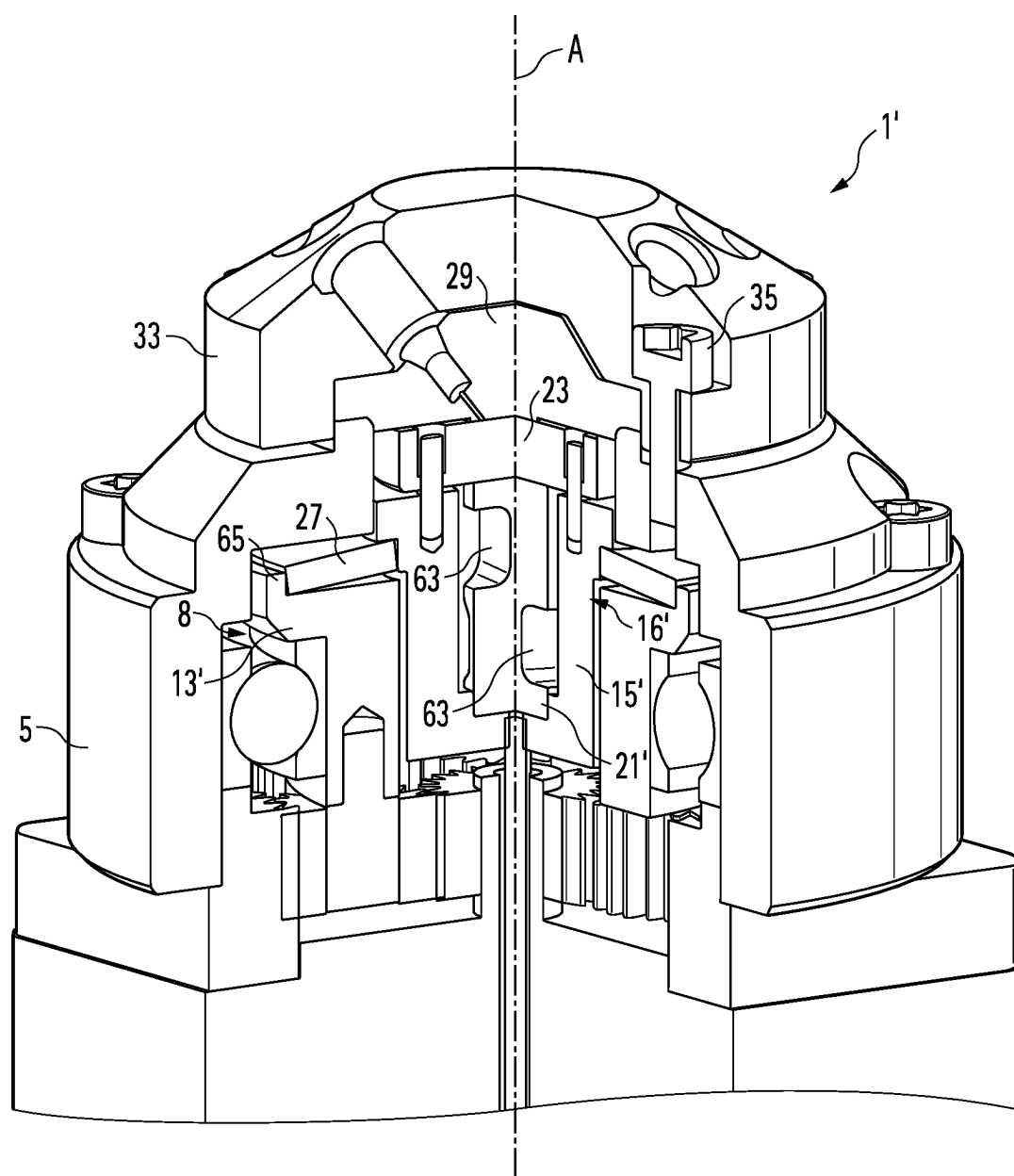


Fig. 2

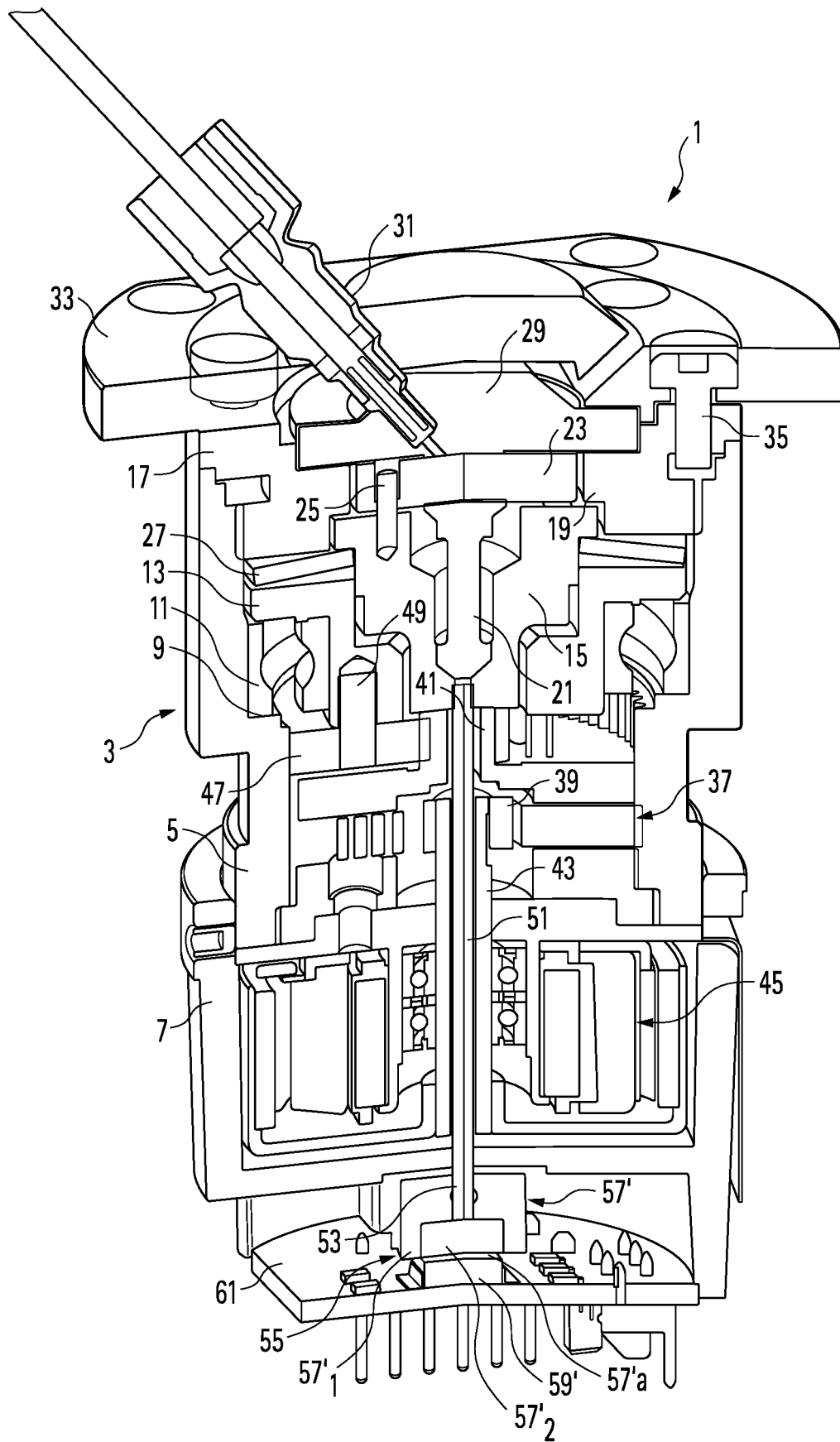


Fig. 3

Spettabile. Università di Milano-Bicocca
Dipartimento di Biotecnologie e Bioscienze (U3)
Piazza della Scienza 2, 20126 Milano
Alla Cortese Attenzione Dottor Luca Campone
Segrate, 26.09.2023

DICHIARAZIONE DI UNICITA'

Si dichiara che:

Lo spettrometro di massa a filtro Quadrupolare accoppiato ad un sistema FT MS basato sulla nuova tecnologia Orbitrap, denominato Exploris 120 , presenta le seguenti caratteristiche che lo rendono unico nel mercato della Spettrometria di Massa.

Spettrometro di Massa a Trasformata di Fourier (FTMS) funzionante in base ad un nuovo concetto brevettato da Thermo Fisher, che non utilizza campi magnetici (generati da magneti a superconduzione con conseguenti sistemi criogenici), radiofrequenze o misura di tempi di volo (TOF) per separare gli ioni di diverso valore di massa/carica come negli spettrometri attualmente in commercio, ma utilizza un (semplice) campo elettrostatico applicato ad un elettrodo centrale intorno al quale ruotano in modo Radiale ed Assiale gli ioni stessi.

La determinazione del rapporto Massa su Carica (m/z) degli ioni avviene misurando nel tempo la corrente generata dal movimento assiale degli Ioni medesimi.

La Trasformata di Fourier viene utilizzata per convertire il segnale acquisito nel tempo in quello delle diverse frequenze ed intensità che lo compongono da cui viene calcolata la massa e la quantità degli ioni.

La risoluzione dello spettro di massa ottenuto dipende dalla durata del tempo di osservazione senza perdita di intensità del segnale al suo aumentare.

Lo spettrometro di massa è in grado di garantire una Risoluzione massima di ≥ 120.000 misurata a m/z 200

La tecnologia Orbitrap è protetta dai seguenti brevetti:

Orbitrap Patent Number EP1900002B1

Thermo Fisher Scientific
S.p.A.

Sede Legale: Via San Bovio 3

+39 02 95059 1

www.thermofisher.com

20054 Segrate – Milano

+39 02 95059256
fax

Codice Fiscale/P.IVA 07817950152 – Cap. Soc. € 5.000.000 i.v.

R.E.A. Milano 1181397 - Reg. Imprese Milano 248661 – Reg. Produttori AEE: Nr. IT08020000001084

Società con socio unico – Direzione e Coordinamento Thermo Fisher Scientific Holdings Europe Ltd, UK

Inoltre lo Spettrometro di Massa Exploris 120 possiede le seguenti caratteristiche uniche aggiuntive:

Possibilità diverse di frammentazione:

- HCD (Higher Energy Collision Dissociation) nella cella quadrupolare dell'Orbitrap con generazione di uno spettro di frammentazione.

Possibilità di isolamento dello ione precursore in alta risoluzione.

- HRI con isolamento pari a 0.4 amu.
- Data Dependent Scan™

Possibilità di acquisire in contemporanea spettri MS-Full Scan e MS/MS.

DICHIARAZIONE DI ESCUSIVITA'

Si dichiara inoltre che gli spettrometri di massa a filtro quadrupolare accoppiati ad un sistema FT-MS basati sulla nuova tecnologia Orbitrap e denominati Exploris 120 sono commercializzati unicamente ed esclusivamente da ThermoFisher Scientific S.p.a. su tutto il territorio Italiano e che non vi sono altri rivenditori autorizzati, nazionali o internazionali, a praticare sconti sul prezzo di listino.

Thermo Fisher Scientific S.p.A.

Maurizio Rollo
Legale Rappresentante


Thermo Fisher Scientific S.p.A.
AMMINISTRATORE DELEGATO

Thermo Fisher Scientific
S.p.A.

Sede Legale: Via San Bovio 3 +39 02 95059 1 www.thermofisher.com

20054 Segrate – Milano +39 02 95059256fax

Codice Fiscale/P.IVA 07817950152 – Cap. Soc. € 5.000.000 i.v.
R.E.A. Milano 1181397 - Reg. Imprese Milano 248661 – Reg. Produttori AEE: Nr. IT08020000001084
Società con socio unico – Direzione e Coordinamento Thermo Fisher Scientific Holdings Europe Ltd, UK

(19)



(11)

EP 1 900 002 B1

(12)

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication and mention
of the grant of the patent:
10.08.2016 Bulletin 2016/32

(51) Int Cl.:
H01J 49/00 (2006.01) **H01J 49/40** (2006.01)
H01J 49/42 (2006.01)

(21) Application number: **06744082.6**

(86) International application number:
PCT/GB2006/002028

(22) Date of filing: **05.06.2006**

(87) International publication number:
WO 2006/129109 (07.12.2006 Gazette 2006/49)

(54) IMPROVEMENTS IN AN ELECTROSTATIC TRAP

VERBESSERUNGEN AN EINER ELEKTROSTATISCHEN FALLE

PERFECTIONNEMENTS D' UN PIEGE ELECTROSTATIQUE

(84) Designated Contracting States:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

(74) Representative: **Boulton Wade Tennant**
Verulam Gardens
70 Gray's Inn Road
London WC1X 8BT (GB)

(30) Priority: **03.06.2005 GB 0511375**

(56) References cited:
EP-A- 1 298 700 WO-A-02/078046
US-B1- 6 888 130

(43) Date of publication of application:
19.03.2008 Bulletin 2008/12

(73) Proprietor: **THERMO FINNIGAN LLC**
San Jose,
California 95134-1991 (US)

(72) Inventors:
• **MAKAROV, Alexander**
Cheadle,
Hulme,
Cheshire SK8 7AR (GB)
• **DENISOV, Eduard, V.**
28279 Bremen (DE)
• **JUNG, Gerhard**
27751 Delmenhorst (DE)
• **BALSCHUN, Wilko,**
c/o Thermo Electron (Bremen) GmbH
28199 Bremen (DE)
• **HORNING, Stevan, Roy**
27753 Delmenhorst (DE)

- **HARDMAN M ET AL: "Interfacing the Orbitrap Mass Analyzer to an Electrospray Ion Source" ANALYTICAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, vol. 75, no. 7, 1 April 2003 (2003-04-01), pages 1699-1705, XP002314241 ISSN: 0003-2700**
- **QIZHI HU ET AL: "The Orbitrap: a new mass spectrometer" JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY, no. 40, April 2005 (2005-04), pages 430-434, XP002470916**
- **LISHENG YANG ET AL: "CONFINEMENT OF INJECTED BEAM IONS IN A KINGDON TRAP" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. B56 / 57, no. PART 2, 1 May 1991 (1991-05-01), pages 1185-1187, XP000231852 ISSN: 0168-583X**

Note: Within nine months of the publication of the mention of the grant of the European patent in the European Patent Bulletin, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to that patent, in accordance with the Implementing Regulations. Notice of opposition shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

EP 1 900 002 B1

DescriptionField of the Invention

[0001] This invention relates to improvements in an electrostatic trap (EST), that is, a mass analyser of the type where ions injected into it undergo multiple reflections within a field that is substantially electrostatic during ion detection, i.e., any time dependent fields are relatively small. It relates in particular but not exclusively to improvements in the Orbitrap mass analyser first described in US-A-5,886,346.

Background of the Invention

[0002] Electrostatic traps (ESTs) are a class of ion optical devices where moving ions experience multiple reflections in substantially electrostatic fields. Unlike in RF fields, trapping in electrostatic traps is possible only for moving ions. To ensure this movement takes place and also to maintain conservation of energy, a high vacuum is required so that the loss of ion energy over a data acquisition time T_m is negligible.

[0003] There are three main classes of EST: linear, where ions change their direction of motion along one of the coordinates of the trap; circular, where ions experience multiple deflections without turning points; and orbital, where both types of motion are present. The so-called Orbitrap mass analyser is a specific type of EST that falls into the latter category of ESTs identified above. The Orbitrap is described in detail in US-A-5,886,346. Briefly, ions from an ion source are injected into a measurement cavity defined between inner and outer shaped electrodes. The outer electrode is split into two parts by a circumferential gap which allows ion injection into the measurement cavity. As bunches of trapped ions pass a detector (which, in the preferred embodiment is formed by one of the two outer electrode parts), they induce an image current in that detector which is amplified.

[0004] The inner and outer shaped electrodes, when energized, produce a hyper-logarithmic field in the cavity to allow trapping of injected ions using an electrostatic field. The potential distribution $U(r,z)$ of the hyper-logarithmic field is of the form

$$(1) \quad U(r, z) = \frac{k}{2} \left[z^2 - \frac{r^2}{2} \right] + \frac{k}{2} (R_m)^2 \cdot \ln \left[\frac{r}{R_m} \right] + C$$

where r and z are cylindrical coordinates and $z=0$ is the plane of symmetry of the field) C is a constant, k is the field curvature and $R_m > 0$ is the characteristic radius.

[0005] In this field, the motion of ions with mass m and charge q along the axis z is described as a simple harmonic oscillator with an exact solution for $q, k > 0$:

$$(2) \quad z(t) = A_z \cdot \cos(\omega_0 t + \theta)$$

where

$$(3) \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{qk}{m}}$$

and ω_0 thus defines the frequency of axial oscillations in radians per second, and A_z and θ are the amplitude and phase of axial oscillations, respectively.

[0006] Whilst the foregoing discusses the theoretical situation, in which the electrodes are of ideal hyper-logarithmic shape, in reality there is a limit to the accuracy with which any practical construction can approximate that ideal geometry. As discussed in "Interfacing the Orbitrap Mass Analyser to an Electrospray Ion Source", by Hardman et al, Analytical Chemistry Vo. 75, No. 7, April 2003, any divergence from the ideal electrode geometry, and/or inclusion of electrical perturbations, will result in a perturbation to the ideal field which in turn will transform the harmonic axial oscillations of the ideal field into non-linear oscillations. This in turn may result in a reduction in mass accuracy, peak shape and height, and so forth.

[0007] EP-1298700 concerns injection of ions into a mass analyser, with electrodes shaped so as to provide a field of substantially hyper-logarithmic form.

[0008] WO-02/078046 relates to injection of ions into an Orbitrap mass analyser, by bunching the ions in a linear trap prior to ejection and focusing the ions in time-of-flight upon entrance to the Orbitrap.

[0009] The present invention, in general terms, seeks to address problems arising from the non-ideal nature of a real electrostatic trap.

Summary of the Invention

[0010] Against this background, aspects of the present invention provide for an electrostatic ion trap in which deliberate non-linearities or perturbations are introduced to the field so as to control or constrain the rate of phase separation of ions within a given bunch (of single m/z). In particular, the present invention provides, in a first aspect, an electrostatic ion trap for a mass spectrometer, comprising an electrode arrangement defining an ion trapping volume, the electrode arrangement being arranged to generate a trapping field defined by a potential

$U'(r, \phi, z) = U(r, \phi, z) + W$, where $U(r, \phi, z)$ is an ideal potential which traps ions in the Z-direction of the trapping volume so that they undergo substantially isochronous oscillations and where W is a perturbation to that ideal potential $U(r, \phi, z)$, wherein the geometry of the electrode arrangement generally follows one or more lines of equipotential of the ideal potential $U(r, \phi, z)$ but wherein at least a part of the electrode arrangement deviates to a degree from that ideal potential $U(r, \phi, z)$ so as to introduce the perturbation W into the said trapping field, the degree of deviation from the ideal potential $U(r, \phi, z)$ being sufficient to result in the relative phases of the ions in the trap shifting over time such that at least some of the trapped ions have an absolute phase spread of more than zero but less than about 2π radians over an ion detection period T_m .

[0011] According to a second aspect of the present invention, there is provided an electrostatic ion trap for a mass spectrometer comprising an electrode arrangement defining an ion trapping volume, the electrode arrangement being arranged to generate a trapping field defined by a potential $U(r, \phi, z)$ where $U(r, \phi, z)$ is a potential which traps ions in the Z-direction of the trapping volume so that they undergo substantially isochronous oscillations, wherein the trap further comprises field perturbation means to introduce a perturbation W to the potential $U(r, \phi, z)$ so as to enforce a relative shift in the phases of the ions over time such that at least some of the trapped ions have an absolute phase spread of more than zero but less than about 2π radians over an ion detection period T_m .

[0012] The specific description provides a detailed theoretical analysis of the non-ideal electrostatic trap and the manner in which perturbations W affect the overall performance of the mass analyser. In general terms, however, it may be noted that there are a very large number of trap parameters which affect the mass analysis to varying degrees, including the degree to which the field generation means approximates the ideal electric field, the accuracy of various dimensions of the trap both in absolute terms and relative to other components of the trap, the accuracy and stability of any voltages applied to generate the field, and so forth. Nevertheless, in broad terms these may be classified into geometric distortions, such as "stretching" of the shape, shifting of the spatial location of the electrodes relative to an equipotential of the ideal field $U(r, \phi, z)$, oversizing or undersizing the electrodes in one or more dimensions etc, and applied distortions such as voltages applied to the trapping and/or to additional distortion electrodes (eg end cap electrodes), or applied magnetic fields, etc. Of course, whilst it is possible to create the appropriate perturbation W using only one of these (geometric or applied distortion), a suitable perturbation could of course be created using a combination of both a geometric and an applied distortion.

[0013] In terms of the effect upon the trapped ions, the non-ideal nature of the trap results in one of two general situations. In the ideal trap, the oscillations in the axial (Z) direction have a frequency ω_0 that is independent of amplitude (apart from a small, asymptotic shift due to space charge effects, regarding which, see later). For a non-ideal trap, and assuming that W , the perturbation, is a function of z (at least), the oscillations in the z direction of ions are no longer independent of amplitude. Instead, the ions either spread out (separate) in phase over time or compress (bunch) together in phase. In the case of phase bunching, this results in various undesirable artefacts such as the so-called "isotope effect" (explained below), poor mass accuracy, split peaks, poor quantitation (i.e. a distortion of the relation between measured and real intensities of peaks) any one of which may be fatal to the analytical performance of the trap. In the case of phase separation, the spread of phases will continue to increase with time. Once the phase spread exceeds π radians, ions start to move with opposite phases, resulting in compensating image currents that progressively reduce the overall signal.

[0014] If the phase spreading occurs rapidly (relative to a measurement time T_m), then the desirable part of the signal is essentially lost whilst the signal resulting from the phase bunched ions is analytically poor or useless. The present invention in a first aspect provides for a trap with parameters optimized so as to constrain the rate of increase in phase spread. It is likely that a real trap will have parameters that result in a perturbation to the ideal field W which cause some phase spreading. However, if the phase spreading is constrained so as to keep it below about 2π radians, for a time period commensurate with a trap measurement period T_m , then non-bunched ions will be detected without degradation in analytical performance.

[0015] An alternative way of looking at this is to consider the rate of decay of the 'transient' detected by the detection

means. Typically, such a transient is generated by measuring the image current induced in the detection means by ions in the trap. A trap in which there is a rapid decay in the amplitude of the transient, in the time domain, exhibits a poor analytical performance, and in particular the mass accuracy tends to be poor in the Fourier transformed signal.

[0016] Thus in accordance with a third aspect of the present invention, there is provided an ion trap for a mass spectrometer, comprising: electric field generation means to produce an electric field within which the ions may be trapped; and detection means to detect ions according to their mass to charge ratio; wherein the electric field generation means is arranged to produce an electric trapping field which traps ions so that they describe oscillatory motion in which the period of oscillations is dependent upon the amplitude of oscillations thereof, so as to cause a shift in the relative phase of ions in the trap over time, wherein the detection means is arranged to generate a time domain transient from the ions in the trap, the transient containing information on those ions, and further wherein the parameters of the trapping field are arranged such that the detected transient decays from a maximum amplitude to no less than a) 1%; b) 5%; c) 10%; d) 30%; e) 50% over an ion detection time T_m .

[0017] In yet another aspect of the invention there is provided an electrostatic ion trap for a mass spectrometer comprising: electric field generation means to produce an electric field within which the ions may be trapped; and detection means to detect ions according to their mass to charge ratio, wherein the electric field generation means is arranged to produce an electric field of the form, in cylindrical coordinates:

$$U(r, \phi, z) = \frac{k}{2} \left[z^2 - \frac{r^2}{2} \right] + \frac{k}{2} (R_m)^2 \cdot \ln \left[\frac{r}{R_m} \right] + W(r, \phi, z)$$

where U is the field potential at a location r, ϕ, z ; k is the field curvature; $R_m > 0$ is the characteristic radius, and $W(r, \phi, z)$ is a field perturbation, and further wherein W is a function of r and/or ϕ but not z , or wherein W is a function of at least z but wherein, in that case, the field perturbation W causes the period of oscillation of at least some of the ions along the z axis of the trap to increase with the increase in the period of oscillation in that z direction.

[0018] Various features of the trap have been ascertained through experiment to result in a perturbation that causes phase bunching to dominate, with the peak from non-bunched ion packets being lost because of a rapid growth in phase shift. Preferred features of the present invention propose controlled distortions to the trap geometry, configuration and/or applied voltages so as to constrain the rate of growth of non-bunched ion packets so that the phase shift does not exceed about 2π radians over the time scale of ion measurement.

[0019] In accordance with a further aspect of the present invention there is provided an electrostatic ion trap for a mass spectrometer comprising: electric field generation means to produce an electric field within which the ions may be trapped; and detection means to detect ions according to their mass to charge ratio; wherein the electric field generation means is arranged to produce an electric trapping field which traps ions so that they describe oscillatory motion in which the period of oscillations is dependent upon the amplitude of oscillations thereof, so as to cause a shift in the relative phase of ions in the trap over time, and further wherein the parameters of the trapping field are arranged such that the spread of phases of at least some of the ions in the trap to be detected is greater than zero but less than about 2π radians over an ion detection time T_m .

[0020] The invention also extends to a method of trapping ions in an electrostatic trap having at least one trapping electrode, comprising: applying a substantially electrostatic trapping potential to the or each trapping electrode, so as to generate an electrostatic trapping field within the trap, for trapping ions of a mass to charge ratio m/q in a volume V such that they undergo multiple reflections along at least a first axis z ; and applying a distortion to the geometry of the trap, and/or to the trapping potential applied to the or each trapping electrode, so as to cause a perturbation in the electrostatic trapping field which results in at least some of the ions of mass to charge ratio m/q to undergo a separation in phase of no more than about 2π radians over a measurement time period T_m . Preferably, such separation should be positive.

[0021] The invention also extends to a method of trapping ions in an electrostatic trap having at least one trapping electrode, comprising: applying a substantially electrostatic trapping potential to the or each electrode, so as to generate an electrostatic trapping field within the trap, for trapping ions in a volume V such that they undergo multiple reflections, along at least a first axis z , with a period of oscillation increasing with increasing amplitude of oscillation A_z of ions trapped in the field over the volume V .

[0022] In still a further aspect of the invention, there is provided a method of determining the acceptability or otherwise of an electrostatic trap, comprising supplying a plurality of ions to the trap; detecting at least some of the ions in the trap; generating a mass spectrum therefrom; and either (a) ascertaining whether or not the peaks in that mass spectrum are split, split peaks being indicative of a poorly performing trap, and/or (b) determining the relative abundances of isotopes of a known ion in the mass spectrum, the degree to which these relative abundances correspond with predicted (theoretical or naturally occurring) abundances being indicative of the acceptability of the trap.

Brief Description of the Drawings

[0023] The invention may be put into practice in a number of ways and some specific embodiments will now be described by way of example only and with reference to the accompanying Figures in which:

Figure 1 shows a schematic arrangement of a mass spectrometer including an electrostatic trap and an external storage device;

Figure 2 shows plots of the dependence of the amplitude of oscillation on the period of oscillation in an ideal and a non-ideal electrostatic trap;

Figure 3 shows the change in relative phase of ions in the electrostatic trap as a function of time t , in the presence of various perturbing factors;

Figure 4 shows a side sectional view of an electrostatic trap in accordance with a first embodiment of the present invention;

Figure 5 shows a side sectional view of an electrostatic trap in accordance with a second embodiment of the present invention;

Figure 6 shows a side sectional view of an electrostatic trap in accordance with a third embodiment of the present invention;

Figure 7 shows a side sectional view of an electrostatic trap in accordance with a fourth embodiment of the present invention;

Figures 8a-8d show mass spectra from a first sample at around $m/z = 195$, with increasing degrees of non-linearity introduced into the electrostatic field such that increasingly rapid phase separation occurs;

Figures 9a-9d show mass spectra from a second sample at around $m/z = 524$, with increasing degrees of non-linearity introduced into the electrostatic field such that increasingly rapid phase separation occurs;

Figure 10a shows a transient produced from an EST with optimised parameters, resulting in a gradual spread of phases and a gradual decay in the transient; and

Figure 10b shows a transient produced from an EST with poor parameters, resulting in a rapid spread of phases and a rapid initial decrease in the magnitude of the transient.

Detailed Description of the Preferred Embodiment

[0024] Referring first to Figure 1, a schematic arrangement of a mass spectrometer including an electrostatic trap and an external storage device is shown. The arrangement of Figure 1 is described in detail in commonly assigned WO-A-02/078046 and will not be described in detail here. A brief description of Figure 1 is, however, included in order better to understand the use and purpose of the electrostatic trap to which the present invention relates.

[0025] As seen in Figure 1, the mass spectrometer 10 includes a continuous or pulsed ion source 20 which generates gas-phase ions. These pass through an ion source block 30 into an RF transmission device 40 which cools ions. The cooled ions then enter a linear ion trap acting as a mass filter 50 which extracts only those ions within a window of mass charge ratios of interest. Ions within the mass range of interest then proceed via a transfer octapole device 55 into a curved trap 60 which stores ions in a trapping volume through application of an RF potential to a set of rods (typically, quadrupole, hexapole or octapole).

[0026] As explained in more detail in the above-mentioned WO-A-02/078046, ions are held in the curved trap 60 in a potential well, the bottom of which may be located adjacent to an exit electrode thereof. Ions are ejected orthogonally out of the curved trap 60 into a deflection lens arrangement 70 by applying a DC pulse to the exit electrode of the curved trap 60. Ions pass through the deflection lens arrangement 70 and into an electrostatic trap 80. In Figure 1, the electrostatic trap 80 is the so-called "Orbitrap" type, which contains a split outer electrode 85, and an inner electrode 90. Downstream of the Orbitrap 80 is an optional secondary electron multiplier (not shown in Fig 1), on the optical axis of the ion beam.

[0027] In use, a voltage pulse is applied to the exit electrode of the curved trap 60 so as to release trapped ions in an orthogonal direction. The magnitude of the pulse is preferably adjusted to meet various criteria as set out in WO-A-02/078046 so that ions exiting the curved trap 60 and passing through the deflection lens arrangement 70 focus in time of flight. The purpose of this is to cause ions to arrive at the entrance to the Orbitrap as a convolution of short, energetic packets of similar mass to charge ratio. Such packets are ideally suited to an electrostatic trap which, as will be explained below, requires coherency of ion packets for detection to take place.

[0028] The ions entering the Orbitrap 80 as coherent bunches are squeezed towards the central electrode 90. The ions are then trapped in an electrostatic field such that they move in three dimensions within the trap and are captured therein. As is explained in more detail in our commonly assigned US Patent No. US-A-5,886,346, the outer electrodes of the Orbitrap 80 act to detect an image current of the ions as they pass in coherent bunches. The output of the ion detection system (the image current) is a "transient" in the time domain which is converted to the frequency domain and from there to a mass spectrum using a fast Fourier transform (FFT).

[0029] Having described the mode of operation of the Orbitrap 80 and its typical use within a mass spectrometer arrangement 10, a theoretical analysis of the trapping of ions within the Orbitrap 80 will now be provided, in order to gain a better understanding of the present invention.

5 Motion in an Ideal Field

[0030] As explained in US-A-5,886,346, the ideal form of electrostatic field within the Orbitrap 80 has a potential distribution $U(r,z)$, as defined in Equation (1) of the introduction above. Note that, in Equation (1), the parameter C is a constant. In this field, the motion of ions with mass m and charge q along the axis z is described as a simple harmonic oscillator with an exact solution defined in Equation (2) above, with $\omega_0 = \sqrt{(qk/m)}$, see Equation 3 above. In other words, the period of oscillation $\tau (=2\pi/\omega_0)$ in that z direction is independent of the amplitude of oscillation of ions in the z direction, A_z .

15 Motion in a Perturbed Field: 2D Perturbation

[0031] In constructing a real electrostatic trap, the field defined by Equation (1) can only be approximated due to finite tolerances.

[0032] In cylindrical coordinates (r, ϕ, z) , the potential distribution U can be written, generally, as:

$$(4) \quad U(r, \phi, z) = \frac{k}{2} \left(z^2 - \frac{r^2}{2} \right) + \frac{k}{2} (R_m)^2 \cdot \ln \left[\frac{r}{R_m} \right] + W(r, \phi, z) .$$

[0033] Here, the parameters of the equation are as defined in connection with Equation (1), save that the constant C is replaced by a field perturbation W which is, in its most general form, three-dimensional.

[0034] If we consider the situation where W does not depend on z , and also satisfies the Laplace equation given by Equation (5) below:

$$(5) \quad \Delta W(r, \phi) = 0$$

[0035] It may be shown that the motion of ions in the z direction remains defined by Equations (2) and (3) above. In particular, the period of oscillation $\tau (=2\pi/\omega_0)$ remains independent on the amplitude of oscillation A_z in the z direction. The general solution to Equation (5), in (xy) coordinates, may be written as

$$(6) \quad U(x, y) = -\frac{k}{4} [x^2 - y^2] a + \left[A r^m + \frac{B}{r^m} \right] \cos \left\{ m \cdot \cos^{-1} \left(\frac{x}{r} \right) + \alpha \right\} + b \cdot \ln \left(\frac{r}{D} \right) + E \cdot \exp(F \cdot x) \cos(F \cdot y + \beta) + G \exp(H \cdot y) \cos(H \cdot x + \gamma)$$

where $r = \sqrt{(x^2 + y^2)}$, $\alpha, \beta, \gamma, a, A, B, D, E, F, G, H$ are arbitrary constants ($D > 0$), and j is an integer. It should be noted that Equation (6) is general enough to remove completely any or all of the terms in Equation (1) that depend upon r , and replace them with other terms, including expressions in other coordinate systems (such as elliptic, hyperbolic, etc. systems of coordinates). However, such great deviations from axial symmetry are rarely advantageous in practice. The construction of an electrostatic trap is, in other words, preferably such that the perturbation W remains small. For example, matching elliptical deformation of both the inner and the outer electrodes of the Orbitrap, or parallel shifting of the inner electrode relative to the outer electrode along the x - or y -coordinate, will have no influence on Equations (2) and (3) (such that the period of oscillation τ remain independent of the amplitude of axial oscillations), whilst the tolerance requirements on such deformations for the construction of a trap which operates within acceptable boundaries are less strict.

Motion in a Perturbed Field: Problems with 3D Perturbations

[0036] The primary difficulties with a real electrostatic trap arise in the case where the perturbation W does depend on z (either with or without an additional dependence upon r and/or ϕ). In this case, Equations (2) and (3) are no longer exactly true and the period of oscillation τ becomes a function of the amplitude of oscillation A_z . The vast majority of manufacturing imperfections, to be discussed in further detail below, result in a perturbation W that has a dependence upon z at least (and, normally, also cross-terms $r^l z^m \cos^n(\phi)$, where l, j, n are integers). The effect itself is very complex. However, it is possible to obtain a useful and meaningful generalisation by considering two simple but contrasting situations.

[0037] Referring to Figure 2, some plots of the dependence of the period of oscillation τ upon the amplitude of oscillation of ions in the z direction are shown. The dotted line 200 represents the ideal situation where there is no perturbation (that is, the situation of Equation (1) or, alternatively, where the perturbation is not dependent upon z (as described in "Motion in a Perturbed Field: 2D Perturbation" above). The period of oscillation of ions in the electrostatic trap remains constant, for a given mass to charge ratio, regardless of the amplitude of those oscillations.

[0038] Where the electrostatic field is slightly non-linear (Equation (4)) and the perturbation W is dependent upon z , the period of oscillation τ starts to depend upon A_z . Line 220 in Figure 2 illustrates, simplistically, the case where higher amplitudes result in shorter periods of oscillation T . Ions in the beam are spread over a range of amplitudes Δz and have a spread of initial phases $\Delta\theta_z$. It will of course be understood that the real dependence of the period of oscillation τ upon amplitude of oscillation A_z is most unlikely to be linear for all possible A_z , as line 220 suggests, but showing a linear, monotonically decreasing period of oscillation τ with increasing A_z permits more straightforward explanation. The situation where the dependence of period upon amplitude does not increase or decrease in a linear, monotonous fashion will be explored below.

[0039] For ions in the ideal field of Equation (1), and in absence of any collisions, the oscillation according to Equations (2) and (3) without shift of parameters will result in a fixed phase spread $\Delta\theta$ over time t . This is shown as dotted line 300 in Figure 3.

[0040] Where the perturbation results in a slightly non-linear electric field, due to the perturbed potential distribution defined by equation (4), and that perturbation has a dependence upon z , the ions will still move in accordance with Equations (2) and (3). However, ions will now have a phase θ which changes with time t . In the case of a dependence of period τ on amplitude A_z that is as shown by line 220 in Figure 2 (τ decreases with increasing A_z), the spread of phases will increase with time. This is because ions with a higher A_z will move faster, relatively speaking, and ions with lower A_z will move relatively slower. The increase in the spread of phases as a consequence is shown by dotted line 310 in Figure 3.

[0041] At the point where the phase spread exceeds π radians, ions start to move with opposite phases. This in turn compensates image currents of each other which progressively reduces the overall signal.

[0042] There is a minimum detection period within the Orbitrap. The longer the detection period, the higher the resolution. On the other hand, extended measurement periods result in a phase spread shift that exceeds π radians. Therefore, it may be seen that a first restriction upon the manufacture of a real electrostatic trap is that any perturbation introduced should result in a net change in relative phase of no more than about 2π radians, preferably no more than π radians, over a sufficiently long measurement period T_m .

[0043] In fact, in a real trap, the increase in phase spread over time is generally not simply a result of a slightly non-linear field (due to a perturbation of the potential, W). When the number of ions in a beam is increased beyond a certain level (typically, beyond 10,000 to 100,000 ions), ion-ion interactions start to affect ion motion, as a consequence of space charge. In the ideal field (1), this results in a spreading of an ion beam that slows down with time, as the ion packets becomes large enough that the distance between ions reaches a high level. This small, time-dependent drift of phase θ , which is a consequence of space charge and occurs even in the absence of a perturbation of the potential, is a known phenomenon and is shown schematically as line 320 in Figure 3. It will be seen the line 320 asymptotically approaches a line with a non-zero slope.

[0044] In the case of a non-linear electric field, due to the perturbed potential distribution described by equation (4), which results in a period of oscillations τ that increases with increasing amplitude A_z (line 210 of Figure 2), this small time-dependent phase drift resulting from space charge effects is still present. In this case, however, the space charge effects represented by line 320 are associative with the increase in phase resulting from the dependence of period on amplitude given by line 210 in Figure 2 and shown as line 310 in Figure 3. Adding lines 310 and 320 results in line 330 of Figure 3. Thus it will be seen that, even with the effects of space charge, the consequence of a perturbation on the ideal field which results in a period of oscillations decreasing with increasing amplitude A_z is that the line 330 reaches the π radian phase shift in less time. As explained above, this means that, for a given construction of electrostatic trap, the space charge effect merely reduces the maximum suitable measurement period T_m .

[0045] The consequences of a perturbation W resulting in a period of oscillation τ that decreases with amplitude A_z is more problematic, however. Line 220 in Figure 2 illustrates, again schematically and for the purposes of example

only, this situation. Physically, the consequence of a dependence such as is shown in line 220 of Figure 2 is that ions are "bunched" together. The reason for this is as follows. The small time-dependent drift of phase θ resulting from space charge is still present. However, this combines with the effect of the non-linear field which results in the dependence of T on A_z shown in line 220 of Figure 2 to produce a shift in phase illustrated by line 340 of Figure 3.

[0046] One possible mechanism for this counter-intuitive behaviour is as follows. Ions at the edge of the ion beam are pushed to smaller or larger A_z . For example, an ion on the right-hand edge of the range of amplitudes A_z of Figure 2 is pushed by the space charge effect of other ions to a larger A_z , at the same time lagging in phase θ . As a result of the dependence shown by line 220, however, a larger amplitude A_z corresponds to a lower period of oscillation τ (and a higher frequency ω_0) of oscillations, so that the ion is forced to catch up in phase θ and return to the same phase as ions in the middle of the beam.

[0047] Similarly, ions that are pushed to a smaller amplitude A_z and forward in phase θ become slower and also return back to the same phase as ions in the middle of the beam. As a result, rather than continuously increasing the ion beam phase spread (as occurs in the other situation resulting in line 330 above), the ion beam stops increasing its phase spread. For certain non-linearities, as shown by line 340, the phase spread may even begin to decrease over time. Whilst at first glance this may appear desirable, in fact it has a number of consequences which are at best highly undesirable, and at worst can result in an unacceptably poor performance of the electrostatic trap. For example, the peak frequency will shift as a consequence of the curve 340, which in turn affects the measured m/q . In some cases, for example when non-linearity varies significantly over the cross-section of the ion beam, the beam may even split into two or more sub-beams, each with its own behaviour. This will result, in turn, in split peaks (shown in Figures 8d and 9d in particular, regarding which, see below), poor mass accuracy, incorrect isotopic ratios (as an intense ion beam decays more slowly than a less intense beam), poor quantitation etc. Moreover, these effects may well be different for differing mass to charge ratios, so that, even if a device can be optimised to minimise phase bunching for a specific mass to charge ratio, this may not improve (or may even make worse) the situation with other mass to charge ratios.

[0048] In reality, the perturbation W will have a complex structure such that different parts of the same ion beam, with the same mass to charge ratio, may experience vastly different effects. For example, one part of the beam could be self-bunched with one average rate $(d\theta/dt)_1$, a second part of the beam may experience rapid phase spreading (within time $t < T_m$) with a third part of the beam self-bunched at a different rate $(d\theta/dt)_2$. This will result in a split peak with a part of the peak at a frequency $\omega_0 + (d\theta/dt)_1$ and another part at a different frequency $\omega_0 + (d\theta/dt)_2$. The second part of the beam, which has experienced rapid phase expansion, will be greatly suppressed, again as explained above. Even more complicated scenarios can be envisaged and, rapidly, the mass accuracy of the device can be fatally compromised.

[0049] The foregoing discussion leads to the following conclusions. There is nothing that can be done from an electrostatic field point of view to avoid the inevitable space charge effects which result in a small drift in phase. It is also unrealistic to expect that the parameters of the trap can, in manufacture, be kept to such a tight tolerance that there is no perturbation to the ideal field (1) at all. Thus, the most preferred realistic scenario is that the parameters of the trap are optimised so that the electrostatic field is approximately hyper-logarithmic and has a perturbation to it W which is dependent on r and/or ϕ only. In this case, other than the small time dependent phase shift resulting from space charge, the phase shift of ions over time should be zero.

[0050] In the case where the perturbation W depends upon z as well as, or instead of, r and/or ϕ , it is desirable to ensure that the trap parameters are optimised so that there is phase spreading, rather than phase bunching, over time, and that the phase spreading is at a sufficiently low rate that the time taken for the net phase spread to exceed π radians is greater than an acceptable measurement time period T_m . This is not to imply that there can be no phase bunching at all, and indeed a small degree of phase bunching even without any phase separation may produce an acceptable performance, only that it is preferable that at least a majority of non-bunched ions survive with a phase spread less than 2π radians for the entire measurement period. The difficulties that result from phase bunching become less and less pronounced as the growth of $\Delta\theta$ over the measurement time scale T_m decreases.

[0051] There are, of course, a large number of parameters that vary in the construction of an electrostatic trap, however, a number of particularly desirable optimisations have been identified. These have been implemented and are described now with reference to Figures 4 to 7. Referring first to Figure 4, a schematic side view of an Orbitrap 80 is shown. The operation of the Orbitrap is as previously described and as set out in detail in, for example, US-A-5,886,346. The Orbitrap 80 comprises an inner electrode 90 (shown in end section in Figure 1) and split outer electrodes 400, 410. As may be seen in Figure 4, the electrodes are shaped, so far as is possible within manufacturing tolerances, to have the hyper-logarithmic shape of Equation (1). Within the outer electrode 410 is a deflector 420. Ions are introduced into the trapping volume defined between the inner electrode 90 and outer electrodes 400, 410 through a slot 425 between the outer electrodes 400, 410.

[0052] End cap electrodes 440, 450 contain ions within the trapping volume. An image current is obtained using a differential amplifier 430 connected between the two outer electrodes 400, 410.

[0053] In one embodiment, the outer electrodes 400, 410 are stretched in the axial (z) direction. Axial stretching of the outer electrodes relative to the ideal shape improves mass accuracy over a wide mass range for ions injected using

electrodynamic squeezing as described by Makarov in Analytical Chemistry Vol. 72 (2000) pages 1156-1162. Moreover, the inner electrode 90 may be radially compressed around its axis of symmetry in order to introduce a perturbation that results in gradual phase spreading. Additionally or alternatively, voltages may be applied to the end electrodes 440, 450.

[0054] Since the ions exhibit harmonic motion along the z-axis of the trap, the ions exhibit turning points towards the extremities of the trap (+/-z). At these points, the ions are moving relatively slowly and thus experience the potential towards the trap extremities (in the axial direction) for longer than they experience the potential in the vicinity of the centre slot 425 (Fig. 5). The ions at these turning points are also relatively close to the outer electrodes. The result of this is that the shape of the trap in the vicinity of the turning points has a relatively significant impact on the ions. On the other hand, these turning points are axially inward of the outer extremities of the trap. In consequence, the shape of the trap at its axial extremities (outside of the turning points) has relatively limited effect upon the ions, since it is only the far field of these regions that affect the ions in the region of the turning points. In particular, the shape of the trap over the last 10% of its length is largely irrelevant.

[0055] As may be seen in Figure 5, the ion injection slot 425 is axially central. The ions pass this point at maximum velocity and thus spend statistically less time there. They are also well spaced from the outer electrodes at that point. Thus, whilst the shape of the trap there has some impact on the ion trajectories, it is not so critical as the shape of the trap at the turning points. On the other hand the ion injection slot 420 in the embodiment of Figure 4 is located away from the central (z) axis, and is generally in the region of one of the ion turning points. Thus the shape of the trap in the region of the slot 420 is relatively critical to trap performance.

[0056] As a related issue, it transpires that there is no apparent need to provide compensation (at the electrode extremities) for the truncation of the electrodes relative to their ideal infinite extent.

[0057] Figure 5 shows an alternative arrangement to the embodiment of Figure 4, although it is to be understood that the modifications and features of Figure 5 are by no means mutually exclusive with those applied to the arrangement of Figure 4. Nevertheless, features common to Figures 4 and 5 have been labelled with like reference numerals.

[0058] In Figure 5, a spacer electrode 460 is mounted between the outer electrodes 410, 420 and a voltage may be applied to this. In general terms, employing a spacer between the outer electrodes so as to shift them apart may be desirable.

[0059] Figure 6 shows still another embodiment. Here, the outer electrodes 400, 410 are segmented into multiple sections 400', 400'', 410', 410''. In that case, bias voltages may be applied to the segments. Each of the segment pairs may also be used for ion detection in this mode, allowing detection at multiples of ion frequency. For example, a triple frequency can be detected in the arrangement of Figure 6 without the loss of signal to noise ratio, if the differential signal is collected between connected segment pairs 400'-410', and 400''-410''. As another example, the signal may be detected between 400' and 410'' (for example, with segment 400'' and segment 410' grounded or biased), providing strong third harmonics of axial frequency, albeit at a lower signal to noise ratio. An increase in the detection frequency provides a benefit of higher resolving power within the limited detection time T_m . This is particularly useful for higher mass to charge ratio ions.

[0060] Turning finally to Figure 7, still a further embodiment of an electrostatic trap 80 is shown. As with the arrangement of Figure 4, the Orbitrap 80 comprises a pair of outer electrodes 400, 410 with a differential amplifier 430 connected across these. The outer electrode 410 also includes a compensation electrode 420.

[0061] The inner electrode 90, however, is split into two segments 90', 90''. Bias voltages may be applied to the segments. In addition to the segmentation, a spacer electrode 470 may also be included, preferably on the axis of symmetry ($z=0$). Different segments could, of course, also be employed for detection with or without the outer electrodes.

[0062] Although a number of different embodiments have been shown, it is to be understood that these are simply examples of adaptations to the dimensions, shape, size, control and so forth of the trap, to minimise the effect of perturbations that cause phase bunching and to maintain perturbations which optimise (i.e. minimise) the rate of increase of phase separation over the measurement period T_m . Any of the combinations described in connection with Figures 4 to 7 may be combined. Other means may be employed to produce multipole fields, that is, fields containing terms proportional to z^n , where $n > 2$. Moreover, the Orbitrap 80 may be immersed in a magnetic field which provides mass dependent correction of aberrations. This may be especially effective for low mass to charge ratio ions that usually suffer the greatest scattering during extraction from an external storage device, an effect which is described in further detail in WO-A-02/078046.

[0063] It is also to be appreciated that the voltage on the deflection electrode 420 (Figures 4 and 7) should be chosen in such a way that the deflection electrode itself contributes a minimal non-linearity to the field. In general terms, the geometric distortions described in connection with Figures 4 to 7 have a magnitude of a few, to a few tens of, microns.

[0064] Empirically, some optimal ranges for geometric distortions have been determined and are listed below. Once more, it is stressed that these are experimentally observed observations that result in a limitation in the phase spread and are in no way intended to be limiting of the general inventive concept. In the following list, the dimension D2 is (as indicated in Figure 6) the inner diameter of the outer electrodes 400, 410, at the axis of symmetry ($z=0$). The dimension D1 is the outer diameter of the central electrode 90, again the axis of symmetry ($z=0$).

(A) For present day machining technology, the optimal inner diameter of the outer electrodes D2 is between 20 and 50 mm, optionally 30 mm \pm 5 mm;

(B) In preference, $D1 < 0.8D2$, optionally $0.4D2 \pm 0.1D2$; (so that the inner electrode diameter D1 is preferably 12 mm when D2 is as in (A) above).

(C) The parameter R_m in Equation (1) and Equation (4) is preferable in the range $0.5D2 < R_m < 2D2$, and optionally $0.75D2 \pm 0.2D2$;

(D) The width of the entrance slot 425 (Figure 4, for example), in the z direction, should in preference lie in the range $0.01D2$ to $0.07D2$ and optionally between $0.02D2$ and $0.03D2$, and, in the direction perpendicular to z (that is, in a direction looking into the page when viewing Figure 4, for example), should be less than $0.2D2$, optionally between $0.12D2$ and $0.16D2$;

(E) The overall inner length of the system should be greater than twice $(D2 - D1)$, and most preferably greater than 1.4 times D2;

(F) The accuracy of the shape of the outer electrodes, relative to the hyper-logarithmic form of Equation (1) should be better than $5 \times 10^{-4}D2$, and optionally better than $5 \times 10^{-5}D2$; where the inner diameter of the outer electrode is 30 mm, the total deviation is preferably $7 \mu\text{m}$ or better. It has been found that the trap performance is better when the diameter of the outer electrodes is either nominally ideal or is slightly oversized (i.e. not undersized). By contrast the performance is enhanced when the central electrode is undersized (that is, too thin) by a few micrometers when the central electrode is of nominal maximum diameter 6 mm, a slightly ($-4 \mu\text{m}$ to $-8 \mu\text{m}$) thinner electrode improves trap performance. Central electrodes of the correct nominal diameter or larger appear to result in a trap of reduced performance. One feasible explanation for this is that a slightly undersized central electrode introduces a negative high powered term (such as a fourth or higher power term) in the potential distribution parallel to the z-axis at a given diameter. The resultant slightly "flattened" potential, provided not too large, exerts a sufficient but not excessive force on the ions to prevent the unwanted "self-organization" of ions described above. In other words, the $-x^4$ or other high order term introduced by a slightly undersized central electrode appears to promote a slow phase spread. This is a desirable situation - the phase does spread (which prevents bunching) but not too fast to prevent ion detection in an acceptable time scale.

(G) The gap between the outer electrodes should be less than $0.005D2$, in preference, and optionally around $0.001D2$. It has however been ascertained that the axial gap between the outer electrodes may be $2-4 \mu\text{m}$ too large without destroying the trap performance;

(H) The shift of the central electrode along z-axis in either direction should be less than $0.005D2$, and optionally less than $0.0005D2$; in the 'r' direction the central electrode shift should be less than $0.01D2$ and most preferably $< 0.001D2$;

(I) The additional axial stretching of the outer electrodes relative to the ideal shape should be preferably in the range of 0 to $10^{-3}D2$, and optionally less than $0.0003D2$;

(J) The degree of allowed tilt of the central electrode should be less than 1% of D2 and preferably less than $0.1\%D2$;

(K) The allowed misalignment of the outer electrodes should be less than $0.003D2$ and preferably less than $0.0003D2$;

(L) The allowed systematic mismatch between outer electrodes should be less than $0.001D2$ and preferably less than $5 \times 10^{-5}D2$. In general, the mirror symmetry between the injection and detection sides of the Orbitrap appears to be very important. Typically, it is desirable that the maximum diameters of the left and right outer electrodes match each other to within around 0.005% which corresponds to $1-2 \mu\text{m}$ in a 30 mm diameter trap; and

(M) The allowed surface finish should be better than $2 \times 10^{-4}D2$ and optionally less than 3×10^{-5} times D2. However, small, random variations in surface smoothness seem to have a beneficial effect. In other words, random surface defects appear to provide improved performance whereas long range (systematic) variations reduce performance.

[0065] It will be apparent from the foregoing (and with reference to the examples described below in connection with Figures 8, 9 and 10) that the different parameters, do not generally result in a 'perfect' or 'useless' trap but instead combine with one another in a complicated manner to present a trap that lies in a range between these two extremes. Observations nevertheless confirm that, where the parameters are within the ranges specified below, acceptable traps are produced; where the parameters are optimised to the magnitudes listed, currently good traps with correct peak shapes and positions are produced. Moreover, of the above, items (D), (E), (F), (G) and (H) appear to contribute most markedly to a degrading perturbation which forces dominance of phase bunching. Thus particular care should be taken in construction, to minimise the amplitudes or dimensions within the preferred ranges.

[0066] The foregoing description has explained a feasible physical basis for a degradation in the performance of a real electrostatic trap, in terms of perturbations to the ideal electrostatic field and the requirement that there should be at least a proportion of the ions which are not phase-bunched but which do not phase-separate too rapidly, if acceptable trap performance is to be realised. By controlling the parameters of the trap, for example by closely controlling the ranges of the parameters set out in (A) to (M) above, the degree to which any real trap meets the criterion of the present invention (minimising the rate of increase of phase spread) can be determined directly. However, again empirically, a number of

indicators of likely trap performance (that is, likelihood that the specific requirement regarding rate of increase of phase spreading over the measurement period T_m) exist.

[0067] Various elements have several isotopes which exist in nature at a well known and defined ratio of relative abundances. For example, carbon has two stable isotopes, ^{12}C , ^{13}C which exist in nature in the ratio of approximately 98.93% and 1.07% respectively. By obtaining a mass spectrum of the carbon isotopes using a candidate electrostatic trap, the measured relative abundances of the isotopes can provide an indication of the likely suitability of that candidate trap that is, the likelihood that it will meet minimum performance requirement. The consequence of a badly-performing trap, in which non-self-bunching signals decay very quickly (over time $t \ll T_m$) results in only self-bunched signals (such as in curve 340 of Figure 3) surviving. Although such self-bunched signals give the impression of acceptability, since peaks in a mass spectrum are narrow and peak intensity is good, the smaller isotopic peak for ^{13}C appears much smaller than natural abundance ratios would predict. It may also be split into two or more sub peaks.

[0068] As a rule of thumb, therefore, if a real trap indicates an apparent natural abundance of ^{13}C of less than about 0.7% (where its predicted abundance should be in the region of 1.07%), the trap would typically be rejected.

[0069] Figures 8a-d and 9a-d show plots of ion abundance against m/z (i.e., mass spectra) for m/z around 195 and m/z around 524, respectively, with differing amounts of field perturbation. In particular, Figure 8a shows a zoom-in of mass spectrum at nominal mass 195. Figure 9a shows a mass spectrum with a main peak at nominal mass 524 and two smaller peaks at nominal masses 525 and 526 indicative of the presence of two isotopes. The label for each peak lists m/z to 4 decimal places together with the resolving power of the Orbitrap. The relative abundances of these two isotopic peaks (normalized to the intensity of the main peak) are 26% and 4% respectively, in the ideal limit.

[0070] Figures 8a and 9a are obtained from an Orbitrap that operates with excellent parameters, that is, the rate of decay of the transient (or, put another way, the rate of increase in phase separation) is very slow. Here, peak resolution is limited by the length of the stored transient (i.e. the measurement time T_m), which in Figures 8a and 9a is 0.76 seconds.

[0071] Figures 8b and 9b show mass spectra over the same ranges, using the same ions, but with a slight non-linearity in the electrostatic trapping field resulting in a discernable but acceptable amount of phase spreading over the measurement time T_m . It will be noted in Figure 8b that the main peak has developed small wings on each side and that the measured peak position is also shifted very slightly to a lower apparent m/z . Figure 9b also shows a very slight shift in the peak positions of the main peak and the two isotopes, and also the relative abundances of the isotopes are slightly different from those predicted. Nevertheless, the peaks do show good shape and there is no peak splitting.

[0072] Turning to Figures 8c and 9c, the mass spectra of an Orbitrap with an unacceptably rapid phase expansion are shown, again for the same ions as were employed in respect of Figures 8a, 8b, 9a and 9b respectively. In Figure 8a, the main peak is seen to be badly suppressed (abundance less than 40% of the 'true' abundance illustrated in Figure 8a) and with a larger number of adjacent peaks which alter the true shape of the peak as well. Figure 9c illustrates the problems of rapid phase expansion (leaving just phase bunched ions to be detected within a short amount of time, relative to the total measurement time T_m) as well. The main peak is suppressed (although in Figure 9c its intensity has been renormalized to 100%) and the two isotopes show a much higher relative abundance than they should (around 37% and 7% respectively, compared with theoretical values of 26% and 4.5%). Inset into Figure 9c is a zoomed part of the spectrum around the main peak, contrary to the correct appearance (that is, the peak shape of Figures 9a and 9b).

[0073] Finally, for completeness, Figures 8d and 9d show mass spectra where a very large non-linearity exists or is added to the trap so that any ions that are not phase bunched become undetectable within a very short timescale ($\ll T_m$). In Figure 8a the poor peak shape is apparent - the narrow 'spike' is a result of the phase bunched ions and the smeared signal either side of that spike is a result of the rapidly decaying phase spreading signal. The mass spectrum of Figure 9d demonstrates similar problems with the main peak (a sharp spike resulting from phase bunched ions together with a wide spread of minor peaks surrounding the main peak). Moreover, the smaller isotopic peaks are also severely split (into a 'spike' and a spread of side bands) due to the phase bunched and rapidly phase spreading ions respectively. The relative magnitudes of the main and isotope peaks are also nowhere near the theoretical values.

[0074] Figures 10a and 10b show transients (in the time domain) from traps with rapidly and slowly increasing phase spreads, respectively. It will be seen in Figure 10a how the transient clearly contains a rapidly decaying component (over approximately 200 msec) and a slower decaying component (beyond 200 msec or so). This is what results in the split peaks of Figures 9c and 9d, for example. Figure 10b, by contrast, shows a transient with a much more gradual decay, even over 3 seconds (note the difference in scales on the 'x' axis, between Figures 10a and 10b). The transient of Figure 10b, once transformed into a mass spectrum, shows good mass accuracy, peak shape and so forth, as illustrated in Figures 8a, 8b, 9a and 9b.

[0075] Another indicator of poor trap parameters is the presence of an unusual non-linearity in the mass calibration. For example, if a non-monotonous dependence is noted in the mass range, rather than a linear function, it is generally concluded that the trap parameters will not meet the requirement for the maximum rate of phase spreading. Good Orbitraps tend to have a specific dependence of mass deviation on ion injection energy: from 0 to 40 ppm per 150V injection energy increase appears to be indicative of a functional trap. Those traps exhibiting a negative slope (of about -5 to -10 ppm or more) do not generally work. To an extent this can be mitigated (compensated) by the use of a larger

spacer electrode 460 (Figure 5), which results in the outer electrodes 410, 420 being moved outwards, which in turn weakens the field at the trap edges.

[0076] Finally, as explained above, the presence of split peaks, resulting from the complex structure of the perturbation W, normally provides a good clue that the performance of the trap in general will not be acceptable.

[0077] To optimise the stability of the construction of an electrostatic trap, having optimised the parameters themselves such as in accordance with (A) to (M) above, it is preferable to use temperature invariant materials in the design, such as Invar^(TM) for the trap itself, and quartz or glass for insulation. In addition, high or ultra-high vacuum should be maintained within the volume traversed by the ions.

[0078] It is of course to be understood that the invention is not limited to the various embodiments of Orbitrap described above, and that various modifications may be contemplated. For example, as described in our copending application no GB0513047.1, the contents of which are incorporated by reference in their entirety, the Orbitrap electrodes may be formed from a series of rings rather than one or more solid electrodes. In that case, in order to introduce the desirable perturbation W to the ideal hyperlogarithmic electrostatic potential $U(r, \phi, z)$, the rings can be manufactured to have a shape that conforms to an equipotential of the perturbed field $U'(r, \phi, z)$. On the other hand, it may be preferable as well or instead to separate or compress some or all of the rings relative to one another in the axial (z) direction to create the same effects as are listed in (A)-(M) above. For example, spreading the outer electrode rings relative to the ideal equipotential mimics the desirable "flattened" shape discussed in (F) above. Compressing the inner rings together likewise mimics the smaller diameter inner electrode arrangement that is beneficial.

[0079] Indeed, the invention is not limited just to the Orbitrap. The ideas may equally be applied to other forms of EST including a multi-reflection system with either an open geometry (wherein the ion trajectories are not overlapping on themselves after multiple reflections) or a closed geometry (wherein the ion trajectories repetitively pass through substantially the same point). Mass analysis may be based on frequency determination by image current detection or on time-of-flight separation (e.g. using secondary electron multipliers for detection). In the latter case, it will of course be apparent that a phase spread of 2π radians corresponds with a spread of time-of-flights of ions of one period of reflection. Various examples of ESTs to which the invention may be applied are described in the following non limiting list: US-A-6013913, US-A-6888130, US-A-2005-0151076, US-A-2005-0077462, WO-A-05/001878, US-A-2005/0103992, US-A-6300625, WO-A-02/103747 or GB-A-2,080,021.

Claims

1. An electrostatic ion trap (80) for a mass spectrometer, comprising:

an electrode arrangement (90,400,410) defining an ion trapping volume;

the electrode arrangement being arranged to generate a trapping field defined by a potential $U'(r, \phi, z) = U(r, \phi, z) + W$, where $U(r, \phi, z)$ is an ideal potential which traps ions in the Z-direction of the trapping volume so that they undergo substantially isochronous oscillations and where W is a perturbation to that ideal potential $U(r, \phi, z)$;

wherein said electrostatic ion trap (80) is **characterized in that:**

the geometry of the electrode arrangement generally follows one or more lines of equipotential of the ideal potential $U(r, \phi, z)$ but wherein at least a part of the electrode arrangement deviates to a degree from that ideal potential $U(r, \phi, z)$ so as to introduce the perturbation W into the said trapping field, the degree of deviation from the ideal potential $U(r, \phi, z)$ being sufficient to result in the relative phases of the ions in the trap shifting over time such that at least some of the trapped ions have an absolute phase spread of more than zero but less than about 2π radians over an ion detection period T_m .

2. The trap of claim 1, wherein the electrode arrangement is of a shape that produces a trapping field that traps ions such that, in a longitudinal direction z of the trap, they describe oscillations in which the period of oscillation depends upon the amplitude of oscillation.

3. The trap of claim 1 or claim 2, wherein the electrode arrangement is of a shape that produces a trapping field that traps ions such that, in a longitudinal direction z of the trap, they describe perturbed simple harmonic oscillations in which the period of oscillation depends upon the amplitude of oscillation.

4. The trap of claim 2 or claim 3, wherein the average rate of change of period as a function of amplitude A_z , $\frac{d\tau}{dA_z}$, is positive such that an increasing amplitude of oscillation causes an increase in ion oscillation period.

5. The trap of any preceding claim, wherein the shape of at least a part of the electrode arrangement deviates from the ideal equipotential by an amount sufficient to impart an n^{th} order perturbation to the ideal potential $U(r, \phi, z)$, where $n \geq 2$.

6. The trap of claim 5, wherein the deviation of the shape of at least a part of the electrode arrangement deviates from the ideal potential $U(r, \phi, z)$ by an amount sufficient to introduce a negative, fourth order term into the ideal expression $U(r, \phi, z)$.

7. The trap of any preceding claim, wherein the electrode arrangement comprises first and second electrode structures defining between them the said ion trapping volume.

8. The trap of claim 7, wherein the first electrode structure comprises a radially inner electrode (90) extending in the z-direction and having a maximum diameter D1, and the second electrode structure comprises a radially outer electrode (400, 410) also extending in that z-direction and having a maximum diameter D2, the trapping field being arranged to trap ions in an potential well along the z direction and also radially.

9. The trap of claim 8, wherein the inner and outer electrodes conform to a shape defined by an equipotential of a trapping field of the form $U'(r, \phi, z)$, where $U'(r, \phi, z) = U(r, \phi, z) + W$, $U(r, \phi, z)$ defines an ideal. electrostatic field in which

$$U(r, \phi, z) = \frac{k}{2} \left[z^2 - \frac{r^2}{2} \right] + \frac{K}{2} (R_m)^2 \cdot \ln \left[\frac{r}{R_m} \right]$$

where: $U(r, \phi, z)$ is the potential at a point r, ϕ, z in cylindrical coordinates within the trap;

k is the field curvature; and

$R_m > 0$ is the characteristic radius

and where W is a field perturbation dependent upon at least z and which results in the ion oscillation period, T , in the Z-direction, depending upon the ion oscillation amplitude A , which in turn causes the net phase shift of ions to be greater than zero but less than about 2π radians over the said ion detection time T_m .

10. The trap of claim 8 or claim 9, wherein the outer electrode is stretched or shifted in the z-direction relative to the ideal equipotential of $U(r, \phi, z)$.

11. The trap of claim 10, wherein the amount of stretch of the outer electrode is no more than $(1 \times 10^{-3})D2$, and preferably less than $0.0003D2$.

12. The trap of claim 8, 9, 10 or 11, wherein the inner electrode has a maximum diameter D1 at $z=0$ which is smaller than the maximum of r at $Z=0$ defined by the ideal equipotential of $U(r, \phi, z)$.

13. The trap of claim 12, wherein the maximum diameter D1 in the z-direction is about 0.03 to 0.07% smaller than it would be at $z=0$ if it conformed to an equipotential of the ideal expression $U(r, \phi, z)$.

14. The trap of any of claims 8 to 13, wherein the outer electrode has a maximum inner diameter D2 at $z=0$ which is larger than the maximum of r at $z=0$ defined by the ideal equipotential of $U(r, \phi, z)$.

15. The trap of claim 14, wherein the maximum diameter D2 is about 0.02% larger than it would be at $z=0$ if it conformed to an equipotential of the ideal expression $U(r, \phi, z)$

16. The trap of any of claims 8 to 15, wherein the outer electrode comprises first (400) and second (410) axially spaced segments.

17. The trap of claim 16, further comprising a spacer (460) mounted between the first and second axially spaced segments of the outer electrode.

18. The trap of claim 16 or claim 17, wherein the first and second axially spaced segments are dislocated outwards by

no more than 0.5% of D2, and optionally no more than 0.1% thereof.

19. The trap of any of claims 7 to 18, wherein the outer electrode comprises a plurality of axially spaced segments (400,410,400',400'',410'410'').

20. The trap of claim 19, wherein the outer electrode comprises first and second axially spaced, relatively inward segments (400'',410'), sandwiched between third and fourth axially spaced, relatively outward segments (400',410'').

21. The trap of any of claims 1 to 20, further comprising detection means for detecting ions in the trap.

22. The trap of claim 21 when dependent upon claim 20, wherein the detection means includes two of the first, second, third and fourth axially spaced segments.

23. The trap of claim 22, wherein the detection means further includes a differential detector (430), connected so as to determine the difference between the outputs from the said two of the segments which form a part of the detection means.

24. The trap of any one of claims 8 to 23, wherein the parameters of the trap conform to at least one of the criteria selected from the list comprising:

(a) the inner diameter at the axial location $z=0$ of the outer electrode, D2, lies within the range $20\text{ mm} < D2 < 50\text{ mm}$;

(b) the outer diameter at the axial location $z=0$ of the inner electrode D1 is $< 0.8D2$;

(c) the parameter R_m lies in the range $0.5D2 < R_m < 2D2$;

(d) the axial length of the trap is greater than $2(D2-D1)$;

(e) the inner and outer electrodes conform to the said hyper-logarithmic form to an accuracy better than $(5 \times 10^{-4})D2$;

(f) the degree of tilt of the central electrode is less than 1% of D2;

(g) the misalignment of the outer electrodes is $< 0.3\%$ of D2;

(h) the systematic mismatch between outer electrodes is $< 0.1\%$ of D2;

(i) the surface finish is better than $2 \times 10^{-4}D2$.

25. The trap of any of claims 8 to 24, further comprising an entrance slot formed in the radially outer electrode to allow injection of ions into the trap; wherein the entrance slot has a width, in the z direction, less than $0.07D2$ and preferably between $0.02D2$ and $0.03D2$, and a length (in a direction perpendicular to the direction Z) less than $0.2D2$.

26. An electrostatic ion trap for a mass spectrometer as claimed in any one of the preceding claims, further comprising field perturbation means arranged to introduce the perturbation W to the ideal potential $U(r, \varphi, z)$ so as to enforce a relative shift in the phases of the ions over time such that at least some of the trapped ions have an absolute phase spread of more than zero but less than about 2π radians over an ion detection period T_m .

27. An electrostatic ion trap (80) for a mass spectrometer comprising:

an electrode arrangement (90,400,410) defining an ion trapping volume;

the electrode arrangement being arranged to generate a trapping field defined by a potential $U(r, \varphi, z)$ where $U(r, \varphi, z)$ is a potential which traps ions in the Z-direction of the trapping volume so that they undergo substantially isochronous oscillations;

wherein the trap (80) is **characterized by** further comprising field perturbation means to introduce a perturbation W to the potential $U(r, \varphi, z)$ so as to enforce a relative shift in the phases of the ions over time such that at least some of the trapped ions have an absolute phase spread of more than zero but less than about 2π radians over an ion detection period T_m .

28. The trap of claim 27, wherein the field perturbation means comprises a magnet for providing a mass dependent correction to the electrostatic field perturbation W.

29. The trap of claim 27 or claim 28, wherein the outer electrode comprises first and second axially spaced segments (400,410).

30. The trap of claim 29, further comprising a spacer (460) mounted between the first and second axially spaced segments of the outer electrode.

31. The trap of claim 29 or 30, wherein the first and second axially spaced segments are separated by no more than 0.5% of D₂, and optionally no more than 0.1% thereof.

32. The trap of any of claims 27 to 31, wherein the outer electrode comprises a plurality of axially spaced segments (400', 410', 400'', 410'', 400''').

33. The trap of claim 32, wherein the outer electrode comprises first and second axially spaced, relatively inward segments (400'', 410'), sandwiched between third and fourth axially spaced, relatively outward segments (400', 410'').

34. The trap of any of claims 27 to 33, further comprising detection means for detecting ions in the trap.

35. The trap of claim 34 when dependent upon claim 33, wherein the detection means includes two of the first, second, third and fourth axially spaced segments.

36. The trap of claim 35, wherein the detection means further includes a differential detector (430), connected so as to determine the difference between the outputs from the said two of the segments which form a part of the detection means.

37. The trap of any of claims 27 to 36, wherein the field perturbation means includes a power supply arranged to supply a perturbation voltage to at least one of the electrodes so as to introduce the said perturbation W to the ideal field U(r, φ, z).

38. The trap of any of claims 27 to 36, the field perturbation means comprising one or more trap end caps (440, 450) to which a perturbation voltage is applied.

39. A method of trapping ions in an electrostatic trap (80) having an electrode assembly (80, 400, 410), comprising:

applying a substantially electrostatic trapping potential to at least a part of the electrode assembly, so as to generate an electrostatic trapping field within the trap, for trapping ions of a mass to charge ratio m/q in a volume V such that they undergo multiple isochronous reflections along a longitudinal axis of the trap; and said method is **characterized by** including the following steps:

distorting the geometry of the trap, and/or distorting at least a part of the trapping potential, and/or applying an additional distortion potential to one or more parts of the electrode assembly;

so as to cause a perturbation in the electrostatic trapping field which results in at least some of the ions of mass to charge ratio m/q to undergo a separation in phase of no more than 2π radians over a measurement time period T_m.

40. The method of claim 39, further comprising distorting the geometry of the trap, and/or distorting at least a part of the trapping potential, and/or applying an additional distortion potential to one or more parts of the electrode assembly

to an extent such that the average rate of change of period as a function of amplitude A_z , $\frac{d\tau}{dA_z}$, is positive such that an increasing amplitude of oscillation causes an increase in ion oscillation period.

41. The method of claim 39 or claim 40, wherein the perturbed trapping field is of the form $U'(r, \phi, z) = U(r, \phi, z) + W$, where U(r, φ, z) is an ideal trapping potential and W is a distortion thereto, and wherein the step of distorting the geometry of the trap comprises distorting the shape of at least a part of the electrode arrangement such that it deviates from an equipotential of the ideal potential U(r, φ, z) by an amount sufficient to impart an nth order perturbation to the ideal potential U(r, φ, z), where n ≥ 2.

42. The trap of claim 41, wherein the step of distorting the geometry of the trap comprises distorting the shape of at least a part of the electrode arrangement such that it deviates from the said equipotential of the ideal potential U(r, φ, z) by an amount sufficient to introduce a negative, fourth order term into the ideal expression U(r, φ, z).

43. The method of claim 39, wherein the trap comprises a plurality of trapping electrodes to generate the electrostatic trapping field and at least one distortion electrode (440,460), the method further comprising applying a voltage to the distortion electrode to add a perturbation to the electrostatic trapping field so as to create at least a part of the said perturbation in the trapping field.

44. The method of claim 39, wherein the electrostatic trap comprises first (90) and second (400,410) electrode structures defining therebetween the said trapping volume V and each generally following a line of equipotential of an ideal trapping field, the step of applying a distortion to the geometry of the trap comprising stretching or shifting one or both of the first and second electrode structures relative to the ideal trapping field equipotential so as to introduce the said geometric distortion that results in the said ion phase separation.

45. A method of construction of an electrostatic ion trap (80) comprising an electrode assembly (90,400,410) arranged to generate a trapping field for trapping ions of mass to charge ratio m/q within the trap, the method comprising the steps of:

manufacturing one or more components of the electrode assembly to within a stipulated tolerance of a nominal shape and/or dimension; said method is **characterized by** including the following steps:
measuring at least one parameter of the manufactured component(s) to a precision greater than the stipulated tolerance;

selecting those components of the electrode assembly whose measured parameter(s) are found to differ from the nominal shape and/or dimension by an amount that results in the addition, to the trapping field, of a perturbation W which causes at least some of the ions of mass to charge ratio m/q to undergo a separation in phase of no more than 2π radians over a measurement time period T_m ; and
constructing a trap from the selected components.

46. The method of claim 45, further comprising determining a performance parameter of the constructed trap.

47. The method of claim 46, wherein the step of determining a performance parameter of the trap comprises:

supplying a plurality of ions to the constructed trap;
detecting at least some of the ions in the trap; and
generating data which is directly or indirectly representative of the mass to charge ratio of the detected ions.

48. The method of claim 47, further comprising:

obtaining a mass spectrum from the generated data;
ascertaining whether or not the peaks in the obtained mass spectrum are split; and
rejecting the constructed trap when split peaks are detected.

49. The method of claim 47, further comprising
obtaining a mass spectrum from the generated data;
determining the relative abundances of isotopes of a known ion in the mass spectrum; and
rejecting the trap when the degree to which these relative abundances correspond with predicted (theoretical or naturally occurring) abundances exceed a threshold level.

50. The method of claim 47, wherein the step of generating data which is directly or indirectly representative of the mass to charge ratio of ions in the trap comprises generating a time domain transient from the ions in the trap, the transient containing information on those ions;
the step of determining a performance parameter of the trap further comprising determining the decay of the transient over an ion detection time T_m ;
the method further comprising rejecting a trap wherein the said transient decays from a maximum amplitude to below a predetermined threshold level in the said ion detection time T_m .

51. The method of claim 50, wherein the predetermined threshold level is selected from the list comprising 50%, 30%, 10%, 5% and 1% of the maximum amplitude.

52. The method of claim 47, further comprising:

supplying a plurality of ions to the constructed trap at a first ion injection energy;
 detecting at least some of the ions injected into the trap with that first ion injection energy and producing a first
 data set representative of a parameter of those detected ions;
 obtaining a first mass spectrum from the thus generated first data set;
 5 supplying a plurality of ions to the constructed trap at a second ion injection energy;
 detecting at least some of the ions injected into the trap with that second ion injection energy and producing a
 second data set representative of a parameter of those detected ions;
 obtaining a second mass spectrum from the thus generated second data set;
 10 comparing at least a part of the first and second mass spectra to ascertain whether there is a dependence of
 detected mass upon the said ion injection energy; and
 rejecting the constructed trap when it is determined that there is a dependence of detected mass upon ion
 injection energy and which exceeds a threshold criterion.

53. The method of any of claims 45 to 52, wherein the step of selecting measured components comprises selecting
 15 components whose measured shape and/or dimensions are complementary so that the net distortion of the elec-
 trodes is such as to introduce a perturbation of the desired magnitude.

Patentansprüche

1. Elektrostatische Ionenfalle (80) für ein Massenspektrometer, die umfasst:

eine Elektrodenanordnung (90, 400, 410), die ein Ionenfangvolumen definiert;

25 wobei die Elektrodenanordnung so ausgelegt ist, dass sie ein Fangfeld erzeugt, das durch ein Potential $U'(r, \varphi, z)$
 $= U(r, \varphi, z) + W$ definiert ist, wobei $U(r, \varphi, z)$ ein ideales Potential ist, das Ionen in Z-Richtung des Fangvolumens
 einfängt, so dass sie im Wesentlichen isochronen Oszillationen unterzogen werden, und wobei W eine Störung
 dieses idealen Potentials $U(r, \varphi, z)$ ist;

wobei die elektrostatische Ionenfalle (80) **dadurch gekennzeichnet ist, dass:**

30 die Geometrie der Elektrodenanordnung im Allgemeinen einer oder mehreren Äquipotentiallinien des idealen
 Potentials $U(r, \varphi, z)$ folgt, wobei zumindest ein Teil der Elektrodenanordnung in einem Grad von diesem idealen
 Potential $U(r, \varphi, z)$ abweicht, so dass die Störung W in das Fangfeld eingebracht wird, wobei der Grad der
 Abweichung vom idealen Potential $U(r, \varphi, z)$ ausreichend ist, dass die relativen Phasen der Ionen in der Falle
 35 sich über die Zeit verschieben, so dass die zumindest manchen der eingefangenen Ionen eine absolute Pha-
 senverbreitung von mehr als null, aber weniger als ungefähr 2π Radiant über einen Ionendetektionszeitraum
 T_m aufweisen.

2. Falle nach Anspruch 1, wobei die Elektrodenanordnung eine Form aufweist, die ein Fangfeld erzeugt, das Ionen
 40 einfängt, so dass sie in einer Längsrichtung zu der Falle Oszillationen beschreiben, wobei der Oszillationszeitraum
 von der Oszillationsamplitude abhängt.
3. Falle nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Elektrodenanordnung eine Form aufweist, die ein Fangfeld erzeugt, das
 Ionen einfängt, so dass sie in einer Längsrichtung zu der Falle gestörte einfache harmonische Oszillationen be-
 45 schreiben, wobei der Oszillationszeitraum von der Oszillationsamplitude abhängt.
4. Falle nach Anspruch 2 oder 3, wobei die durchschnittliche Zeitraumänderungsrate als Funktion einer Amplitude A_z ,

50 $\frac{d\tau}{dA_z}$, positiv ist, so dass eine steigende Oszillationsamplitude eine Erhöhung des Ionenoszillationszeitraums
 bewirkt.

5. Falle nach einem vorstehenden Anspruch, wobei die Form zumindest eines Teils der Elektrodenanordnung um eine
 55 Menge vom idealen Äquipotential abweicht, die ausreichend ist, um eine Störung der n-ten Ordnung in das ideale
 Potential $U(r, \varphi, z)$ einzubringen, wobei n größer gleich 2.

6. Falle nach Anspruch 5, wobei die Abweichung der Form zumindest eines Teils der Elektrodenanordnung um eine Menge vom idealen Potential $U(r, \varphi, z)$ abweicht, die ausreichend ist, um einen negativen Term der vierten Ordnung in den idealen Ausdruck $U(r, \varphi, z)$ einzubringen.

7. Falle nach einem vorstehenden Anspruch, wobei die Elektrodenanordnung erste und zweite Elektrodenstrukturen umfasst, die das Ionenfangvolumen zwischen ihnen definieren.

8. Falle nach Anspruch 7, wobei die erste Elektrodenstruktur eine radial innere Elektrode (90) umfasst, die sich in z-Richtung erstreckt und einen maximalen Durchmesser D1 aufweist, und wobei die zweite Elektrodenstruktur eine radial äußere Elektrode (400, 410) umfasst, die sich ebenfalls in diese z-Richtung erstreckt und einen maximalen Durchmesser D2 aufweist, wobei das Fangfeld so ausgelegt ist, dass es Ionen in einem Potential gut entlang der z-Richtung und auch radial einfängt.

9. Falle nach Anspruch 8, wobei die innere und die äußere Elektrode einer Form entsprechen, die durch ein Äquipotential eines Fangfelds der Form $U'(r, \varphi, z)$ definiert ist, wobei $U'(r, \varphi, z) = U(r, \varphi, z) + W$, $U(r, \varphi, z)$ ein ideales elektrostatisches Feld definiert,

$$U(r, \varphi, z) = \frac{k}{2} \left[z^2 - \frac{r^2}{2} \right] + \frac{K}{2} (R_m)^2 \cdot \ln \left[\frac{r}{R_m} \right]$$

wobei: $U(r, \varphi, z)$ das Potential an einem Punkt r, φ, z in zylindrischen Koordinaten innerhalb der Falle ist; k die Feldwölbung ist; und

$R_m > 0$ der charakteristische Radius ist, und wobei W eine Feldstörung ist, die von zumindest z abhängt und die zum Ionenoszillationszeitraum, T , in z-Richtung führt, je nach Ionenoszillationsamplitude A , was wiederum zur Nettophasenverschiebung von Ionen auf größer als null, aber weniger als ungefähr 2π Radianen über den Ionendetektionszeitraum T_m führt.

10. Falle nach Anspruch 8 oder 9, wobei die Außenelektrode in z-Richtung in Bezug auf das ideale Äquipotential von $U(r, \varphi, z)$ gedehnt oder verschoben ist.

11. Falle nach Anspruch 10, wobei die Höhe der Dehnung der Außenelektrode nicht mehr als $(1 \times 10^{-3}) D2$ und vorzugsweise weniger als $0,0003 D2$ ist.

12. Falle nach Anspruch 8, 9, 10 oder 11, wobei die Innenelektrode einen rDurchmesser D1 bei $z = 0$ aufweist, der kleiner als das Maximum von r bei $z = 0$ ist, wie durch das ideale Äquipotential von $U(r, \varphi, z)$ definiert.

13. Falle nach Anspruch 12, wobei der maximale Durchmesser D1 in z-Richtung ungefähr 0,03 bis 0,07 % kleiner ist, als er bei $z = 0$ wäre, wenn er einem Äquipotential des idealen Ausdrucks $U(r, \varphi, z)$ entspräche.

14. Falle nach einem der Ansprüche 8 bis 13, wobei die Außenelektrode einen maximalen Innendurchmesser D2 bei $z = 0$ aufweist, der größer als das Maximum von r bei $z = 0$ ist, wie durch das ideale Äquipotential von $U(r, \varphi, z)$ definiert.

15. Falle nach Anspruch 14, wobei der maximale Durchmesser D2 ungefähr 0,02 % größer ist, als er bei $z = 0$ wäre, wenn er einem Äquipotential des idealen Ausdrucks $U(r, \varphi, z)$ entspräche.

16. Falle nach einem der Ansprüche 8 bis 15, wobei die Außenelektrode erste (400) und zweite (410) axial beabstandete Segmente umfasst.

17. Falle nach Anspruch 16, die des Weiteren einen Abstandshalter (460) umfasst, der zwischen den ersten und zweiten axial beabstandeten Segmenten der Außenelektrode angebracht ist.

18. Falle nach Anspruch 16 oder 17, wobei die ersten und zweiten axial beabstandeten Segmente um mehr als 0,5 % von D2 und optional nicht mehr als 0,1 % davon nach außen versetzt sind.

19. Falle nach einem der Ansprüche 7 bis 18, wobei die Außenelektrode eine Mehrzahl von axial beabstandeten Segmenten (400, 410, 400', 400'', 410', 410'') umfasst.

20. Falle nach Anspruch 19, wobei die Außenelektrode erste und zweite axial beabstandete, relativ einwärts gelegene Segmente (400", 410') umfasst, die zwischen dritten und vierten axial beabstandeten, relativ auswärts gelegenen Segmenten (400', 410") sandwichartig angeordnet sind.

21. Falle nach einem der Ansprüche 1 bis 20, die des Weiteren ein Detektionsmittel zum Detektieren von Ionen in der Falle umfasst.

22. Falle nach Anspruch 21, wenn von Anspruch 20 abhängig, wobei das Detektionsmittel zwei der ersten, zweiten, dritten und vierten axial beabstandeten Segmente beinhaltet.

23. Falle nach Anspruch 22, wobei das Detektionsmittel des Weiteren einen Differentialdetektor (430) beinhaltet, der so angeschlossen ist, dass er den Unterschied zwischen den Ausgaben aus den zwei der Segmente, die Teil des Detektionsmittels bilden, ermittelt.

24. Falle nach einem der Ansprüche 8 bis 23, wobei die Parameter der Falle zumindest einem der Kriterien entsprechen, die aus der Liste ausgewählt sind, die umfasst:

(a) Der Innendurchmesser an der axialen Position $z = 0$ der Außenelektrode, D2, liegt innerhalb des Bereichs $20 \text{ mm} < D2 < 50 \text{ mm}$;

(b) Der Außendurchmesser an der axialen Position $z = 0$ der Innenelektrode D1 ist $< 0,8 D2$;

(c) Der Parameter R_m liegt im Bereich $0,5 D2 < R_m < 2 D2$;

(d) Die axiale Länge der Falle ist größer als $2(D2 - D1)$;

(e) Die Innen- und Außenelektroden entsprechen der hyperlogarithmischen Form in einer Genauigkeit von höher als $(5 \times 10^{-4}) D2$;

(f) Der Grad der Neigung der zentralen Elektrode ist weniger als $1 \% D2$;

(g) Die Fehlausrichtung der Außenelektroden ist $< 0,3 \% D2$;

(h) Die systematische Fehlpaarung zwischen Außenelektroden ist $< 0,1 \% D2$;

(i) Die Oberflächenveredelung ist besser als $2 \times 10^{-4} D2$.

25. Falle nach einem der Ansprüche 8 bis 24, die des Weiteren einen Eintrittsschlitz umfasst, der in der radial außen gelegenen Elektrode gebildet ist, um das Injizieren von Ionen in die Falle zu ermöglichen; wobei der Eintrittsschlitz eine Breite in z-Richtung von weniger als $0,07 D2$ und vorzugsweise zwischen $0,02 D2$ und $0,03 D2$ und eine Länge (in einer Richtung senkrecht zur Richtung Z) von weniger als $0,2 D2$ aufweist.

26. Elektrostatische Ionenfalle für ein Massenspektrometer nach einem der vorstehenden Ansprüche, die des Weiteren ein Feldstörmittel umfasst, das so ausgelegt ist, dass es die Störung W in das ideale Potential $U(r, \varphi, z)$ einbringt, um eine relative Verschiebung der Phasen der Ionen über die Zeit zu bewirken, so dass zumindest manche der eingefangenen Ionen eine absolute Phasenausbreitung von mehr als null, aber weniger als ungefähr 2π Radiant über einen Ionendetektionszeitraum T_m aufweisen.

27. Elektrostatische Ionenfalle (80) für ein Massenspektrometer, die umfasst:

eine Elektrodenanordnung (90, 400, 410), die ein Ionenfangvolumen definiert;

wobei die Elektrodenanordnung so ausgelegt ist, dass sie ein Fangfeld erzeugt, das durch ein Potential $U(r, \varphi, z)$ definiert ist, wobei $U(r, \varphi, z)$ ein Potential ist, das Ionen in Z-Richtung des Fangvolumens einfängt, so dass sie im Wesentlichen isochronen Oszillationen unterzogen werden;

wobei die Falle (80) **dadurch gekennzeichnet ist, dass** sie des Weiteren ein Feldstörmittel umfasst, das eine Störung W in das Potential $U(r, \varphi, z)$ einbringt, um eine relative Verschiebung der Phasen der Ionen über die Zeit zu bewirken, so dass zumindest manche der eingefangenen Ionen eine absolute Phasenausbreitung von mehr als null, aber weniger als ungefähr 2π Radiant über einen Ionendetektionszeitraum T_m aufweisen.

28. Falle nach Anspruch 27, wobei das Feldstörmittel einen Magneten umfasst, um eine masseabhängige Korrektur der elektrostatischen Feldstörung W bereitzustellen.

29. Falle nach Anspruch 27 oder 28, wobei die Außenelektrode erste und zweite axial beabstandete Segmente (400, 410) umfasst.

30. Falle nach Anspruch 29, die des Weiteren einen Abstandshalter (460) umfasst, der zwischen den ersten und zweiten axial beabstandeten Segmenten der Außenelektrode angebracht ist.
31. Falle nach Anspruch 29 oder 30, wobei die ersten und zweiten axial beabstandeten Segmente um mehr als 0,5 % von D2 und optional nicht mehr als 0,1 % davon getrennt sind.
32. Falle nach einem der Ansprüche 27 bis 31, wobei die Außenelektrode eine Mehrzahl von axial beabstandeten Segmenten (400, 410, 400', 400'', 410', 400'') umfasst.
33. Falle nach Anspruch 32, wobei die Außenelektrode erste und zweite axial beabstandete, relativ einwärts gelegene Segmente (400'', 410') umfasst, die zwischen dritten und vierten axial beabstandeten, relativ auswärts gelegenen Segmenten (400', 410'') sandwichartig angeordnet sind.
34. Falle nach einem der Ansprüche 27 bis 33, die des Weiteren ein Detektionsmittel zum Detektieren von Ionen in der Falle umfasst.
35. Falle nach Anspruch 34, wenn von Anspruch 33 abhängig, wobei das Detektionsmittel zwei der ersten, zweiten, dritten und vierten axial beabstandeten Segmente beinhaltet.
36. Falle nach Anspruch 35, wobei das Detektionsmittel des Weiteren einen Differentialdetektor (430) beinhaltet, der so angeschlossen ist, dass er den Unterschied zwischen den Ausgaben aus den zwei der Segmente, die Teil des Detektionsmittels bilden, ermittelt.
37. Falle nach einem der Ansprüche 27 bis 36, wobei das Feldstörmittel eine Energieversorgung beinhaltet, die so ausgelegt ist, dass sie eine Störspannung an zumindest eine der Elektroden zuführt, um die Störung W in das ideale Feld $U(r, \varphi, z)$ einzubringen.
38. Falle nach einem der Ansprüche 27 bis 36, wobei das Feldstörmittel eine oder mehrere Fallenendkappen (440, 450) aufweist, an denen eine Störspannung angelegt wird.
39. Verfahren zum Einfangen von Ionen in einer elektrostatischen Falle (80), die eine Elektrodenanordnung (80, 400, 410) aufweist, das umfasst:

Anlegen eines im Wesentlichen elektrostatischen Fangpotentials an zumindest einen Teil der Elektrodenanordnung, um ein elektrostatisches Fangfeld innerhalb der Falle zu erzeugen, um Ionen mit einem Verhältnis von Masse zu Ladung m/q in einem Volumen V einzufangen, so dass sie mehreren isochronen Reflexionen entlang einer Längsachse der Falle durchlaufen; und wobei das Verfahren **dadurch gekennzeichnet ist, dass** es die folgenden Schritte beinhaltet:

Verzerren der Geometrie der Falle und/oder Verzerren zumindest eines Teils des Fangpotentials und/oder Anlegen eines zusätzlichen Verzerrungspotential an einen oder mehrere Teile der Elektrodenbaugruppe; um eine Störung im elektrostatischen Fangfeld zu bewirken, die dazu führt, dass in zumindest manchen der Ionen mit einem Verhältnis von Masse zu Ladung m/q eine Phasentrennung von nicht mehr als 2π Radiant über einen Messzeitraum T_m durchlaufen.

40. Verfahren nach Anspruch 39, das des Weiteren das Verzerren der Geometrie der Falle und/oder Verzerren zumindest eines Teils des Fangpotentials und/oder Anlegen eines zusätzlichen Verzerrungspotential an einen oder mehrere Teile der Elektrodenbaugruppe in einem Ausmaß umfasst, dass die durchschnittliche Zeitraumänderungsrate als

Funktion einer Amplitude A_z , $\frac{d\tau}{dA_z}$, positiv ist, so dass eine steigende Oszillationsamplitude eine Erhöhung des Ionenoszillationszeitraum bewirkt.

41. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, wobei die Subjekte mit unterschiedlichen Höhen der Proteinexpression umfassen:

Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, wobei das gestörte Fangfeld in Form von $U'(r, \varphi, z) = U(r, \varphi, z) + W$ ist,

wobei $U(r, \varphi, z)$ ein ideales Fangpotential ist und W eine Verzerrung von diesem ist, und wobei der Schritt des Verzerrens der Geometrie der Falle ein Verzerren der Form zumindest eines Teils der Elektrodenanordnung umfasst, so dass sie um eine Menge von einem Äquipotential des idealen Potentials $U(r, \varphi, z)$ abweicht, die ausreichend ist, um eine Störung der n -ten Ordnung in das ideale Potential $U(r, \varphi, z)$ einzubringen, wobei n größer gleich 2.

42. Falle nach Anspruch 41, wobei der Schritt des Verzerrens der Geometrie der Falle das Verzerren der Form zumindest eines Teils der Elektrodenanordnung umfasst, so dass sie in einer Höhe vom Äquipotential des idealen Potentials $U(r, \varphi, z)$ abweicht, die ausreichend ist, um einen negativen Term der vierten Ordnung in den idealen Ausdruck $U(r, \varphi, z)$ einzubringen.

43. Verfahren nach Anspruch 39, wobei die Falle eine Mehrzahl von Fangelektroden, um das elektrostatische Fangfeld zu erzeugen, und zumindest eine Verzerrungselektrode (440, 460) umfasst, wobei das Verfahren des Weiteren das Anlegen einer Spannung an die Verzerrungselektrode umfasst, um dem elektrostatischen Fangfeld um eine Störung hinzuzufügen, so dass zumindest ein Teil der Störung im Fangfeld erzeugt wird.

44. Verfahren nach Anspruch 39, wobei die elektrostatische Falle erste (90) und zweite (400, 410) Elektrodenstrukturen umfasst, die dazwischen das Fangvolumen V definieren und jeweils einer Äquipotentiallinie eines idealen Fangfelds folgen, wobei der Schritt des Anlegens einer Verzerrung an die Geometrie der Falle das Dehnen oder Verschieben eines oder beides der ersten und zweiten Elektrodenstrukturen in Bezug auf das ideale Fangfeldäquipotential umfasst, so dass die geometrische Verzerrung eingebracht wird, die zur Ionenphasentrennung führt.

45. Verfahren zum Konstruieren einer elektrostatischen Ionenfalle (80), die eine Elektrodenanordnung (90, 400, 410) umfasst, die so ausgelegt ist, dass sie ein Fangfeld zum Einfangen von Ionen mit einem Verhältnis von Masse zu Ladung m/q innerhalb der Falle erzeugt, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

Herstellen einer oder mehrerer Komponenten der Elektrodenanordnung mit einer festgelegten Toleranz einer nominalen Form und/oder Abmessung; wobei das Verfahren **dadurch gekennzeichnet ist, dass** es die folgenden Schritte beinhaltet:

Messen zumindest eines Parameters der einen oder mehreren hergestellten Komponenten mit einer Genauigkeit, die größer als die festgelegte Toleranz ist;
Auswählen jener Komponenten der Elektrodenanordnung, deren einer oder mehrere gemessene Parameter sich um eine Höhe von der nominalen Form und/oder Abmessung unterscheiden, die dazu führt, dass eine Störung W zum Fangfeld hinzugefügt wird, die bewirkt, dass zumindest manche der Ionen mit einem Verhältnis von Masse zu Ladung m/q eine Phasentrennung von nicht mehr als 2π Radiant über einen Messzeitraum T_m durchlaufen; und
Konstruieren einer Falle aus den ausgewählten Komponenten.

46. Verfahren nach Anspruch 45, das des Weiteren das Ermitteln eines Leistungsparameters der konstruierten Falle umfasst.

47. Verfahren nach Anspruch 46, wobei der Schritt des Ermittlens eines Leistungsparameters der Falle umfasst:

Zuführen einer Mehrzahl von Ionen zur konstruierten Falle;
Detektieren zumindest mancher der Ionen in der Falle; und
Generieren von Daten, die direkt oder indirekt für das Verhältnis von Masse zu Ladung der detektierten Ionen repräsentativ ist.

48. Verfahren nach Anspruch 47, das des Weiteren umfasst:

Erhalten eines Massenspektrums aus den generierten Daten;
Festlegen, ob die Peaks im erhaltenen Massenspektrum geteilt sind; und
Ablehnen der konstruierten Falle, wenn geteilte Peaks detektiert werden.

49. Verfahren nach Anspruch 47, das des Weiteren umfasst:

Erhalten eines Massenspektrums aus den generierten Daten;

Ermitteln der relativen Abundanzen von Isotopen eines bekannten Ions im Massenspektrum; und
Ablehnen der Falle, wenn der Grad, in dem diese relativen Abundanzen prognostizierten (theoretisch oder natürlich auftretenden) Abundanzen entsprechen, einen Schwellenwert überschreitet.

5 **50.** Verfahren nach Anspruch 47, wobei der Schritt des Generierens von Daten, die direkt oder indirekt für das Verhältnis von Masse zu Ladung von Ionen in der Falle repräsentativ sind, das Erzeugen einer Zeitdomänentransiente aus den Ionen in der Falle umfasst, wobei die Transiente Informationen zu diesen Ionen enthält;
wobei der Schritt des Ermittels eines Leistungsparameters der Falle des Weiteren das Ermitteln des Zerfalls der
10 Transiente über einen Ionendetektionszeitraum T_m umfasst;
wobei das Verfahren des Weiteren das Ablehnen einer Falle umfasst, wobei die Transiente im Ionendetektionszeitraum T_m von einer maximalen Amplitude auf unter eine vorbestimmte Schwellenhöhe zerfällt.

51. Verfahren nach Anspruch 50, wobei die vorbestimmte Schwellenhöhe aus der Liste ausgewählt wird, umfassend
15 50 %, 30 %, 10 %, 5 % und 1 % der maximalen Amplitude.

52. Verfahren nach Anspruch 47, das des Weiteren umfasst:

Zuführen einer Mehrzahl von Ionen zur konstruierten Falle in einer ersten Ioneninjektionsenergie;
Detektieren zumindest mancher der mit dieser ersten Ioneninjektionsenergie in die Falle injizierten Ionen und
20 Erzeugen eines ersten Datensatzes, der für einen Parameter dieser detektierten Ionen repräsentativ ist;
Erhalten eines ersten Massenspektrums aus dem auf diese Weise erzeugten ersten Datensatz;
Zuführen einer Mehrzahl von Ionen zur konstruierten Falle in einer zweiten Ioneninjektionsenergie;
Detektieren zumindest mancher der mit dieser zweiten Ioneninjektionsenergie in die Falle injizierten Ionen und
Erzeugen eines zweiten Datensatzes, der für einen Parameter dieser detektierten Ionen repräsentativ ist;
25 Erhalten eines zweiten Massenspektrums aus dem auf diese Weise erzeugten zweiten Datensatz;
Vergleichen zumindest eines Teils der ersten und der zweiten Massenspektren, um festzulegen, ob eine Abhängigkeit der detektierten Masse von der Ioneninjektionsenergie vorliegt; und
Ablehnen der konstruierten Falle, wenn ermittelt wird, dass eine Abhängigkeit der detektierten Masse von der Ioneninjektionsenergie vorliegt, und diese ein Schwellenkriterium überschreitet.

53. Verfahren nach einem der Ansprüche 45 bis 52, wobei der Schritt des Auswählens gemessener Komponenten das Auswählen von Komponenten umfasst, deren gemessene Form und/oder Abmessungen komplementär sind, so dass die Nettoverzerrung der Elektroden derart ist, dass eine Störung der gewünschten Größenordnung eingebracht wird.

Revendications

1. Piège électrostatique à ions (80) destiné à un spectromètre de masse, comprenant :

40 un arrangement d'électrodes (90, 400, 410) définissant un volume de piégeage d'ions ;
l'arrangement d'électrodes étant conçu pour produire un champ de piégeage défini par un potentiel $U'(r, \varphi, z)$
 $= U(r, \varphi, z) + W$, où $U(r, \varphi, z)$ représente un potentiel idéal qui piège les ions suivant l'axe des Z du volume de piégeage de sorte qu'ils subissent des oscillations sensiblement isochrones et où W représente une perturbation à ce potentiel idéal $U(r, \varphi, z)$;
45

dans lequel ledit piège à ions électrostatique (80) se **caractérise en ce que** :

la géométrie de l'arrangement d'électrodes suit généralement au moins une ligne d'équipotentiel du potentiel idéal $U(r, \varphi, z)$ mais dans lequel au moins une partie de l'arrangement d'électrodes dévie jusqu'à un degré à partir de ce potentiel idéal $U(r, \varphi, z)$, de manière à introduire la perturbation W dans ledit champ de piégeage, le degré d'écart du potentiel idéal $U(r, \varphi, z)$ étant suffisant pour entraîner la variation des phases relatives des ions présents dans le piège au cours du temps, de sorte qu'au moins une partie des ions piégés ont un étalage de phase absolue supérieur à zéro mais inférieur à environ 2π radians pendant une durée de détection ionique
50 T_m .
55

2. Piège selon la revendication 1, dans lequel l'arrangement d'électrode a une forme qui produit un champ de piégeage qui piège les ions de sorte que, dans une direction longitudinale z du piège, ils décrivent des oscillations dans

lesquelles la période d'oscillation dépend de l'amplitude d'oscillation.

3. Piège selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel l'arrangement d'électrode a une forme qui produit un champ de piégeage qui piège les ions de sorte que, dans une direction longitudinale z du piège, ils décrivent des oscillations harmoniques simples perturbées dans lesquelles la période d'oscillation dépend de l'amplitude d'oscillation.
4. Piège selon la revendication 2 ou la revendication 3, dans lequel le taux moyen de variation de la durée en fonction de l'amplitude A_z , $\frac{d\tau}{dA_z}$, est positif de sorte qu'une amplitude accrue de l'oscillation engendre une augmentation de la période d'oscillation des ions.
5. Piège selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la forme d'au moins une partie de l'arrangement d'électrodes dévie de l'équipotentiel idéal d'une quantité suffisant à donner une perturbation d'ordre n^{ième} au potentiel idéal U (r, φ, z), où n ≥ 2.
6. Piège selon la revendication 5, dans lequel l'écart de la forme d'au moins une partie de l'arrangement d'électrode s'écarte du potentiel idéal U (r, φ, z) d'une valeur suffisant à introduire un quatrième terme d'ordre négatif dans l'expression idéale U (r, φ, z).
7. Piège selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'arrangement d'électrode comprend de première et deuxième structures d'électrodes définissant entre elles ledit volume de piégeage d'ions.
8. Piège selon la revendication 7, dans lequel la première structure d'électrode comprend une électrode intérieure (90) s'étendant suivant l'axe des z et présentant un diamètre maximal D1, et où la deuxième structure d'électrode comprend une électrode radialement extérieure (400, 410) s'étendant aussi suivant l'axe des z et présentant un diamètre maximal D2, le champ de piégeage étant conçu pour piéger des ions dans un puits potentiel suivant l'axe des z et aussi radialement.
9. Piège selon la revendication 8, dans lequel les électrodes intérieure et extérieure suivent une forme définie par un équipotentiel d'un champ de piégeage de la forme U' (r, φ, z), où U' (r, φ, z) = U (r, φ, z) + W, U (r, φ, z) définissant un champ électrostatique idéal dans lequel

$$U(r, \varphi, z) = \frac{k}{2} \left[z^2 - \frac{r^2}{2} \right] + \frac{K}{2} (R_m)^2 \ln \left| \frac{r}{R_m} \right|$$

où : U (r, φ, z) représente le potentiel en un point (r, φ, z) en coordonnées cylindriques dans le piège ;

k représente la courbure de champ ; et

$R_m > 0$ représente le rayon caractéristique où W représente une perturbation locale en fonction d'au moins z et qui résulte dans la période d'oscillation des ions, T, sur l'axe des z, en fonction de l'amplitude d'oscillateur A qui à son tour amène la variation de phase nette ionique à être supérieure à zéro mais inférieure à environ 2π radians pendant ladite durée de détection des ions T_m .

10. Piège selon la revendication 8 ou la revendication 9, dans lequel l'électrode extérieure est étirée ou déviée suivant l'axe des z par rapport à l'équipotentiel idéal de U (r, φ, z).
11. Piège selon la revendication 10, dans lequel l'ampleur d'étirement de l'électrode extérieure ne dépasse pas $(10^{-3})D2$, et est de préférence inférieure à $0,0003.D2$.
12. Piège selon la revendication 8, 9, 10 ou 11, dans lequel l'électrode intérieure a un diamètre maximal D1 à z=0 qui est plus petit que le maximum à Z=0 défini par l'équipotentiel idéal de U (r, φ, z).
13. Piège selon la revendication 12, dans lequel le diamètre maximal D1 suivant l'axe des z avoisine 0,03 à 0,07 % de moins qu'il ne le vaudrait à z=0 s'il était conforme à un équipotentiel de l'expression idéale U (r, φ, z).

14. Piège selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, dans lequel l'électrode extérieure a un diamètre intérieur maximal D_2 à $z=0$ qui est plus grand que le maximum de r à $z=0$ défini par l'équipotentiel idéal de $U(r, \varphi, z)$.
- 5 15. Piège selon la revendication 14, dans lequel le diamètre maximal D_2 avoisine 0,02 % de plus qu'il ne le vaudrait à $z=0$ s'il était conforme à un équipotentiel de l'expression idéale $U(r, \varphi, z)$.
16. Piège selon l'une quelconque des revendications 8 à 15, dans lequel l'électrode extérieure comprend de premier (400) et deuxième (410) segments espacés axialement.
- 10 17. Piège selon la revendication 16, comprenant en outre une entretoise (460) montée entre les premier et deuxième segments espacés axialement de l'électrode extérieure.
18. Piège selon la revendication 16 ou la revendication 17, dans lequel les premier et deuxième segments espacés axialement sont déplacés vers l'extérieur de moins de 0,5 % de D_2 , et éventuellement de moins de 0,1 % de D_2 .
- 15 19. Piège selon l'une quelconque des revendications 7 à 18, dans lequel l'électrode extérieure comprend une pluralité de segments espacés axialement (400, 410, 400', 400'', 410', 410'').
- 20 20. Piège selon la revendication 19, dans lequel l'électrode extérieure comprend de premier et deuxième segments espacés axialement, relativement vers l'intérieur (400'', 410'), pris entre de troisième et quatrième segments espacés axialement, relativement vers l'extérieur (400', 410').
21. Piège selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, comprenant en outre un moyen de détection servant à détecter des ions dans le piège.
- 25 22. Piège selon la revendication 21 si elle dépend de la revendication 20, dans lequel le moyen de détection contient deux des premier, deuxième, troisième et quatrième segments espacés axialement.
23. Piège selon la revendication 22, dans lequel le moyen de détection contient en outre un détecteur de différentiel (430), relié de manière à déterminer la différence entre les sorties partant desdits deux des segments qui forment une partie du moyen de détection.
- 30 24. Piège selon l'une quelconque des revendications 8 à 23, dans lequel les paramètres du piège sont conformes à au moins un des critères choisis dans la liste comprenant :
 - (a) le diamètre intérieur au niveau de l'emplacement axial $z=0$ de l'électrode extérieure, D_2 , est compris entre 20 et 50 mm ;
 - (b) le diamètre extérieur au niveau de l'emplacement axial $z=0$ de l'électrode intérieure D_1 est inférieur à $0,8.D_2$;
 - (c) le paramètre R_m se trouve dans l'intervalle $0,5.D_2 < R_m < 2.D_2$
 - 40 (d) la longueur axiale du piège est supérieure à $2(D_2 - D_1)$;
 - (e) les électrodes intérieure et extérieure sont conformes à ladite forme hyperlogarithmique à une précision supérieure à $(5.10^{-4}).D_2$;
 - (f) le degré de basculement de l'électrode centrale est inférieur à 1 % de D_2 ;
 - (g) le défaut d'alignement des contre-électrodes est inférieur à 0,3 % de D_2 ;
 - 45 (h) l'inadéquation systématique entre les électrodes extérieures est inférieure à 0,1 % de D_2 ;
 - (i) la finition de surface est supérieure à $2.10^{-4}.D_2$.
25. Piège selon l'une quelconque des revendications 8 à 24, comprenant en outre une fente d'entrée formée dans l'électrode radialement extérieure pour permettre l'injection d'ions dans le piège ; la fente d'entrée a une largeur, dans la direction des z , inférieure à $0,07.D_2$ et de préférence comprise entre $0,02.D_2$ et $0,03.D_2$, et une longueur (dans une direction perpendiculaire à la direction z) inférieure à $0,2.D_2$.
- 50 26. Piège électrostatique à ions destiné à un spectromètre de masse destiné à un spectromètre de masse selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre un moyen de perturbation de champ conçu pour introduire la perturbation W dans le potentiel idéal $U(r, \varphi, z)$ de manière à produire une variation relative dans les phases des ions au cours du temps, de sorte qu'au moins une partie des ions piégés ont un élargissement de phase absolue supérieur à zéro mais inférieur à environ 2π radians pendant une durée de détection ionique T_m .
- 55

27. Piège électrostatique à ions (80) destiné à un spectromètre de masse, comprenant :

un arrangement d'électrodes (90, 400, 410) définissant un volume de piégeage d'ions ;
l'arrangement d'électrodes étant conçu pour produire un champ de piégeage défini par un potentiel $U(r, \varphi, z)$,
où $U(r, \varphi, z)$ représente un potentiel qui piège les ions suivant l'axe des Z du volume de piégeage de sorte
qu'ils subissent des oscillations sensiblement isochrones ;

dans lequel le piège se **caractérise par** le fait de comprendre en outre un moyen de perturbation de champ servant
à introduire une perturbation W dans le potentiel $U(r, \varphi, z)$ de manière à entraîner une variation relative des phases
des ions au cours du temps, de sorte qu'au moins une partie des ions piégés ont un étalage de phase absolue
supérieur à zéro mais inférieur à environ 2π radians pendant une durée de détection ionique T_m .

28. Piège selon la revendication 27, dans lequel le moyen de perturbation de champ comprend un aimant permettant
d'obtenir une correction dépendant de la masse vis-à-vis de la perturbation de champ électrostatique W.

29. Piège selon la revendication 27 ou la revendication 28, dans lequel l'électrode extérieure comprend de premier et
deuxième segments espacés axialement (400, 410).

30. Piège selon la revendication 29, comprenant en outre une entretoise (460) montée entre les premier et deuxième
segments espacés axialement de l'électrode extérieure.

31. Piège selon la revendication 29 ou 30, dans lequel les premier et deuxième segments espacés axialement sont
séparés de moins de 0,5 % de D2, et éventuellement de moins de 0,1 % de D2.

32. Piège selon l'une quelconque des revendications 27 à 31, dans lequel l'électrode extérieure comprend une pluralité
de segments espacés axialement (400, 410, 400', 400'', 410', 410'').

33. Piège selon la revendication 32, dans lequel l'électrode extérieure comprend de premier et deuxième segments
espacés axialement, relativement vers l'intérieur (400'', 410'), coincés entre de troisièmes et quatrièmes segments
espacés axialement, relativement vers l'extérieur (400', 410'').

34. Piège selon l'une quelconque des revendications 27 à 33, comprenant en outre un moyen de détection servant à
détecter des ions dans le piège.

35. Piège selon la revendication 34, quand elle dépend de la revendication 33, dans lequel le moyen de détection
contient deux des premier, deuxième, troisième et quatrième segments espacés axialement.

36. Piège selon la revendication 35, dans lequel le moyen de détection contient en outre un détecteur différentiel (430),
raccordé de manière à déterminer la différence entre les sorties issues desdits deux des segments qui forment une
partie du moyen de détection.

37. Piège selon l'une quelconque des revendications 27 à 36, dans lequel le moyen de perturbation de champ comprend
une alimentation électrique conçue pour fournir une tension de perturbation jusqu'à au moins une des électrodes,
de manière à introduire ladite perturbation W dans le champ idéal $U(r, \varphi, z)$.

38. Piège selon l'une quelconque des revendications 27 à 36, le moyen de perturbation de champ comprenant au moins
un bouchon d'extrémité de piège (440, 450) auquel on applique une tension de perturbation.

39. Procédé de piégeage d'ions dans un piège électrostatique (80) comportant un ensemble d'électrodes (80, 400,
410), comprenant :

l'application d'un potentiel de piégeage sensiblement électrostatique sur au moins une partie de l'ensemble
électrostatique, de manière à produire un champ de piégeage électrostatique dans le piège, afin de piéger les
ions d'un rapport masse sur charge m/q dans un volume V de sorte qu'ils subissent de multiples réflexions
isochrones le long d'un axe longitudinal du piège ; et ledit procédé **se caractérisant par** l'inclusion des étapes
suivantes :

la déformation de la géométrie du piège, et/ou déformation d'au moins une partie du potentiel de piégeage,

et/ou application d'un potentiel supplémentaire de déformation sur au moins une partie de l'ensemble à électrodes ;

de manière à amener une perturbation dans le champ de piégeage électrostatique, ce qui entraîne le fait qu'au moins une partie des ions de rapport masse sur charge m/q à subir une séparation de phase de moins de 2π radians pendant une durée de mesure T_m .

40. Procédé selon la revendication 39, comprenant en outre la déformation de la géométrie du piège, et/ou la déformation d'au moins une partie du potentiel de piégeage, et/ou l'application d'un potentiel de déformation supplémentaire à au moins une partie de l'ensemble d'électrodes de sorte que le taux moyen de variation de durée en fonction de l'amplitude A_z , $\frac{d\tau}{dA_z}$, soit positif, de sorte qu'une amplitude croissante d'oscillation amène une augmentation de la période d'oscillation ionique.

41. Procédé selon la revendication 39 ou la revendication 40, dans lequel le champ de piégeage perturbé est sous la forme $U'(r, \varphi, z) = U(r, \varphi, z) + W$, où $U(r, \varphi, z)$ représente un potentiel idéal de piégeage et où W représente une déformation à celui-ci, et où l'étape de déformation de la géométrie du piège comprend la déformation de la forme d'au moins une partie de l'arrangement d'électrodes, de sorte qu'il dévie d'un équipotentiel du potentiel idéal $U(r, \varphi, z)$ d'une valeur suffisant à produire une $n^{\text{ième}}$ perturbation d'ordre au potentiel idéal $U(r, \varphi, z)$, alors que $n \geq 2$.

42. Piège selon la revendication 41, dans lequel ladite étape de déformation de la géométrie du piège comprend la déformation de la forme d'au moins une partie de l'arrangement d'électrode de manière à dévier dudit équipotentiel du potentiel idéal $U(r, \varphi, z)$ d'une quantité suffisant à introduire un quatrième terme d'ordre négatif dans l'expression idéale $U(r, \varphi, z)$.

43. Procédé selon la revendication 39, dans lequel le piège comprend une pluralité d'électrodes de piégeage pour produire le champ de piégeage électrostatique et au moins une électrode de déformation (440, 460), le procédé comprenant en outre l'application d'une tension à l'électrode de déformation pour ajouter une perturbation au champ de piégeage électrostatique de manière à créer au moins une partie de ladite perturbation dans le champ de piégeage.

44. Procédé selon la revendication 39, dans lequel le piège électrostatique comprend de première (90) et deuxième (400, 410) structures d'électrode définissant entre elles ledit volume de piégeage V et chacun suivant globalement une ligne d'équipotentiel d'un champ de piégeage idéal, l'étape d'application d'une déformation à la géométrie du piège comprenant l'étirage ou la modification de la première et de la deuxième structures d'électrode par rapport à l'équipotentiel de champ de piégeage idéal, de manière à introduire ladite déformation géométrique qui entraîne ladite séparation de phase ionique.

45. Procédé de construction d'un piège électrostatique à ions (80) contenant un ensemble à électrode (90, 400, 410) conçu pour produire un champ de piégeage servant à piéger des ions de rapport masse sur charge m/q dans le piège, le procédé comprenant les étapes suivantes :

fabrication d'au moins un composant de l'ensemble à électrode selon une tolérance stipulée d'une forme et/ou d'une dimension nominale ; ledit procédé **se caractérisant par** l'inclusion des étapes suivantes :

mesure d'au moins un paramètre du ou des composant(s) produit(s) à une précision supérieure à la tolérance stipulée ;

choix de ces composants de l'ensemble d'électrode dont on constate que le ou les paramètre(s) mesuré(s) différent de la forme nominale et/ou de la dimension d'une valeur qui entraîne l'ajout, au champ de piégeage, d'une perturbation W qui amène au moins une partie des ions de rapport masse sur charge m/q à subir une séparation en phase inférieure à 2π radians pendant une durée de mesure T_m ; et

construire un piège à partir des composants choisis.

46. Procédé selon la revendication 45, comprenant en outre la détermination d'un paramètre de performances du piège construit.

47. Procédé selon la revendication 46, dans lequel l'étape de détermination d'un paramètre de performances du piège comprend :

l'introduction d'une pluralité d'ions dans le piège construit ;
 la détection d'au moins une partie des ions présents dans le piège ; et
 la production de données qui sont directement ou indirectement représentatives du rapport masse sur charge des ions détectés.

5
48. Procédé selon la revendication 47, comprenant en outre :

l'obtention d'un spectre de masse à partir des données générées ;
 la vérification du fait que les pics présents dans le spectre de masse obtenu sont divisés ou non ; et
 10 le rejet du piège construit quand les pics divisés sont détectés.

49. Procédé selon la revendication 47, comprenant en outre :

l'obtention d'un spectre de masse à partir des données générées ;
 15 la détermination des abondances relatives d'isotopes d'un ion connu dans le spectre de masse ; et
 le rejet du piège quand le degré auquel ces abondances relatives correspondent aux abondances prédites (se produisant théoriquement ou naturellement) dépassent un certain niveau de seuil.

20 **50.** Procédé selon la revendication 47, dans lequel l'étape de production de données qui sont directement ou indirectement représentatives du rapport masse sur charge des ions présents dans le piège comprend la production d'un domaine temporel transitoire à partir des ions présents dans le piège, le domaine transitoire contenant des informations sur ces ions ;

l'étape de détermination d'un paramètre de performances du piège comprenant en outre la détermination de la décroissance du domaine transitoire pendant une durée de détection ionique T_m ;

25 le procédé comprenant en outre le rejet d'un piège où ledit domaine transitoire décroît d'une amplitude maximale à au-dessous d'un niveau prédéfini de seuil pendant ladite durée de détection ionique T_m .

51. Procédé selon la revendication 50, dans lequel le niveau prédéfini de seuil est choisi dans la liste contenant 50 %, 30 %, 10 %, 5 % et 1 % de l'amplitude maximale.

30 **52.** Procédé selon la revendication 47, comprenant en outre :

l'introduction d'une pluralité d'ions dans le piège construit avec une première énergie d'injection d'ions ;
 la détection d'au moins une partie des ions injectés dans le piège avec cette première énergie d'injection d'ions
 35 et la production d'un premier ensemble de données représentatif d'un paramètre de ces ions détectés ;
 l'obtention d'un premier spectre de masse à partir du premier ensemble de données ainsi produit ;
 l'apport d'une pluralité d'ions dans le piège construit sous une deuxième énergie d'injection d'ions ;
 la détection d'au moins une partie des ions injectés dans le piège avec cette deuxième énergie d'injection d'ions
 et la production d'un deuxième ensemble de données représentatif d'un paramètre de ces ions détectés ;
 40 l'obtention d'un deuxième spectre de masse à partir du deuxième ensemble de données ainsi produit ;
 la comparaison d'au moins une partie des premier et deuxième spectres de masse pour vérifier s'il existe une dépendance de la masse détectée sur ladite énergie d'injection ; et
 le rejet du piège construit quand on détermine qu'il existe une dépendance de la masse détectée sur l'énergie
 45 d'injection d'ions et qui dépasse un critère de seuil.

53. Procédé selon l'une quelconque des revendications 45 à 52, dans lequel l'étape de sélection des composants mesurés comprend la sélection de composants dont la forme et/ou les dimensions mesurées sont complémentaires, si bien que la déformation nette des électrodes est en mesure d'introduire une perturbation de l'amplitude souhaitée.

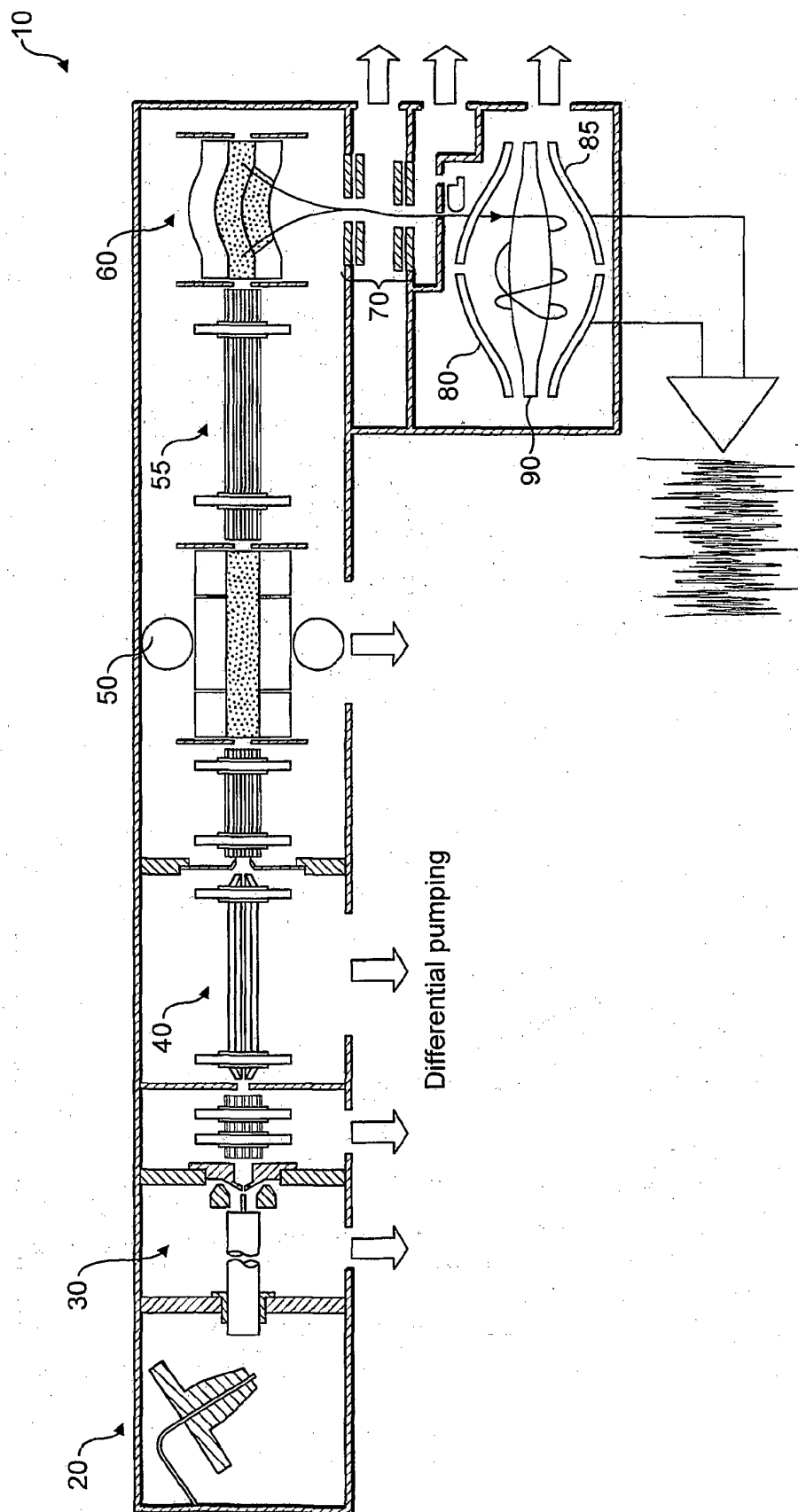


FIG. 1

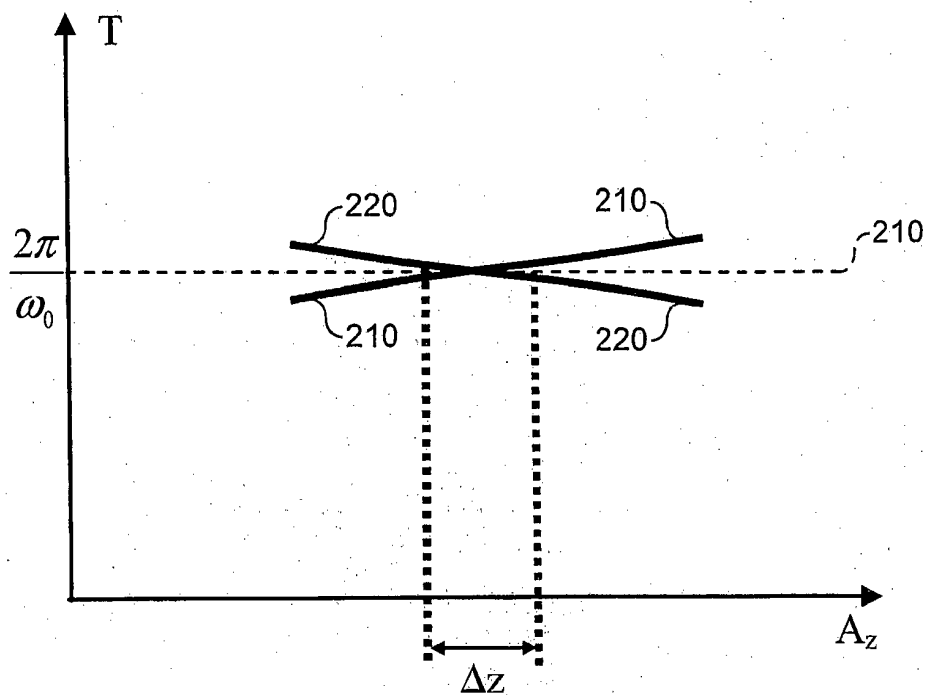


FIG. 2

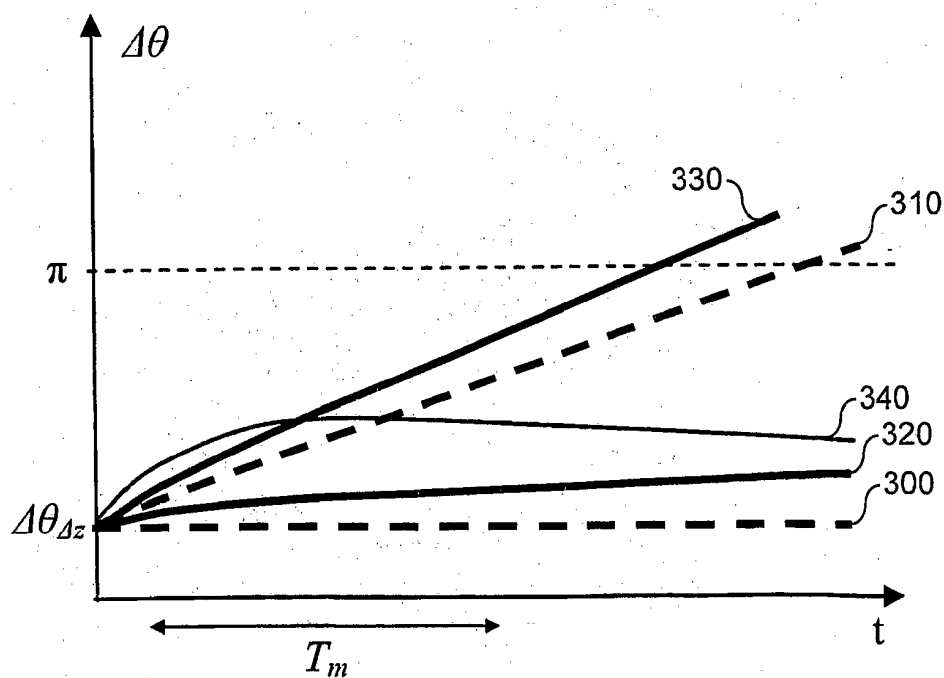


FIG. 3

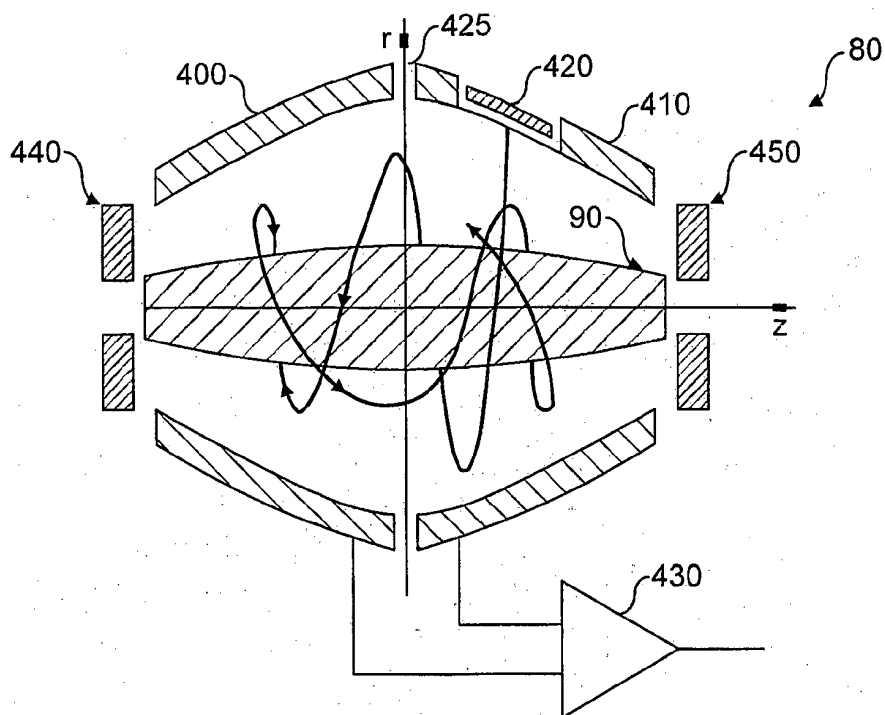


FIG. 4

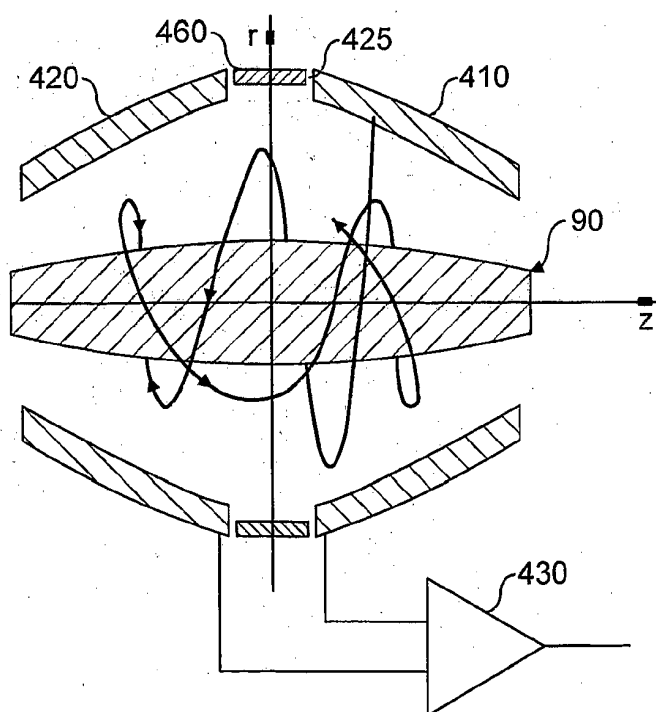


FIG. 5

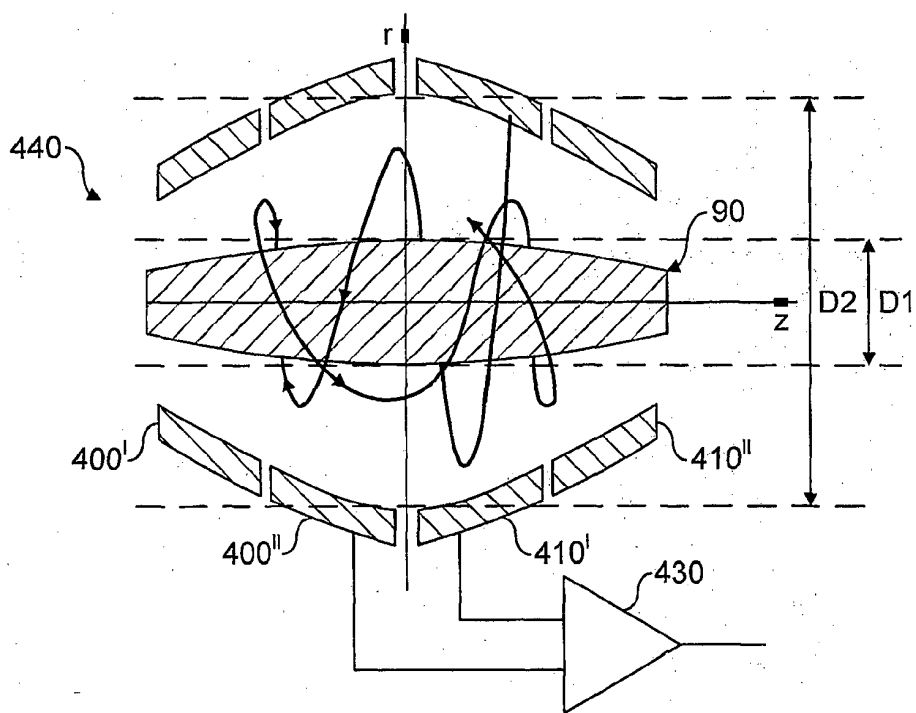


FIG. 6

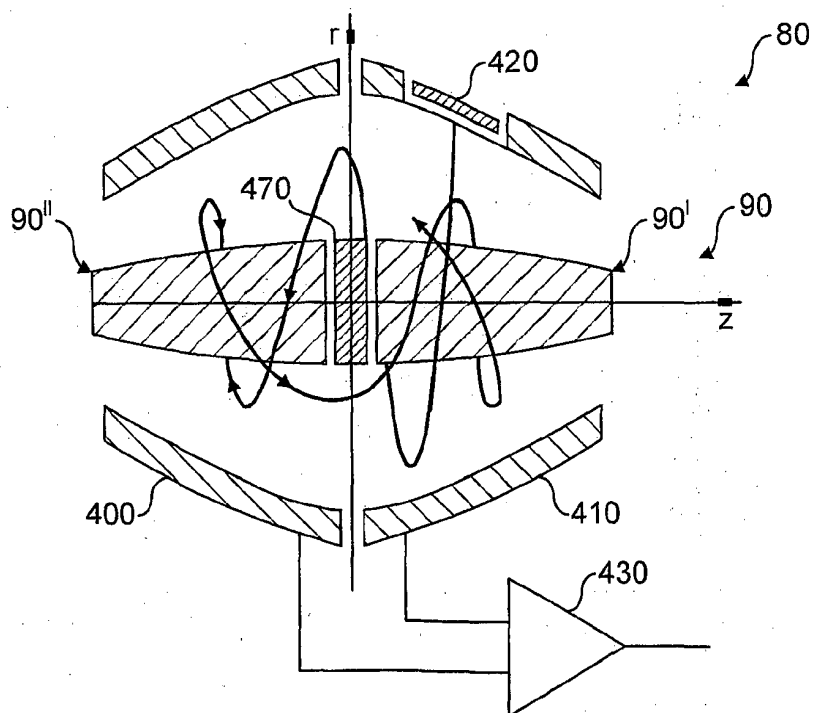


FIG. 7

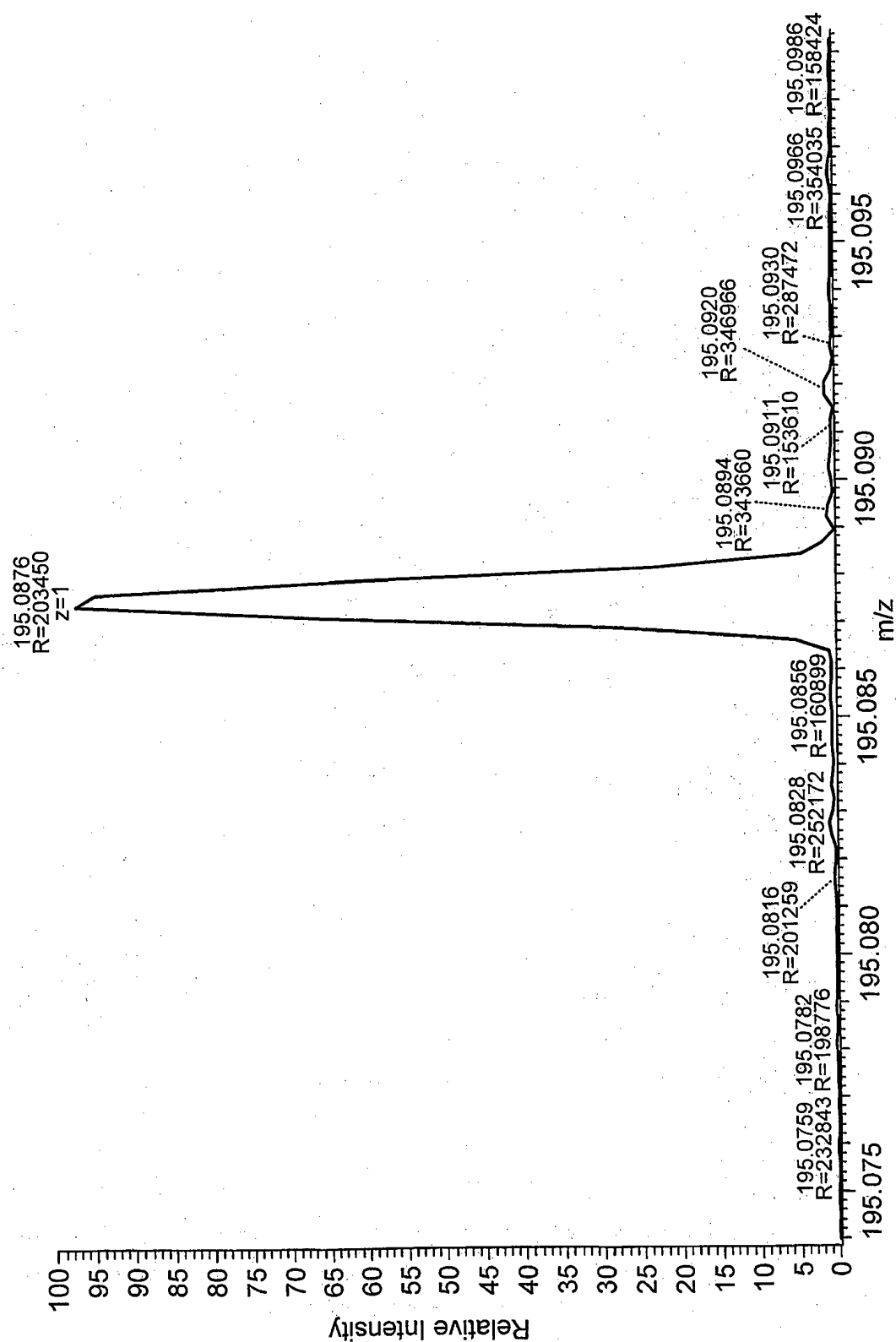


FIG. 8a

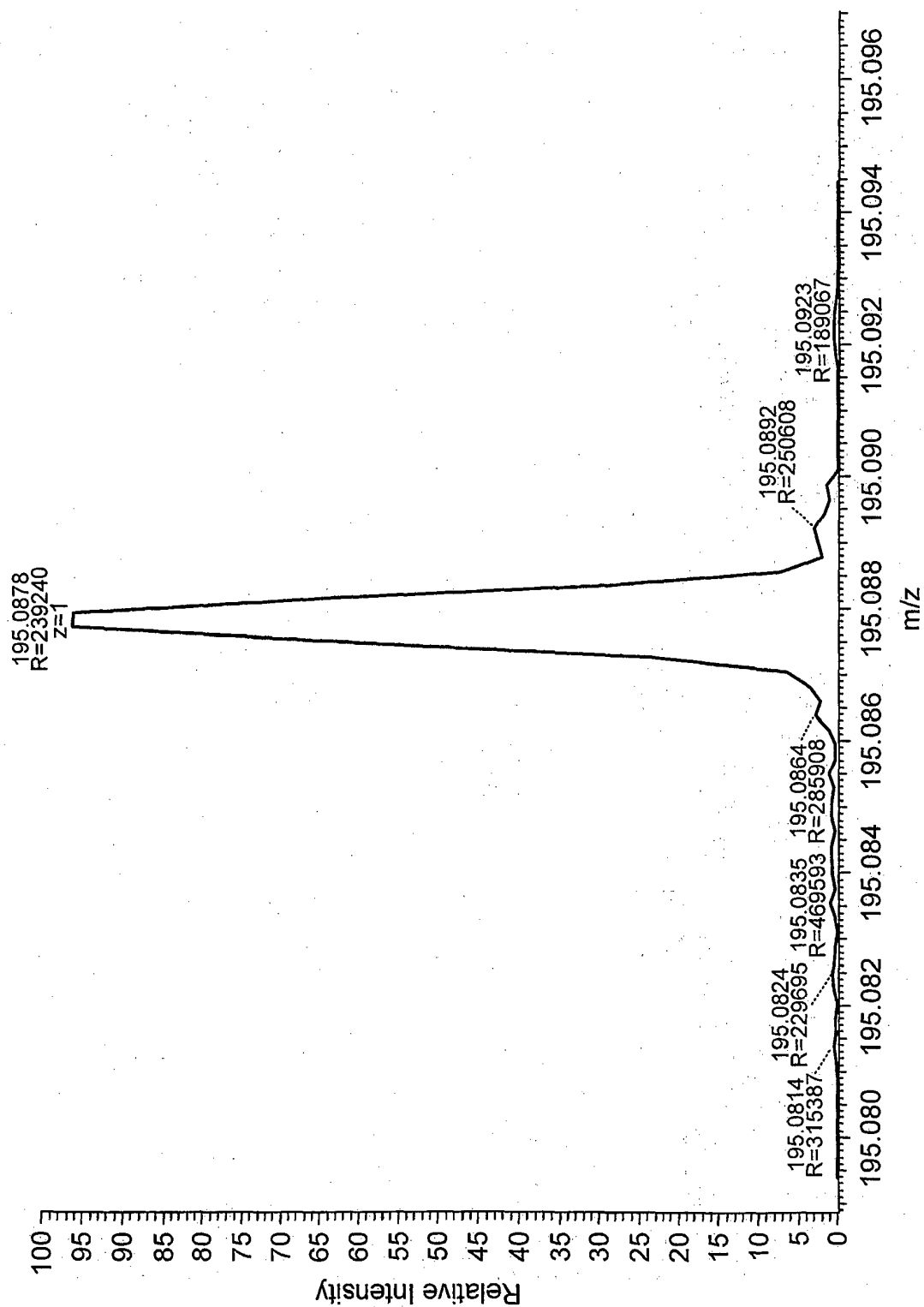


FIG. 8b

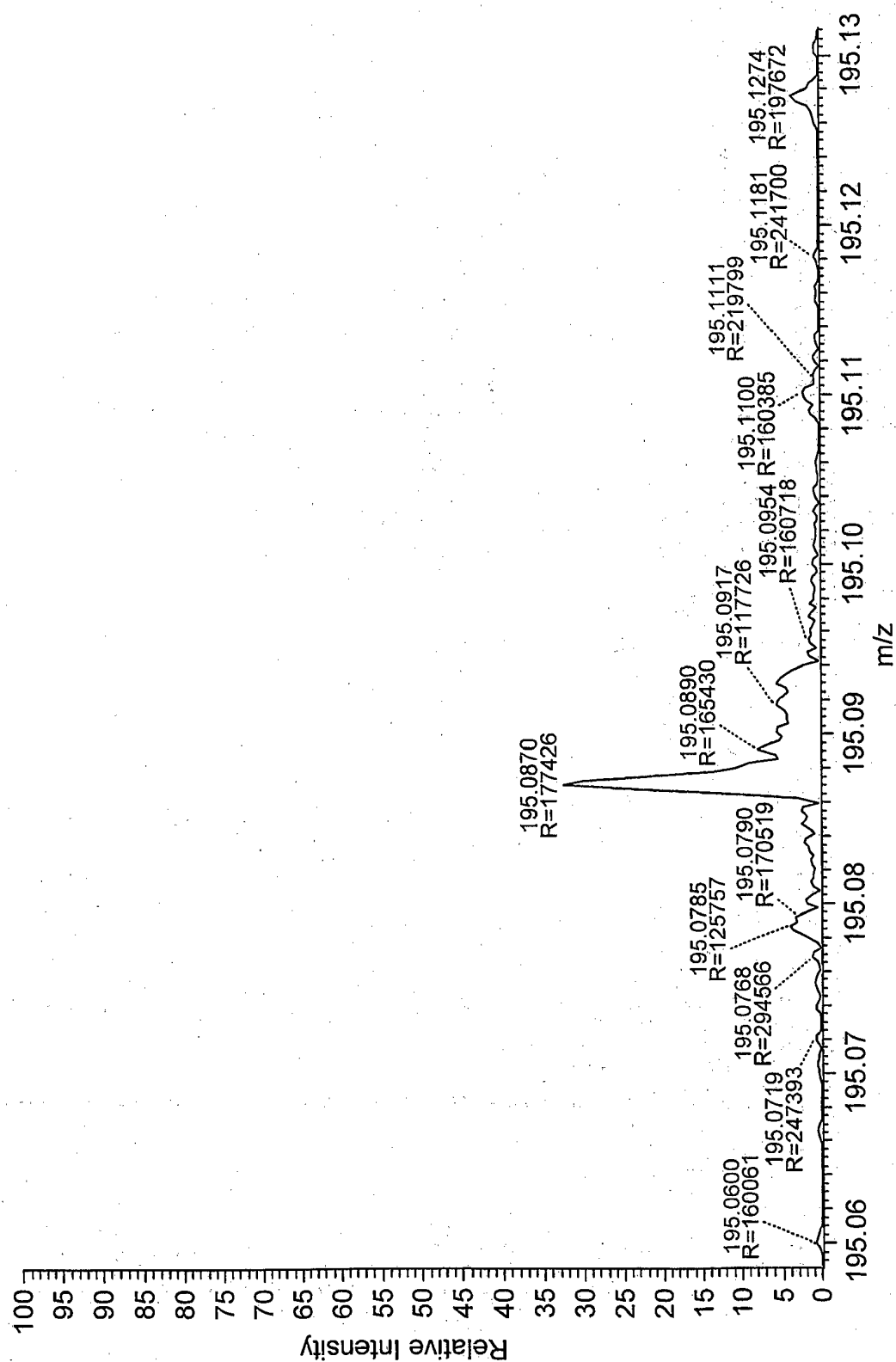


FIG. 8c

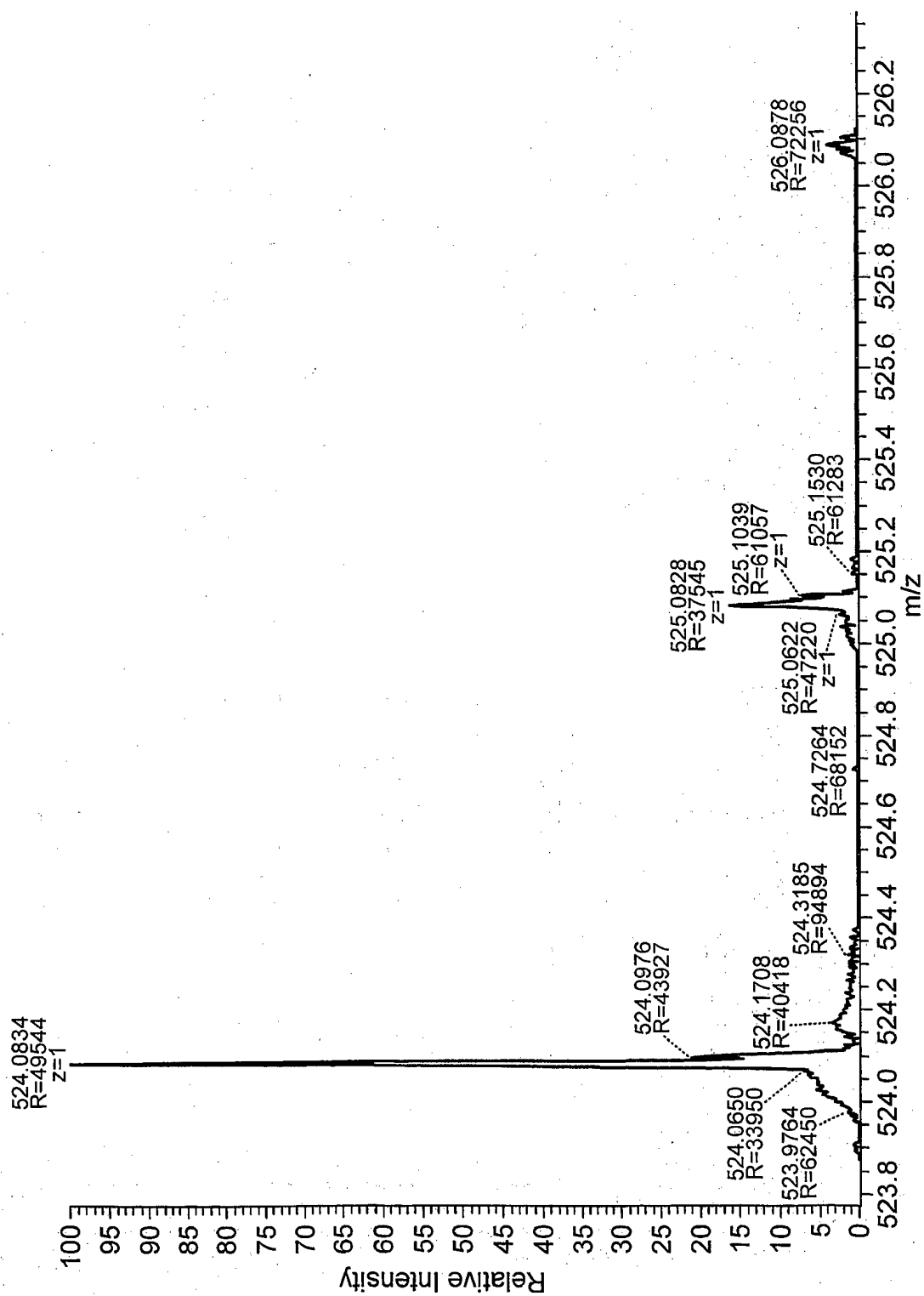


FIG. 8d

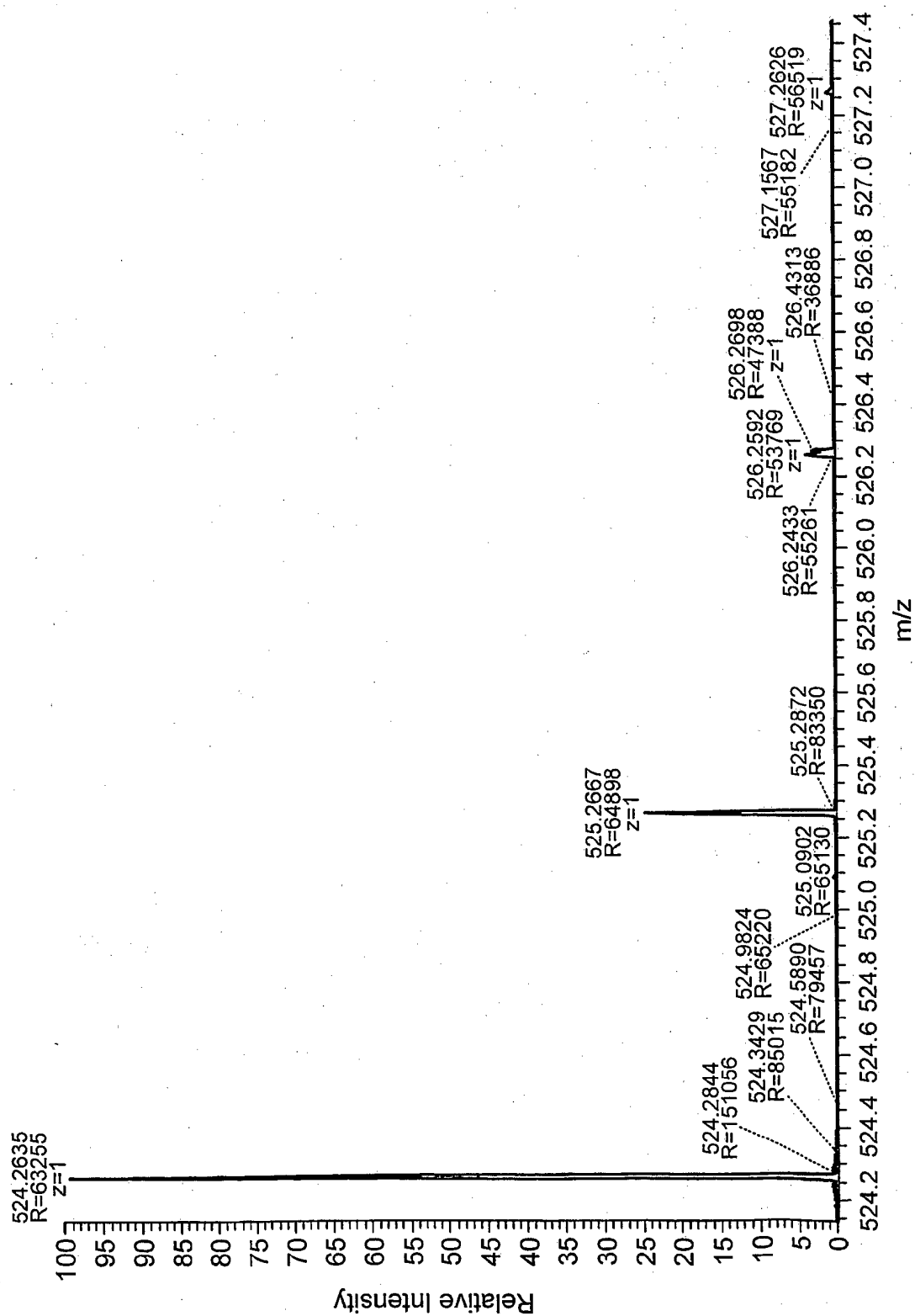


FIG. 9a

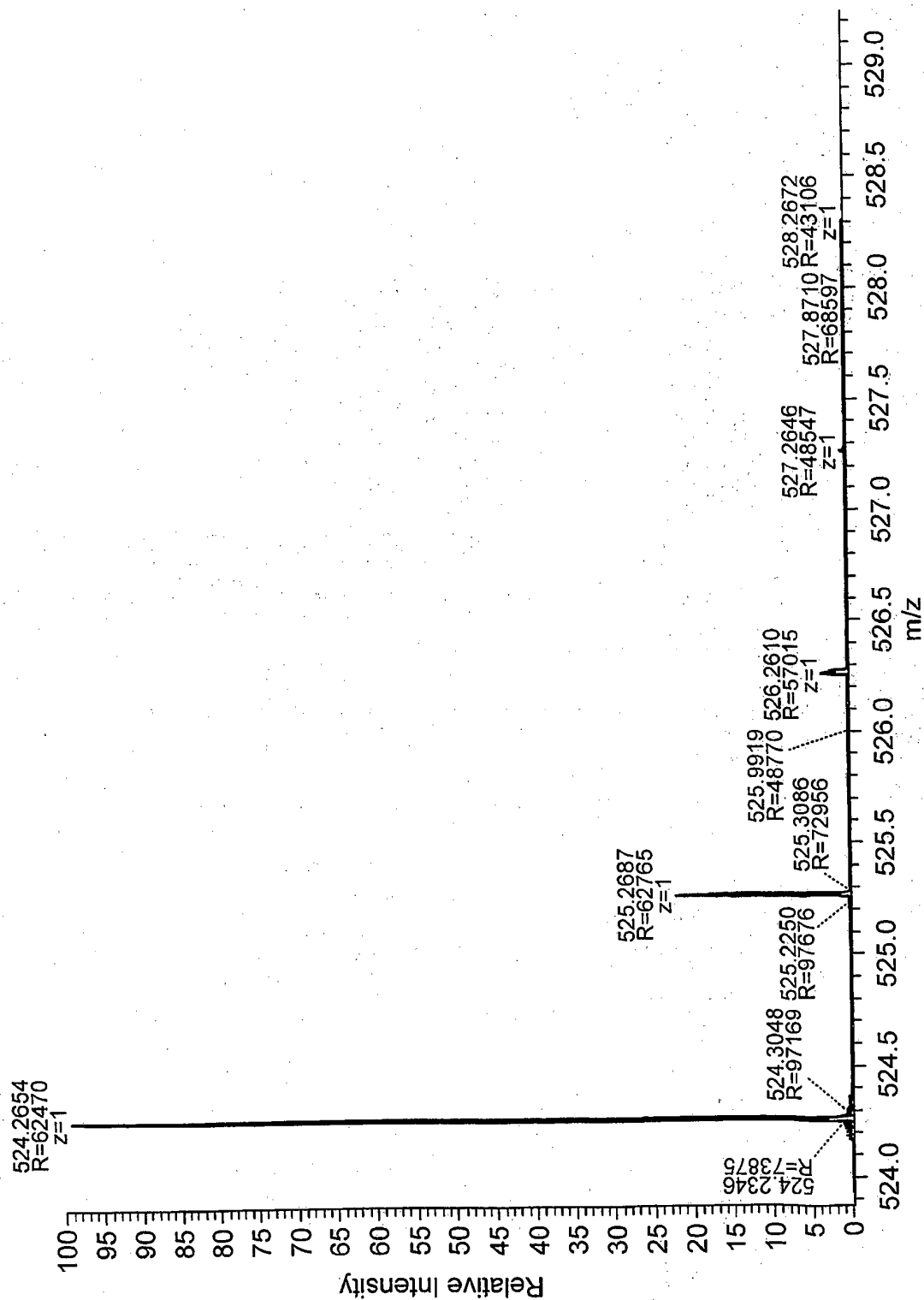


FIG. 9b

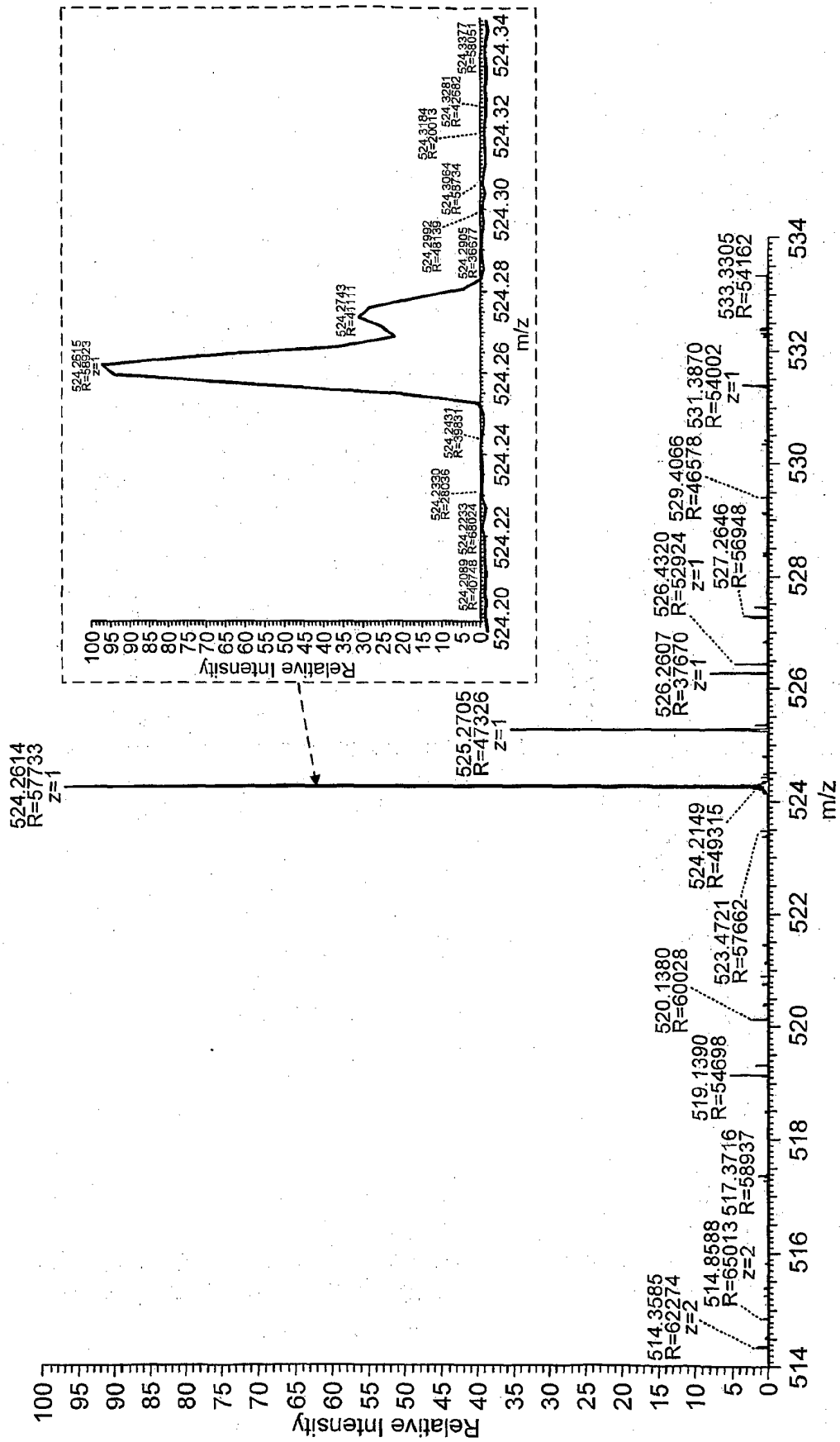


FIG. 9c

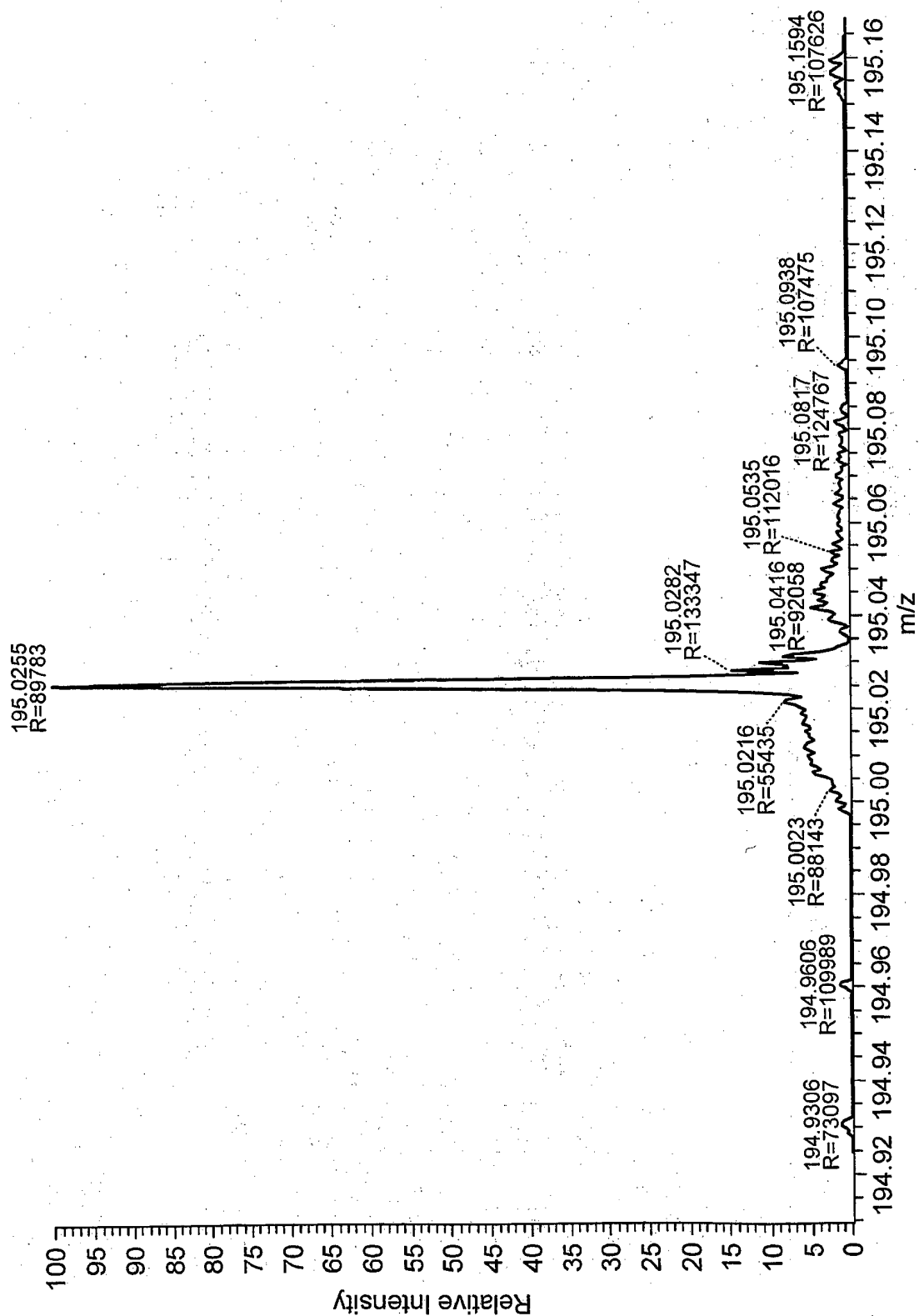


FIG. 9d

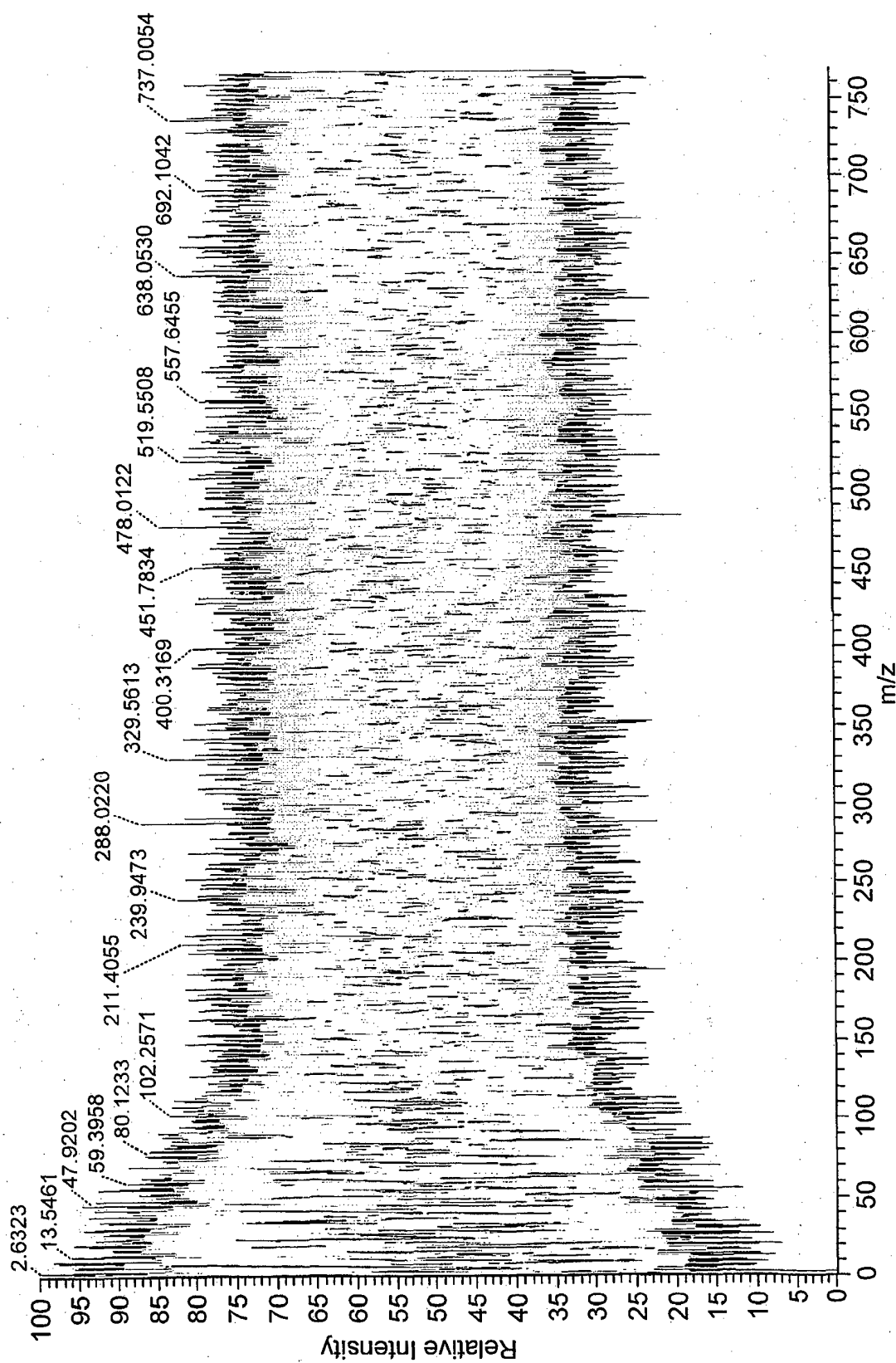


FIG. 10a

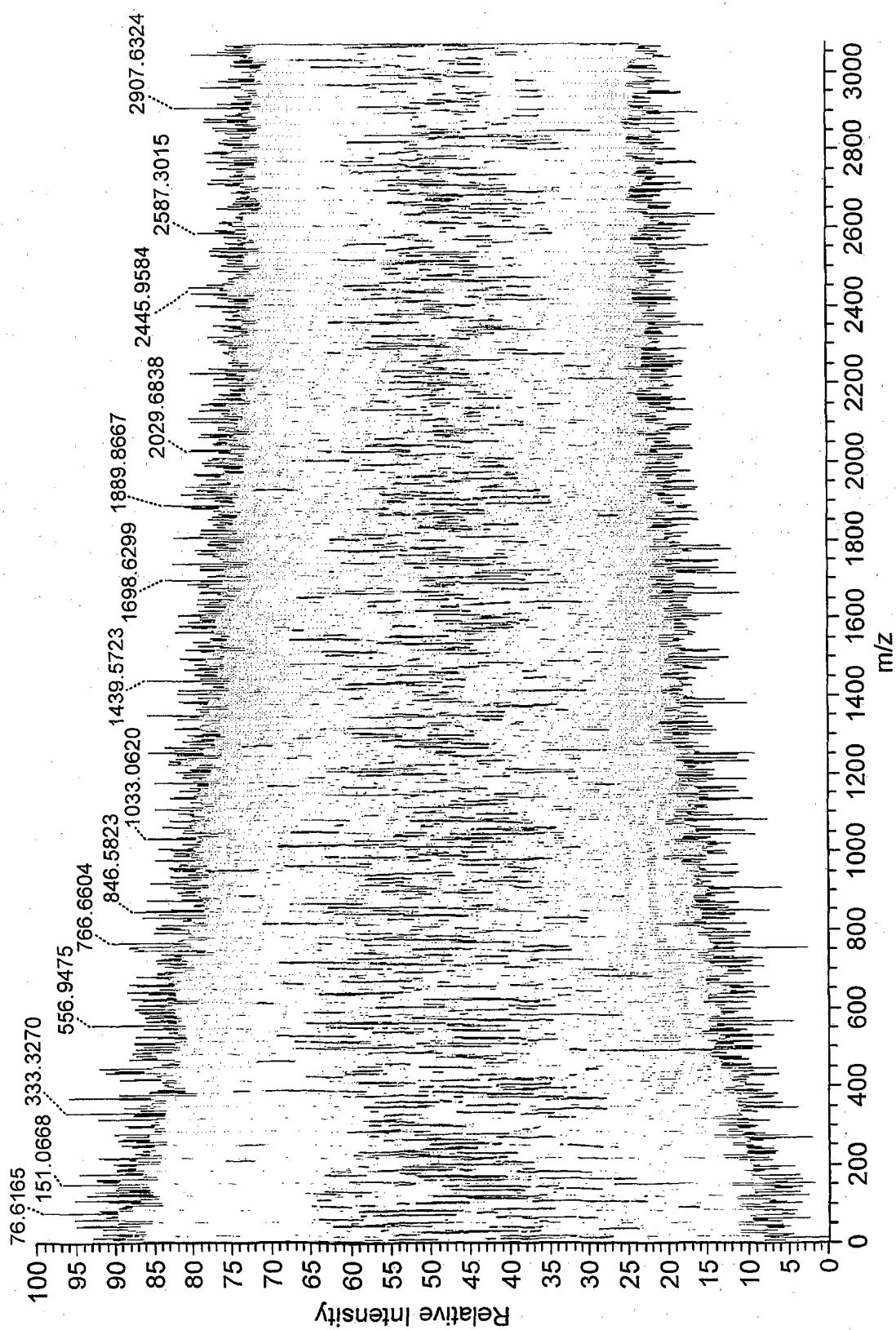


FIG. 10b

REFERENCES CITED IN THE DESCRIPTION

This list of references cited by the applicant is for the reader's convenience only. It does not form part of the European patent document. Even though great care has been taken in compiling the references, errors or omissions cannot be excluded and the EPO disclaims all liability in this regard.

Patent documents cited in the description

- US 5886346 A [0001] [0003] [0028] [0030] [0051]
- EP 1298700 A [0007]
- WO 02078046 A [0008] [0024] [0026] [0027] [0062]
- GB 0513047 A [0078]
- US 6013913 A [0079]
- US 6888130 A [0079]
- US 20050151076 A [0079]
- US 20050077462 A [0079]
- WO 05001878 A [0079]
- US 20050103992 A [0079]
- US 6300625 A [0079]
- WO 02103747 A [0079]
- GB 2080021 A [0079]

Non-patent literature cited in the description

- **HARDMAN et al.** Interfacing the Orbitrap Mass Analyser to an Electrospray Ion Source. *Analytical Chemistry*, 07 April 2003, vol. 75 [0006]
- **MAKAROV.** *Analytical Chemistry*, 2000, vol. 72, 1156-1162 [0053]