



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101971020 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 200980106943. X

(22) 申请日 2009. 02. 17

(30) 优先权数据

12/039, 695 2008. 02. 28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/034320 2009. 02. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/108545 EN 2009. 09. 03

(73) 专利权人 迪奥尼克斯公司

地址 美国加利福尼亚州

专利权人 德克萨斯州大学系统董事会

(72) 发明人 珀南度·K·达斯古普塔 杨丙成

坎南·斯里尼瓦森

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 王冉

(51) Int. Cl.

G01N 30/96 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101128732 A, 2008. 02. 20, 说明书第 13

页倒数第 1 段至第 14 页第 2 段, 第 15 页第 4 段, 第 16 页第 2-3 段、说明书附图图 3.

CN 101128732 A, 2008. 02. 20, 说明书第 13 页倒数第 1 段至第 14 页第 2 段, 第 15 页第 4 段, 第 16 页第 2-3 段、说明书附图图 3.

US 6225129 A, 2001. 05. 01, 说明书第 8 栏第 23-34 行.

Bingcheng Yang et al.. On-Line Gas-Free Electrodealytic Eluent Generator for Capillary Ion Chromatography. 《Analytical Chemistry》. 2007, 第 80 卷 (第 1 期), 附图 2, 3, 5、第 43 页第 2 栏倒数第 1 段, 第 44 页第 1 栏倒数第 1 段, 第 47 页第 1 栏倒数第 1 行.

审查员 陈琳

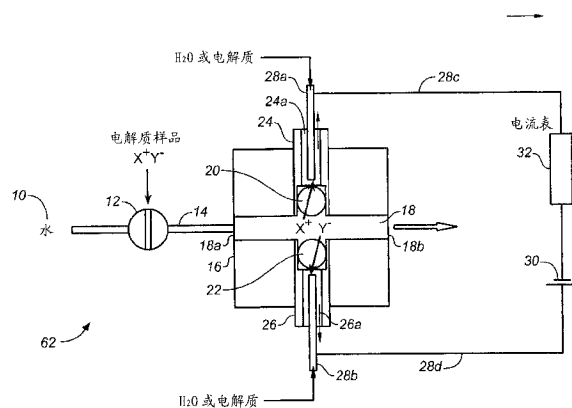
权利要求书2页 说明书14页 附图17页

(54) 发明名称

离子检测器和系统

(57) 摘要

一种用于检测适合用于色谱法或其他的液体样品分析系统中的液体样品中产生的电流或电势的设备和系统。一种实施方式是电解离子转移装置 (62), 具有与转换装置的电极 (28a, 28b) 连通的信号检测器 (32)。另一实施方式是离子转移装置 (62)/ 电解质产生器 (63) 的组合。另一种替代检测器用于组合中的离子转移装置。



1. 一种用于检测包含离子的样品溶液中的该离子种类产生的电流或电势的设备,所述设备包括:

(a) 电解离子转移装置,包括

(1) 具有入口和出口的样品流动通过通道,

(2) 第一带电障碍物,其沿着所述样品流动通过通道与该样品流动通过通道流体接触地布置,所述第一带电障碍物能够使得一个正或负电荷的离子通过并能够阻挡大体积的液体流,

(3) 第一腔室,其布置在所述第一带电障碍物的与所述样品流动通过通道相对的侧面上,以及

(4) 分别与所述第一腔室和所述样品流动通过通道电连通的第一和第二电极;以及

(b) 与所述第一和第二电极电连通的电信号检测器;

(c) 具有入口和出口的色谱柱,所述色谱柱出口与所述电解离子转移装置样品流动通过通道流体连通;

(d) 电解抑制器,该电解抑制器具有抑制器样品通道,该抑制器样品通道具有入口和出口,所述抑制器样品通道通过抑制器带电障碍物与再生剂通道隔开,所述抑制器带电障碍物能够通过一个正或负电荷的离子,并能够阻挡大体积液体流,所述抑制器样品通道入口与所述色谱柱出口流体连通,所述抑制器样品通道出口与所述样品流动通过通道流体连通。

2. 如权利要求1所述的设备,其中,所述第一带电障碍物包括具有可交换离子的离子交换珠。

3. 如权利要求1所述的设备,其中,所述第一带电障碍物包括具有可交换离子的离子交换膜。

4. 如权利要求2所述的设备,其中,所述电信号检测器包括电流表。

5. 如权利要求4所述的设备,进一步包括:

(5) 第二带电障碍物,该第二带电障碍物沿着所述样品流动通过通道,与该样品流动通过通道流体连通,与所述第一带电障碍物隔开,并能够使得一个正或负电荷的离子通过,以及

(6) 第二腔室,该第二腔室布置在所述第二带电障碍物的与所述样品流动通过通道相对的侧面上。

6. 如权利要求5所述的设备,其中,所述第一带电障碍物的所述可交换离子与所述第二带电障碍物的可交换离子是相反电荷的。

7. 如权利要求5所述的设备,其中,所述第一带电障碍物的可交换离子与所述第二带电障碍物的可交换离子是相同电荷的。

8. 如权利要求1所述的设备,其中,所述第一腔室包括具有入口和出口的离子接收流动通道,所述设备进一步包括:

(d) 布置在所述样品流动通过通道出口和所述离子接收流动通道入口之间的再循环导管。

9. 一种用于检测由包含离子的样品溶液中的所述离子产生的电流或电势的方法,所述方法包括:

(a) 提供电解离子转移装置,该装置包括样品流动通过通道;能够使得一个正或负电荷的离子通过并能够阻挡大体积液体流的第一带电障碍物,该第一带电障碍物沿着所述样品流动通过通道与该样品流动通过通道流体接触地布置;以及布置在所述第一带电障碍物的与所述样品流动通过通道相对的侧面上的第一离子接收腔室,

(b) 使得包括样品离子种类的水成样品流流动通过所述样品流动通过通道以作为样品流动通过通道流出物排出,

(c) 使得电流在与所述样品流动通过通道中的所述水成样品流以及所述第一离子接收腔室中的水成液分别电连通的第一和第二电极之间通过,

(d) 将至少一部分样品流离子在所述电流影响下运输跨过所述第一带电障碍物进入所述第一离子接收腔室中的所述水成液中,以及

(e) 检测所述第一和第二电极之间的电流产生的电信号;

(f) 色谱法地分离在一个正或负的电荷的洗脱流中的样品离子种类以产生色谱法洗脱液,以及

(g) 使得所述色谱法洗脱液流动通过所述样品流动通过通道;

(h) 在步骤(f)和(g)之间,将色谱法洗脱液流动通过抑制器以抑制所述色谱法洗脱液以作为抑制器流出物排出,以及使得所述抑制器流出物流动通过所述电解离子转移装置样品流动通过通道。

10. 如权利要求9所述的方法,其中,所述电解离子转移装置进一步包括具有可交换离子的第二带电障碍物,该第二带电障碍物能够使得一个正或负电荷的离子通过,并沿着所述样品流动通过通道与该样品流动通过通道流体接触地布置,所述方法进一步包括:

(f) 将所述水成样品流中的离子运输跨过所述第二带电障碍物进入第二离子接收腔室中的水成液中。

11. 如权利要求9所述的方法,其中,所述第一带电障碍物包括具有可交换离子的离子交换珠。

12. 如权利要求9所述的方法,其中,所述第一带电障碍物包括具有可交换离子的离子交换膜。

13. 如权利要求9所述的方法,其中,第一离子接收腔室包括入口和出口,所述方法进一步包括再循环所述样品流动通过通道流出物到所述第一离子接收腔室入口。

离子检测器和系统

技术领域

[0001] 本发明涉及用于检测由液体样品溶液中的离子种类产生的电流或电势的设备。

背景技术

[0002] 传导率检测是整体性质检测,总的电导取决于离子的属性,即离子上的电荷以及在样品中的流动性和浓度。溶液的电导率是存在的不同离子的浓度-流动性乘积(product)的总和。众所周知,相同浓度的特定的不同化合物例如 NaCl 和 HCl 具有非常不同的电导率。但是,传导率响应所有的离子溶质,但不能提供总电荷的测量。

[0003] 电量分析是用于通过将被分析物从一种氧化态完全转化为另一种而确定样品溶液中的被分析物的未知浓度的一种分析法。电量分析是一种绝对测量方法,不需要校准。但是,电量分析并不适用于多种多样的离子种类被分析物,例如,Na⁺ 或 SO₄²⁻,它们的氧化还原电势超过发生溶剂分解的值,或者,例如,对于稀释的 Cl⁻,氧化还原法不是电流有效的。没有一种已知技术提供对样品溶液中存在的所有电荷的测量。

[0004] 在离子色谱法中,校准通过在分析标准样品的许多稀释物之后运行响应相较于浓度的绘图而典型地执行。为了分析样品中感兴趣的多种组分,多种组分的每一种必须被校准。多种标准的准备和校准会是繁琐的。发展出一种用于离子色谱法的更简单的检测方法将是有用的。

[0005] 在离子色谱法中,特定检测方案基于被分析物的属性而被选取。例如,硝酸盐、溴化物或碘化物的分析可以通过紫外线检测(UV)进行,因为这些被分析物吸收 UV。但是,其它的一般离子,例如氟化物、硫酸盐、磷酸盐并不吸收 UV,因此将不会响应直接的 UV 检测。在离子色谱法分析中将感兴趣的峰,如有可能的话,转化为不同的种类以有利于选取的检测方法例如 UV 检测的检测将是有用的。类似地,在单一离子监测(SIM)模式中的质谱分析(MS)中,MS 参数被优化以有利于观测比质量。这种模式提供用于特定离子或碎片的最高灵敏度。将感兴趣的峰转换为可以由在 SIM 模式的 MS 检测到的形式会是有用的。

发明内容

[0006] 在一个实施例中,提供一种设备,用于检测在包含离子的样品溶液中的该离子种类产生的电流或电势,该设备包括:(a) 电解离子转移装置,其包括(1)具有入口和出口样品流动通过通道,(2)沿着样品流动通过通道与其流体接触地布置的第一带电障碍物,该第一带电障碍物能够通过一个正或负电荷的离子,并能够阻挡大体积(bulk)的液体流,(3)布置在第一带电障碍物的与样品流动通过通道相对的侧面上的第一腔室,和(4)分别与第一腔室和样品流动通过通道电连通的第一和第二电极;以及(b)与第一和第二电极电连通的电信号检测器。

[0007] 在另一实施例中,提供一种设备,用于检测在包含离子的样品溶液中的该离子种类产生的电流或电势,该设备包括:(a) 电解离子转移装置,其包括(1)样品流动通过通道,(2)沿着样品流动通过通道与其流体接触地布置的第一带电障碍物,该第一带电障碍物能

够通过一个正或负电荷的离子,并能够阻挡大体积的液体流,(3)布置在第一带电障碍物的与样品流动通过通道相对的侧面上的第一腔室,和(4)分别与第一腔室和所述样品流动通过通道电连通的第一和第二电极;以及(b)电解的电解质产生器,包括(1)第一电解质源库,(2)第一电解质产生腔室,(3)第一电解质带电障碍物,其能够通过一个正或负电荷的离子而阻挡大体积的液体流,并布置在第一电解质源库和第一电解质产生腔室之间,以及(4)分别与第一和第二电极以及分别与第一电极源库和电解质产生腔室电连通的第三和第四电极,以及(c)用于在与其流体连通的电解质产生腔室中产生的电解质的检测器。

[0008] 在另一个实施例中,提供一种用于检测由在样品洗脱液中的离子产生的电流或电势的设备,该设备包括(a)在具有入口和出口的壳体中的流动通过离子交换介质,(b)布置为使得电连通过离子交换介质的第一和第二电极,以及(c)与第一和第二电极电连通的电信号检测器。

[0009] 在另一个实施例中,提供一种用于检测包含离子的样品溶液中的该离子产生的电流或电势的方法,所述方法包括:(a)提供电解离子转移装置,该装置包括样品流动通过通道、能够使得一个正或负电荷的离子通过并阻挡大体积液体流的沿着样品通道与其流体接触地布置的第一带电障碍物以及布置在第一障碍物的与样品障碍物相对的侧面上的第一离子接收腔室;(b)使得包括样品离子种类的水成样品流流动通过样品通道以作为样品通道流出物排出;(c)使得电流在分别与样品通道中的样品流和离子接收腔室中的含水液体电连通的第一和第二电极之间通过;(d)使得至少一部分样品流离子在电流的影响下传输跨过第一带电障碍物进入到第一离子接收腔室中的水成溶液中;以及(e)检测由第一和第二电极之间流动的电流产生的电信号。

[0010] 在另一个实施例中,提供一种用于检测包含离子的样品溶液中的该离子产生的电流或电势的方法,所述方法包括:(a)提供电解离子转移装置,该装置包括样品流动通过通道、能够使得一个正或负电荷的离子通过并阻挡大体积液体流的沿着样品通道与其流体接触地布置的第一带电障碍物以及布置在第一障碍物的与样品障碍物相对的侧面上的第一离子接收腔室;(b)使得包括离子的水成样品流流动通过所述样品流动通过通道;(c)使得电流在分别与样品通道中的样品流和离子接收腔室中的含水液体电连通的第一和第二电极之间通过;(d)使得至少一部分样品流离子在电流的影响下传输跨过第一带电障碍物进入到第一离子接收腔室中的水成溶液中;以及(e)提供电解的电解质产生器,该产生器包括通过第二带电障碍物与电解质产生腔室隔开的第一电解质源库,该第二带电障碍物具有可交换的离子,能够使得一个正或负的电荷的离子通过;(f)使得水成溶液流动通过电解质产生腔室;(g)使得在第一和第二电极之间流动的电流分别通过到第三电极和第四电极,所述第三和第四电极分别与第一电解质源库和第一电解质产生腔室中的溶液电连通,以使得一个正或负电荷的离子通过第二带电障碍物以在第一电解质产生腔室中产生电解的水成溶液;以及(h)检测产生的电解质溶液。

[0011] 在另一个实施例中,提供一种用于检测由样品溶液中的样品离子种类产生的电流或电势的方法,包括:(a)使得包括样品离子种类的样品溶液流动通过离子交换介质;(b)使得电连通过第一和第二电极之间的离子交换介质;和(c)检测由第一和第二电极之间流动的电流产生的电信号。在另一实施例中,提供一种用于检测在包含被分析物的样品溶液中的该被分析物的设备。该设备包括:(a)用于包含被分析物的液体样品的检测器样品流

动通道 ;(b) 信号检测器,其可操作地与检测器样品流动通道相关联用于检测在液体样品中的被分析物,所述信号检测器响应被分析物的浓度产生电信号 ;(c) 电解的电解质产生器,该产生器包括 (1) 第一电解质源库 ;(2) 第一电解质产生腔室 ;(3) 第一电解质带电障碍物,其能够使得一个正或负电荷的离子通过并能阻挡大体积的液体流,该障碍物布置在第一电解质源库和第一电解质产生腔室之间 ;以及 (4) 在电路中与检测器产生的电信号电连通以及分别与第一电极源库和电解质产生腔室电连通的第一和第二电极 ;以及 (d) 电解质检测器,其用于在与其流体连通的电解质产生腔室中产生的电解质。

[0012] 在另一个实施例中,提供一种用于检测包含离子的样品溶液中的该离子的方法。所述方法包括 : (a) 使得包括被分析物的水成样品流流动通过检测器样品流动通道 ;(b) 检测样品流动通道中的被分析物浓度并响应被检出的分析物的浓度产生电信号 ;(c) 提供电解的电解质产生器,该产生器包括通过第二带电障碍物与电解质产生腔室隔开的第一电解质源库,所述第二带电障碍物具有可交换离子,能够通过一个正或负的电荷的离子 ;(d) 使得水成溶液流动通过电解质产生腔室 ;(e) 使得产生的电信号流动跨过相反极性的第一和第二电极,所述第一和第二电极分别与第一电解质源库和第一电解质产生腔室中的溶液电连通,以使得一个正或负电荷的离子通过第二带电障碍物以在第一电解质产生腔室中产生电解质水成溶液 ;以及 (f) 检测产生的电解质溶液。

[0013] 在另一个实施例中,提供一种设备,用于检测在包含离子的样品溶液中的该离子种类产生的电流或电势。该设备包括 : (a) 电解离子转移装置,其包括 (1) 具有入口和出口的样品流动通过通道, (2) 沿着样品流动通过通道与其流体接触地布置的第一带电障碍物,该第一带电障碍物能够通过一个正或负电荷的离子,并能够阻挡大体积的液体流, (3) 布置在第一带电障碍物的与样品流动通过通道相对的侧面上的第一腔室,和 (4) 分别与第一腔室和所述样品流动通过通道电连通的第一和第二电极 ;以及 (b) 具有入口和出口并具有分别与第一和第二电极电连通的第三和第四电极的电解的电解质产生器 ;以及 (c) 与电解质产生器出口流体连通的检测器。

[0014] 在另一个实施例中,提供一种设备,用于检测在包含离子的样品溶液中的该离子种类产生的电流或电势。该设备包括 : (a) 电解离子转移装置,其包括 (1) 样品流动通过通道, (2) 沿着样品流动通过通道与其流体接触地布置的第一带电障碍物,该第一带电障碍物能够通过一个正或负电荷的离子,并能够阻挡大体积的液体流, (3) 布置在第一带电障碍物的与样品流动通过通道相对的侧面上的第一腔室,和 (4) 分别与第一腔室和所述样品流动通过通道电连通的第一和第二电极 ;以及 (b) 电解的电解质产生器,其包括 (1) 具有入口和出口的流动通过离子交换介质 ;(2) 分别与第一和第二电极电连通以及与离子交换介质连通的第三和第四电极 ;以及 (c) 与离子交换介质出口流体连通的检测器。

[0015] 在另一个实施例中,提供一种用于检测包含被分析物的样品溶液中的所述被分析物的设备,该设备包括 : (a) 用于包含被分析物的液体样品的检测器样品流动通道 ;(b) 与检测器样品流动通道可操作地相关联用于检测在其中的液体样品中的被分析物的信号检测器,所述信号检测器响应被分析物的浓度产生电信号 ;(c) 电解的电解质产生器,其包括具有入口和出口的流动通过离子交换介质,以及与离子交换介质相邻布置的间隔开的第一和第二电极以使得电势通过介质,所述第一和第二电极与检测器产生的电信号电连通 ;以及 (d) 与离子交换介质出口流体连通的电解质检测器。

[0016] 在另一个实施例中,提供一种用于检测包含离子的样品溶液中的该离子的方法,所述方法包括:(a)使得包括被分析物的水成样品流流动通过检测器样品流动通道;(b)检测样品流动通道中的被分析物的浓度并响应检出的被分析物的浓度产生电信号;(c)提供具有与电信号电连通的第一和第二电极的电解的电解质产生器;(d)使得产生的电信号通过第一和第二电极以产生电解质水成溶液;以及(e)检测洗脱液产生器中产生的电解质溶液。

附图说明

[0017] 图 1-9 是根据本发明的装置和系统的示意图。

[0018] 图 10-17 示出根据本发明的实验结果。

具体实施方式

[0019] 本发明适用于在各种分析技术中检测由样品溶液中的离子种类产生的电流或电势。

[0020] 图 1 示出利用电解离子转移装置的离子检测器 62。水成流 10 被导向到样品注射器(sample injection)12,电解质样品注射到该样品注射器中。从那里,水成样品流在导管 14 中流到电解离子转移装置 16,该电解离子转移装置 16 包括液体样品流动通过通道 18,例如管状形状的,具有入口 18a 和出口 18b。离子交换珠(ion exchange bead)20 和 22 形式的带电障碍物布置在流动通过通道 18 的相对的两侧上。如所示的,珠 20 是阳离子交换珠,珠 22 是阴离子交换珠。这样的珠能够通过一个正或负电荷的离子,并阻挡大体积的液体流。珠 20 和 22 可包括相同电荷或者相反电荷的可交换离子。由非传导材料例如塑料例如 PEEK 形成的导管 24 和 26 分别限定液体库 24a 和 26b。如所示的,珠 20 和 22 与库 24a 和 26b 以及与样品流通道 18 流体连通。装置 16 的结构以及珠定位在导管 24 和 26 的凹陷中用以形成密封描述在于 2007 年 11 月 15 日提交的美国专利申请 11/940,892(简称“'892 申请”)中,该专利申请在此被引用作为参考。例如,密封件可以通过将珠以干的形式插入,然后将它们润湿以将它们膨胀形成凹陷中的紧密封。

[0021] 如所示的,有或者没有电解质的水成流流动通过布置在腔室 24a 和 26b 中的导管 28a 和 28b 的内部以将水成溶液导向到接近于珠的腔室(未示出)的出口。导管用作相反的带电电极,因此是由导电金属例如铂形成的。应当注意到,电极可以是代替导管构型的传导金属线。水成流通过未示出的端口流出腔室。导管 28a 和 28b 用作相反极性的电极并连接到在 30 处的直流电源。同样如所示的,电信号(例如电流或电压)检测器 32,示出为电流表的形式,处于具有从管状电极 28a 的引线 28c 和从管状电极 28b 的引线 28d 的电路中。与'892 申请的图 1 相反,本发明包括与电极 28a 和 28b 串联地电连通的电信号检测器 32。电流表对恒定电压系统是有用的。或者,对于恒定电流系统,可以采用电压表。信号检测器 32 检测在流动通过通道 18 跨过珠 20 和 22 进入到腔室 24a 和 26a 中的水成液体中的水成样品流中的离子的传输引起的电信号变化。

[0022] 检测器 62 示出为利用从样品流动通过通道分离两个腔室的两个珠。但是,如果希望,可以采用珠形式的单一障碍物以及在珠的相对侧面上的仅单一的腔室。在该情形中,一个电极与样品流动通道电连通,而另一个与珠相对侧面上的腔室电连通。

[0023] 对于其中珠是带相反电荷的系统,当在阳离子交换珠(22)后的电极(28a)关于在阴离子交换珠(20)后的电极(28b)是正的并关于相反电极极性的电极反向偏压时,检测器62称作正向偏压的。在正向偏压的情形下,在每个腔室中具有适当电解质的装置将产生电解质,例如酸、碱或盐。例如,对于流过阳离子交换珠20后的1M氢氧化钠,当在正向偏压模式中操作时该装置将在样品流动通道中产生氢氧化钠。当给电时,装置16在阳极28a产生水合氢离子,在腔室24a中的钠离子将传输跨过阳离子交换珠20。类似地,氢氧离子将在阴极28b产生,并将传输跨过阴离子交换珠22进入样品流动通道18中的样品溶液中以形成氢氧化钠。氢氧化钠的浓度可以由施加在装置上的电流进行计算。

[0024] 在反向偏压模式下,装置16将表现为电荷检测器。例如,在将氯化钠样品注入水成流14中并将其流动通过样品流动通道18以后,钠离子将向着阴极28b驱动跨过阳离子交换珠20,而氯离子将向着阳极28a驱动跨过阴离子交换珠。借助于施加的足够停留时间和大小的电场,电解质完全从样品移除,产生的生成的集成电流脉冲直接反映注入的总电荷。这样,装置表现为电荷检测器,而不管(a)包括的离子的电流动性,以及(b)不同于电量计,不管它们能够在水成流中被氧化还是还原。

[0025] 带电离子到电极腔室的传输是由流体动力质量运输和电场下的电荷运输二者控制。如果在装置中的停留时间足够长(流速足够慢)并且电场足够高,则库仑峰值区域与注入到系统中的电荷总量严格地法拉第相关。在给定的流速,峰值区域随着电场(施加的电压)增大而增大,并且直到所有电荷都被传输时达到平稳值。应当理解,抵达该平稳段所必需的电场取决于停留时间,平稳段随着停止时间增大而在更小的施加电压下获得。优选的电压范围是1.5-100伏,更优选2-20伏,最优选3-15伏。

[0026] 在另一个实施例中,不是使用如图1所示的离子交换珠来形成使得一个正或负电荷的离子通过但阻挡液体流的带电障碍物,而可以使用离子交换膜。这种类型的电解珠可以是如US专利5,352,360的抑制器中所示的,或者可以是美国专利6,225,129或5,045,204的酸或碱发生设备,这些专利在此被引用作为参考。这样的装置可以包括将样品流动通道从在其相对侧面上的液体库分离的单一离子交换膜,或者对应图1的两个珠的方法的两个离子交换膜。但是,在这样的装置中公开的系统并不包括电信号检测器。

[0027] 如图1所示,电极28a和28b是导管形式的,该导管用作用于将流体溶液流入到在24a和26a的腔室中的导管。或者,电极可以是传统的电极,溶液可以通过一些其它的入口传输到腔室中。如所示的,在腔室中的溶液被供应作为流动溶液。在一些情形中,这样的溶液可以是基本上不流动的溶液的大的库。在该情形下,可以设置用于电解气体通风的通风孔。

[0028] 现将关于抑制离子色谱法的系统描述本发明。参照图2,本发明的实施例被示出,其中电解离子转移装置在抑制离子色谱法系统中布置在色谱柱和电解抑制器的下游。泵48将洗脱液或没有电解质的水成液体流(总的称作“水成流”,除非另有说明)泵送通过样品注射阀50。包括样品的水成流,也称作“样品流”,流动通过导管52进入色谱柱54的入口中。系统的这个部分可以是任何传统的色谱法系统,具有传统的任选的辅助保护柱、浓缩器柱等。色谱柱典型地包括离子交换树脂或其它的离子交换介质例如离子交换单块的填充床,具有流动通过通道,如美国专利7,074,331中所述的。从柱54的出口洗脱的水成流通过导管56导向到例如美国专利5,352,360中所示类型的电解抑制器58的样品流动通道58a

中。样品流动通道 58a 通过离子交换膜形式的离子交换障碍物 58c 从再生剂流动通道 58b 分开。其它已知的抑制器通过适当的管道 (plumbing) 变化也可以用于抑制离子色谱法系统中的抑制器。

[0029] 如图 2 所示, 检测器 62 可以是美国专利 6, 225, 129、4, 999, 098、6, 328, 885 或 5, 045, 204 中所示类型的, 包括将离子接收流动通道 62c 分开的仅单个离子交换膜 62a。恒定电流电源 76 供应恒定电流到电极, 该电极没有示出, 分别通过引线 74 与通道 62b 和腔室 62c 电连通。检测器 62 如图 1 所示得进行操作, 除了用离子交换膜置换柱之外。这样, 电路包括电信号检测器 32, 例如与两个电极和电源电连通的电流表。

[0030] 再次参照图 2, 从检测器 62 的样品流动通道 60 出来的流出物溶液可以由导管 64 导路到任意的检测器单元 66, 优选地为本领域已知类型的检测器电导率单元 66。在这个实施例中, 恒定电流电源 76 通过引线 74 连接到检测器 62, 并且对施加的电流的响应被作为电压进行监测。电压的任何变化与被分析物相关, 并检测作为峰。

[0031] 在一个实施例中, 检测器 62 是 100% 电流有效的装置, 因为它仅吸取通过在样品流动通道中的电解质传输跨过该通道的电流。100% 的电流效率装置描述在 US6, 328, 886、US6, 077, 434 和 6, 808, 608 中。在一个实施例中, 样品流动通道是中性筛, 从而使得电流能够通过所述通道中的电解质传送。例如, Dionex 公司的可商购的 ASRS 300, 该现有技术的抑制器装置在当通过与中性筛配合的洗脱通道进行建立时, 如在 US6, 328, 886 中公开的装置变为 100% 电流有效率的, 因为该装置仅吸取抑制给定洗脱强度所需的电流。该装置优选地在恒定电压模式操作。这样的操作将适合用作本发明的检测器 62。装置 62 的电流效率优选地为 40-100%, 更优选 60-100%, 最优选 80-100%。

[0032] 如果电源 72 在恒定电压模式操作, 可变电流产生, 其与在样品流动通道 62b 中流动的样品流的特定离子种类相关。

[0033] 如所示的, 来自任意的检测器单元 66 的单元洗脱液作为再循环流经由导管 68 向后导引到抑制器 58 以供应水用于抑制器 58 的再生剂流动通道 58b。从通道 58b 的抑制器废物经由导管 70 导引以供应检测器 62 的腔室 62c 中的电解反应所需的水。废物可以被转移到废物通过线路 78, 或者被导引到其它装置用于供应电解反应所需的水, 或者作为用于移除跨过现有技术的装置中的透气大体积液体障碍物的气体的沉穴。单元流出物的导引还可以首先被导引到检测器模块 62 中的腔室 62c, 然后将其导引到抑制器 58 的再生剂通道 58b。

[0034] 再次参照图 2, 在操作中, 包含洗脱液 (电解质) 的水成流从源容器 (未示出) 通过泵 48 泵送并导引通过注射阀 50, 其中液体样品溶液被注射用于离子色谱法 (IC) 系统中的分析。从阀 50 洗脱的水成样品流被导引到色谱柱, 其中样品离子种类被分离并被导引到抑制器 58 用于抑制洗脱液以及将样品平衡离子转化为酸或碱的形式。抑制器洗脱液流动到与连同电源 76 操作的电解检测装置 62。在此, 检测器 62 在恒定电压模式以大致 100% 电流效率进行操作, 因为由该装置吸取的任何电流可以容易地与通过样品流动通道的离子内容物相关联。当被分析物峰被传输跨过样品流动通道或者电荷障碍物 62a 时, 在电流 (由图 1 的检测器 32 检测, 但是在图 2 中没有示出) 方面有变化。对于 100% 电流效率的装置电流与感兴趣的被分析物的浓度直接相关。如所示的, 水成流也可以被导引到任意的检测器单元 66。

[0035] 如对于图 2 所述的, 电流的变化被监测。在另一实施例中, 电压的变化被检测。在另一实施例中, 该装置可以在恒定电流操作。在一个实施例中, 该装置可以没有施加电流地操作, 在这种情形中, 跨过装置的电压被监测。由在样品流动通道中的电解质充注引起的电压的变化导致电解质的检测。

[0036] 对于阴离子分析, 抑制器装置 58 具有离子交换膜障碍物 58c, 其为阳离子的。检测器 62 可以具有相同的阳离子交换功能的障碍物 62a。在这样的情形下, 检测器 62 将不会留持被分析物离子, 因为它类似于构型中的抑制器。电解质的跃迁或者通过样品流动通道的被分析物峰导致如当在恒定电压模式操作时电流的变化或者在恒定电压模式的电压变化所测量的检测器 62 的电属性的变化。

[0037] 在另一实施例中, 对于阴离子分析, 例如阳离子交换功能的检测器障碍物 62a 可以具有与 (阳离子交换功能的) 抑制器障碍物 58c 的电荷相反的功能电荷 (阴离子交换功能)。在该实施例中, 在流动通道 62b 中的被分析物阴离子将由障碍物 62a 留持并将被驱动出跨过所述障碍物进入腔室 62c 中。在该实施例中, 由存在于样品流动通道中的电解质引起的电流的变化 (当在恒定电压操作时, 或者当在恒定电流操作时的电压变化) 将用作检测器信号。因为被分析物在该实施例中被移除, 如果使用的话, 任选的检测器 66 优选地布置在导管 60 中, 在抑制器 58 的下游并且检测器装置 62 的上游。

[0038] 在如图 3 所示的另一实施例中, 本发明的检测器用作组合的检测器和抑制器。与图 2 中相同的部分将用相同的标号表示。图 2 和 3 的实施例之间的主要差异在于, 在图 3 中没有单独的抑制器 58。如在图 1 的装置中, 当装置在恒定电流情形下操作时由信号检测器 32 检测到的电信号例如电压的变化使得能够检测样品被分析物。可选的检测器 66 可以是检测器 62 的下游, 因为被分析物峰不会由检测器留持。在该实施例中, 除了通过信号检测器 32 检测之外, 检测器装置 62 类似于现有技术的抑制器地进行操作, 例如如在美国专利 5, 352, 360 中提出的, 或者如所卖的 ASRS300。该装置可以在恒定电流模式操作, 并且电压通过利用信号检测器 32 (未示出) 而被监测。与图 2 相比, 因为没有额外的检测器, 带分散被最小化从而导致用于早期的洗脱峰的更高的效率。这对于一些应用是非常有优势的, 因为峰分辨率由于较低分散体积而将被提高。

[0039] 在 US6, 808, 608 中公开的 100% 电流效率的净水器也将用于该实施例。在该情形中, 洗脱液和被分析物离子将根据本发明进行移除。如果上面的装置以恒定电流模式进行操作, 通过被分析物峰的跃迁的电压变化可以用作用于检测感兴趣的离子的信号。电压的变化可以与感兴趣的种类的浓度相关。在替代实施例中, 100% 电流效率净水器可以用于监测流动水流中的水质。装置电流是当在恒定电压操作时水流的离子含量的表征。

[0040] 图 4 类似于图 3, 除了分离器 (色谱柱) 是如美国专利 6, 793, 327 特别是其第 11-18 栏所示的电洗脱色谱柱之外, 该专利在此被引用作为参考。在此, 色谱柱 54 包括离子交换介质, 例如离子交换介质 54a 的填充床, 以及在床的入口和出口附近连接到未示出的电源的流动通过电极 80 和 82, 所述电源使得电流在电极之间通过介质而通过。由泵 48 泵送的水成流可以是包含电解质的洗脱液或水成流, 如'327 专利中所讨论的。电解气体将在线路中产生。这样, 优选包括气体移除装置例如在美国专利 7, 329, 346 中描述的催化剂柱, 或者在导管 56 中的透气膜装置, 如在现有技术中已知的。电解质气体的移除降低检测器 62 中的电信号的噪声特性。管道细节类似于图 1 中的那些。当检测器装置 62 在恒定电

流模式中操作时,响应被分析物峰的电压的变化将与被分析物的浓度相关。

[0041] 图 5 示出根据本发明的另一形式的检测器。两个离子交换膜 112 和 114 限定分别与通道中的垫圈筛 116a、118a 和 120a 配合的抑制器中的三个流体流动通过通道 116、118 和 120。两个电极 110 分别侧面与筛 116a 和 120a 相接。在操作中,包含样品被分析物的水流 122 被导引通过通道 118,从通道 118 的洗脱液在出口 124 被导引出装置。通道 116 和 120 被馈送再循环水流 124,分别以 126 和 128 表示,或者外部水成流,并被导引以在线路 130 和 132 退出装置。当在膜 112 和 114 是阳离子交换膜时被分析物峰没有被留持例如用于阴离子分析时,检测器优选地在抑制 IC 系统中的抑制器之后使用,用于类似于美国专利 5,352,360 中所描述的阴离子分析。对于阴离子分析,在这个实施例中的膜都是阳离子交换膜并且不留持被分析物阴离子。筛 116 和 120 优选地为相同的离子交换膜,而筛 118 为中性的,从而导致大致 100%效率的实施例。通过监测装置在恒定施加电压下操作时的电流,各种种类的电流检测可以通过利用电流表例如图 1 的线路中的检测器 32 完成。当装置被用于阳离子分析时,被分析物阳离子被留持并在再生剂通道 116 和 120 中被移除。

[0042] 图 5 的装置可以构造为类似于净水器装置。在此,膜 112 和 114 是带相反电荷的(阴离子交换和阳离子交换膜,或反之亦然)。这是盐分离构型并且将允许移除被分析物离子和平衡离子。筛 116a 优选地为阴离子交换筛,筛 120a 优选地为阳离子交换筛。中心通道是中性的并可以包括中性筛 118a 并允许装置为 100%电流有效的。当该装置在抑制 IC 系统中的抑制器之后使用时,所述装置在当样品流动通道的相对侧上的电极是阳极时经由阴离子交换膜移除阴离子,并且在当在样品流动通道的相对侧上的电极为阴极时经由阳离子交换筛移除阳离子。这样的离子移除导致与样品离子种类浓度成比例的电流,用于通过在图 1 的线路中的信号检测器的检测。

[0043] 例如如图 5 所示的净水器或者其它的传统基于电解膜的净水器能够独立于色谱系统地用作图 1 的检测器装置 62。在一个优选实施例中,来自在恒定电压模式中操作的 100%净水器单元的电流与水流的离子含量直接相关。这提供有用的工具来度量水的纯度。如果需要的话,其它的处理步骤可以基于从本发明的装置的信号反馈而被触发。在此,图 5 的装置用作图 1 的线路中的离子转移装置 62,其中由电流表 62 检测的电流与待提纯的水流的离子含量相关。

[0044] 本发明的上面的离子检测器装置和系统已经参照这样的离子检测器进行描述,该离子检测器包括由离子交换障碍物从离子接收腔室分隔的样品通道,该离子接收腔室包括库,水成溶液保持在该库中,所述水成溶液优选地以流动流供应。样品离子种类被传输跨过离子交换障碍物。在另一个实施例中,如图 6 所示,离子检测器是电解装置形式的,该电解装置包括壳体或柱,没有离子交换障碍物,被填满离子交换介质,例如离子交换树脂或离子交换单体,所述电解装置还包括用于在介质两侧施加电流的电解质。样品溶液流动通过介质。这样的系统用于代替包括离子交换障碍物实施例的离子转移装置。这个装置可以被构造如美国专利 6093327 中所示的那样,除了在电路中存在信号检测器,具有电极和电源,如所示。柱 38 在床 38a 中填充有离子交换树脂,与流动通过入口电极 34 和流动通过出口电极 36 配合,基本上与离子交换树脂床 38a 紧密接触。在操作中,水成样品流 40 流过电极 34 进入树脂床 38a,并且作为排出流通过电极 36 流出。未示出的电源,例如,如图 3 所示的恒流源 76 连接到电极 34 和 36。类似的,例如电流表形式的信号检测器 32 处于包括电源和两

个电极的电路中,如图 1 所示。这个装置可以用于替代离子转印检测器,在布局(plumbing)上具有适当的差别。从而,在图 2 的抑制的 IC 系统中,在抑制器之后可以设置它,或者可以用作组合抑制器/检测器,如图 3 所示。

[0045] 在图 6 的一个构型中,离子装置不留持被分析物离子并且被分析物峰导致的电性能的跃迁(transition)被记录并用作例如图 1 的电流表 32 中的检测信号。该装置将在恒定电流下进行操作,装置电压(装置电阻的测量)被监测作为图 1 的检测器 32 的检测信号。在此,该装置被再生,因为它的能力被洗脱液平衡离子耗尽。例如,当检测阴离子时,可以是阳离子交换树脂床。该装置不留持阴离子被分析物离子,例如氯化物,但是将留持洗脱液平衡离子例如钠。在此,所述装置能被用作抑制器,其可以如现有技术中已知地再生。在另一实施例中,装置留持被分析物离子但不留持洗脱液离子,电阻的变化通过信号监测。例如,当分析阴离子时,该装置可以填充阴离子交换树脂,该阴离子交换树脂将留持被分析物离子。

[0046] 应该注意到,上面的图 6 的装置也可作为本发明的电解的电解质产生器进行操作。在这样的构型中,离子交换介质具有为期望的电解质形式的可交换的离子。

[0047] 图 7 是利用如图 4 所示的电洗脱色谱柱的图 5 的无离子交换障碍物方法的实施例,但是其中色谱柱用作分离和检测的双重目的。与图 4 相同的部分用相同的标号表示。电极 80 和 82 通过电源 76 利用电压引线 74 给电。如在图 1 的电设备中的,未示出的电信号检测器 32 是连接电极 80 和 82 和电源 76 的电路。

[0048] 在注射器 50 中的样品注射前,柱 54 中的离子交换介质具有相对低的电阻。在样品注射之后,柱电阻由于样品离子在柱上的保持而增大。当进行电洗脱时以及当被分析物峰洗脱掉柱时,装置电阻减小。当通过未示出的电流表检测时,在如图 1 所示的电极的线路中,电阻相对于时间的曲线允许确定被分析物离子的浓度。

[0049] 图 8 的实施例类似于图 3 的系统,在于它包括组合的抑制器/检测器。但是,它使用图的方法用于具有三个出口的没有带电障碍物的抑制器装置。总的流动系统和抑制器装置的结构可以是如美国专利 6,468,804 中所示的,该专利在此被引用作为参考。具体地,离子检测器类似于'804 专利的图 5 的离子检测器,除了流入的流被分成多个出口流 42、44 和 46 之外。流 44 和 46 流动通过电极 34 和 36 作为分离的流。在'804 专利的图 5 中,检测被分析物的峰是要么通过到检测器单元的分流 42 测量的,要么通过装置中的分离的一对电极的测量而测量的。相反,在这里的图 8 的装置中,对单独的检测器单元或者单独的电极的需要被消除。信号检测器处于具有电源和两个电极的电路中,如图 1 所示。该实施例能够用作抑制 IC 系统中抑制器下游的检测器装置 62。或者,它可以用作不同形式的组合的抑制器和检测器,如图 3 所示。

[0050] 在图 9 的实施例中,电信号检测器与图 1 的装置的电极 28a 和 28b 并不电连通。相反,离子转移装置与下游的电解的电解质产生器组合使用,其中离子转移装置的电路中产生的电流用于产生电解质,该电解质通过已知的方法进行检测。在电解质产生器的一个实施例中,第二对电极是分别与离子转移装置电极以及与电极源库和电解质产生腔室电连通的。用于在电解质产生腔室中产生的电解质的传统的检测器,例如电导率单元,可以布置为与所述腔室流体连通。

[0051] 具体地,在图 9 的实施例中,该装置包括电解离子转移装置,例如,如图 1 所示的,

或者,如图 2 所示其使用离子交换膜来替代图 1 中的珠,所述离子交换膜耦合到电解的电解质产生器。这样,电解离子转移装置部分包括如图 1 所示的所有元件,除了电流表 32 之外。如所示的,该单一的带电障碍物离子转移装置包括 (a) 样品流动通过通道;(b) 沿着样品流动通过通道与其流体连通地布置的带电障碍物;(c) 布置在带电障碍物的与样品流动通过通道相对的侧面上的腔室;以及 (d) 部分与所述腔室和样品流动通过通道电连通的第一和第二电极。

[0052] 此外,所述系统包括电解的电解质产生器,该产生器具有 (a) 电解质源库;(b) 电解质产生腔室;(c) 例如与离子转移装置障碍物相同类型的带电障碍物,其布置在电解质源库和电解质产生腔室之间;和 (d) 分别与离子转移装置电极、与电解质源库和与电解质产生腔室电连通的一对电极。传统的检测器,例如电导率检测器可以被提供用于监测产生的电解质。电解的电解质组分可以是美国专利 6,225,129 或 5,045,204 的酸或碱发生设备所示的构型之一,除了电流提供给与由电源 30 供电的离子转移装置 62 的电极电连通的电极之外。

[0053] 第二带电障碍物可以沿着样品流动通过通道布置,与布置在第二带电障碍物的与样品流动通过通道相对的侧面上的第二腔室流体连通。在两个带电障碍物被使用的场合,它们可以是相同或相反电荷的,并可以是对于电解离子转移装置所述的任何形式,例如离子交换珠或离子交换膜。

[0054] 包括第二带电障碍物的优点在于,电解气体不再是在产品流中。这样的装置示出在美国专利 5,045,204 中。第二带电障碍物可以具有相同的电荷,并如美国专利 5,045,204 的图 5 中所示的。在阴极腔室中产生的碱(base)克服唐南(Donnan)电势电解质响应电流的施加而产生。这个实施例的优点在于,产生的碱并不包含任何阴离子当第二带电障碍物具有相反的电荷时,然后样品流动通道中的氢氧化物或其它的阴离子被传输跨过阴离子交换障碍物,而样品流动通道中的钠或其它的阳离子被传输跨过阳离子交换障碍物以组合和形成样品流动通道中的电解质。但是,在该方法中,接近阴离子交换障碍物的存在于电极腔室中的其它阴离子也可以被传输跨过所述障碍物。

[0055] 响应第一离子转移装置检测器中的信号产生不同的电解质的优点在于,现在被分析物可以被变换为更适于给定的检测模式的种类。例如,如果产生的种类是甲磺酸(MSA),它可以以其它方式例如传导率检测或通过质谱分析的 SIM 模式进行检测。弱酸例如硼酸盐或矽酸盐难以通过抑制传导率检测进行检测。通过利用本发明,到比方说 MSA 的种类变化将明显改善电导率检测器的检测。

[0056] 具体地,参照图 9,离子转移装置和电解质产生器二者都具有图 1 的离子转移装置 62 的总体结构和操作,除以下情况之外:(1) 电解质产生器中的电极的极性相反;(2) 没有信号检测器 32;和 (c) 电路连接两个装置。相同的部分将用相同的标号表示。

[0057] 如所示的,图 9 的离子转移装置 62 是处于反向偏压模式并连接到正向偏压模式的电解质产生器 63。这样,如所示的,在装置 62 中电极 28a 是阴极,电极 28b 是阳极,珠 20 是阳离子交换珠,柱 22 是阴离子交换珠。在产生器 63 中,电极 28e 是通过引线 28c 连接到阴极电极 28a 的阳极,电极 28f 是连接到电源装置 30 的阴极端的阴极。电源的阳极端通过引线 28d 连接到阳极电极 28b。电源 30 示出在沿着引线 28d 的电路中。盐电解质、 KNO_3 示出为供应到腔室中,电极 28e 和 28f 在电解质产生器 63 中凸入到该腔室。

[0058] 在另一个实施例中,在图 9 中提供给产生器 63 的电极 28e 和 28f 的电信号是通过传统的检测器产生的电信号。传统的色谱法检测器通常响应被分析物产生电流或电压信号。例如,对于传导率检测,电流响应被分析物的存在而产生(峰的跃迁)。该电流典型地被放大并转换为数字形式。此外,电流能够作为模拟输出形式的检测器的输出信号。该输出信号通过用 A/D 转换器将其转换回数字而典型地用于印刷或数据分析。根据本发明,来自检测过程的电信号或者在放大或转换到数字格式的随后的信号被电耦合到电解的例如图 9 中的产生器 63 或现有技术的其它产生器,或者图 9 中的正向偏压模式的离子转移装置 62,以响应电导率检测器中的信号产生电解质。如果需要的话,传递的信号可以在连接到产生器 63 上的引线 28e 和 28f 之前被处理或放大。

[0059] 响应被分析物产生电信号的任何检测器都能使用。一般的检测器包括电导率检测器或光电倍增器。后者是非常敏感的光检测器,其提供与光强度成比例的电流输出。它们用于测量直接或间接发光的任何过程。其它适当的检测器包括电流计检测器和二极管阵列检测器。应该注意到,现有技术的任何检测器都能够适用于本发明的上面的实施例。

[0060] 例如,所述信号可以是模拟信号、来自模数转换器(A/D)的抽样信号、从模拟或数字信号或放大信号的数学计算的信号。检测器信号能够用于驱动电解质产生器,从而响应穿过现有技术的同样检测器的峰产生反应物的脉冲。这样,检测器信号转换为产生的反应物电解酸、碱或盐溶液形式的化学信号。对于某些应用,能够产生不同种类以有利于使用更适合的检测器的检测是有利的。此外,可以通过以相对于感兴趣的被分析物被检测出所用的原检测器装置的流动速率来说低的流动速率来泵送 DI 水流到电解质产生器的样品流动通道中而以产生高得多的浓度的反应物而化学地放大信号。

[0061] 用于检测样品溶液中的被分析物的这种类型的特定设备包括:(a) 用于包含被分析物的液体样品的检测器样品流动通道;(b) 与检测器样品流动通道可操作地相关联用于检测在那里的液体样品中的被分析物的信号检测器,该信号检测器响应被分析物的浓度而产生电信号;(c) 电解的电解质产生器,其包括(1) 第一电解质源库;(2) 第一电解质产生腔室;(3) 第一电解质带电障碍物,其能够使得一个正或负电荷的离子通过而阻挡大体积的液体流,其布置在第一电解质源库和第一电解质产生腔室中;以及(4) 在电路中分别与检测器产生的电信号、与第一电极源库和电解质产生腔室电连通的第一和第二电极;以及(d) 电解质检测器,其用于在与其流体连通的电解质产生腔室中产生的电解质。

[0062] 一种用于利用该方法检测样品溶液中的被分析物的方法,包括步骤:(a) 使得包括被分析物的水成样品流流动通过检测器样品流动通道;(b) 检测样品流动通道中的被分析物浓度并响应被检出的分析物的浓度产生电信号;(c) 提供电解的电解质产生器,该产生器包括通过第二带电障碍物与电解质产生腔室隔开的第一电解质源库,所述第二带电障碍物能够通过一个正或负的电荷的离子;(d) 使得水成溶液流动通过电解质产生腔室;(e) 使得产生的电信号流动跨过相反极性的第一和第二电极,所述第一和第二电极分别与第一电解质源库和第一电解质产生腔室中的溶液电连通,以使得一个正或负电荷的离子通过第二带电障碍物以在第一电解质产生腔室中产生电解质水成溶液;以及(f) 检测产生的电解质溶液。

[0063] 任何形式的电解的电解质产生器都可以替代图 9 的这的离子转移装置电解的电解质产生器或者在此描述的组合的传统的检测器(例如电导率检测器)电解产生器中的电

解质产生器 63。这样,例如,充填流动通过离子交换介质的电解的电解质(洗脱液)产生器,例如离子交换树脂的填充床,如在此被作为参考引用的美国专利 6,316,271 中所公开的,例如在图 2 中,可以用于连接离子转移装置或传统的检测器和在此描述的电解的电解质产生器电极之间的电路。这样的电解离子交换介质装置同样示出在在此的图 6 中。在产生器中产生的电解质流到传统的检测器例如电导率检测器用于检测。

[0064] 下面的非限定性的例子示出本发明。

[0065] 例子 1

[0066] 利用图 1 的装置,当在 CER 珠之后的电极关于 AER 珠之后的电极为正时,所述布置为正向偏压的,并且通过相反的电极极性而反向偏压。

[0067] 图 10 示出这样的装置的二极管性能。轨迹 (a) 示出当 20mM 的 KOH 和 1mM 的 H_2SO_4 分别存在于 AER/CER 珠之后时的 i - V 图;(b) 示出当 CER/AER 电解质两个都是 10mM 的 KNO_3 时的情形。在两种情形中,水流动通过中心通道。如所示的,轨迹 (a) 是在 Y 轴右侧上绘制的较长的线。

[0068] 注意到,在情形 (a) 和 (b) 二者中,所述装置表现为二极管。在 (b) 中,在正向偏压情形下, H^+ 和 K^+ 分别传输通过 CER 珠,而 OH^- 和 NO_3^- 分别传输通过 AER 珠以在中心通道中形成水和产物 KNO_3 。 H^+ 或者可预知的,如果代表电荷选通门的 AER 和 CER 珠被移除,二极管性能完全消失。同样可以注意到,在情形 (b) 中,在中心通道中产生的 KNO_3 的量紧密地依附于基于法拉第等效而预期的 [9]。上面示出产生器,当在正向偏压模式操作时本发明的装置类似于二极管的性能。

[0069] 例子 2

[0070] 图 11 示出反向偏压离子二极管的性能。相同体积 ($1\ \mu\text{L}$) 的不同的电解质样品在以 $4\ \mu\text{L}/\text{min}$ 流动的 DI 水流中注入到中心样品流动通道中。施加的电压是 14V,并且 CER/AER 电解质是 20mM 的 KNO_3 。将注意到,等效量的 NaNO_3 、 KCl 、 HNO_3 、 BaCl_2 或 K_3PO_4 具有相同的信号(示出的各个响应的峰区域为 194 ± 16 微库),与电导率检测器的信号非常不同 [10]。对于等效量的各种盐的相同的响应的优点在于,通用的校准变得可行,并且在校准方面仅需要一种被分析物。这大大降低了在校准过程中的标准的准备和运行时间。

[0071] 例子 3

[0072] 图 12 示出响应相对于流量的优化研究。 0.8mM 的 KCl 的 $1\ \mu\text{L}$ 的样品被注射。对于 $3\ \mu\text{L}/\text{min}$ 流速的流出物电导率被示出。当检测器信号达到平稳时,流出物被去离子。为了清楚,仅示出对于 $3\ \mu\text{L}/\text{min}$ 数据的标准偏差,其它的是可比拟的。在给定流速,峰区域随着电场(施加的电压)增大而增大并且直到所有电荷都被传递后才达到平稳值。应当理解,达到该平稳所必需的电场取决于停留时间,并且如图 12 所示,平稳状态随着停留时间增大而在更小的施加电压处获得。在这里没有示出的是这样的必然情形,即在固定的施加电压下,峰区域随着流速减小而达到恒定的平稳值。

[0073] 例子 4

[0074] 对于弱和强的电解质观测峰值区域对流速的依赖示出在图 13 中。施加的电压为 14V, 1mM 的 KCl 和 1mM 硼酸的样品分别被注入。还将观测到,电荷检测器是有效的电操作的去离子器。这样的有趣的结果是具备从糖和盐的混合物移除例如盐的能力,在此未示出。也许更有趣的是在强电解质和弱电解质之间进行分辨的电荷检测器的潜在能力。考虑其中

中心通道流速适度高的情形,传输到珠的质量并非定量的。相同浓度的强和弱电解质溶液被分开注入。自然地,强电解质产生好很多的信号。当流速减小时,来自弱电解质的信号相对增大很多,因为当这些离子被移除时,未离子化的材料的进一步的离子化必须发生,而在强电解质情形中离子已经大部分移除。因此,对于弱电解质,增大停留时间导致信号的持续增大;在极端情形下,在停止流动的情形下,电荷转移将发生,直到所有的电介质被移除。

[0075] 例子 5

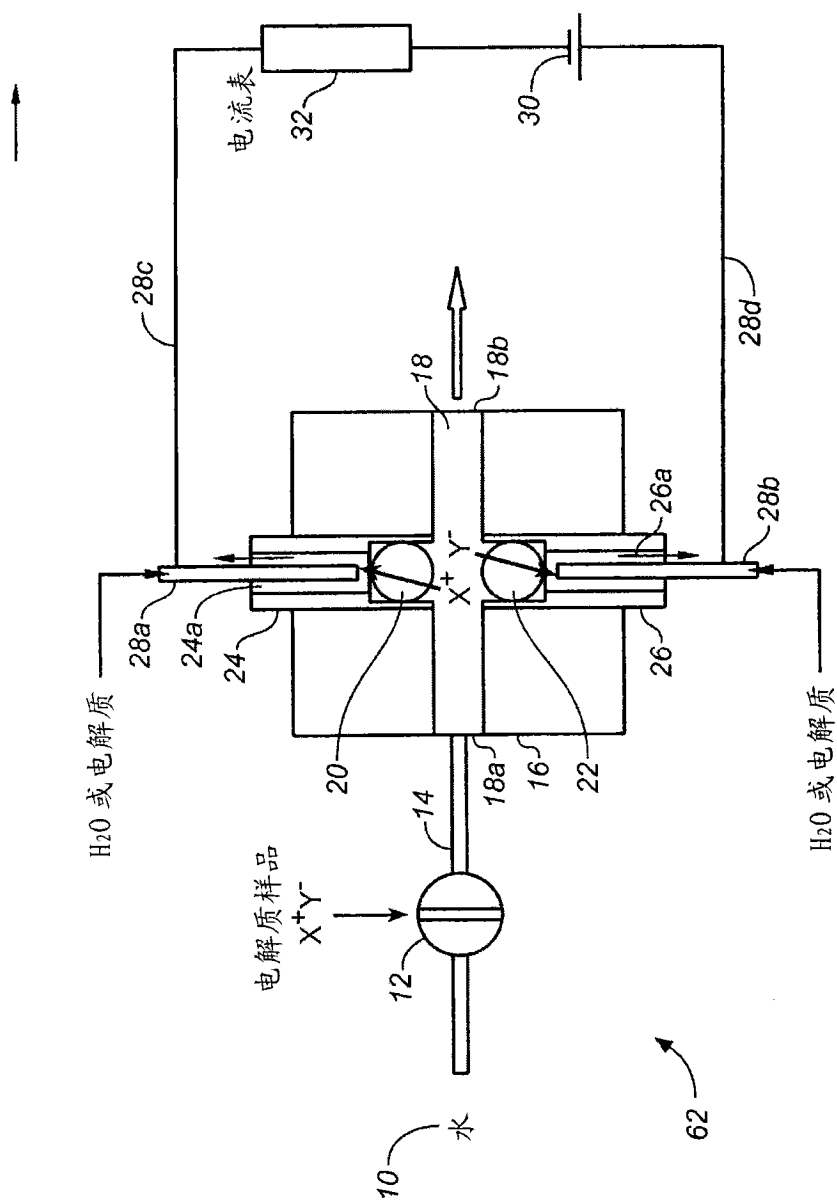
[0076] 这个例子使用图 9 的设备,该设备包括电串联到正向偏压的电荷检测器电解产生器 63 的离子转移装置 62。DI 水流以 $10\mu\text{L}/\text{min}$ 在处于反向偏压模式下操作的装置 62 的样品流动通道中泵送。极性是这样的,即使得阳极 28b 邻接阴离子交换珠 22a,从而有助于阴离子的去除,并且阴极 28a 邻接阳离子交换珠,从而有助于去除阳离子。正向偏压电解产生器 63 电连接到装置 62。DI 水流在线路 14a 中以 $16\mu\text{L}/\text{min}$ 泵送到产生器 63 的流动通道 18a 中并被引导到检测器(未示出)中的 UV 单元并在 210nm 下进行监测。用于电极 28e 和 28f 的腔室被供应 20mM 的 KNO_3 源离子。装置 62 的电极和产生器 63 电性串联以使得对于给定电势,在装置 62 中产生的电流以大致相同的水平传输到产生器 63。当 $1\mu\text{L}$ 的 1mM 的 NaCl 的注射插塞被注入到注射器 12a 中时在装置 62 中产生电流,该电流被传输到产生等效量的硝酸钾的产生器 63 的电极。在 UV 跟踪中观测到峰。图 14 示出注入到电荷检测器中的 NaCl 脉冲如何能够通过利用串联电性耦合的本发明的电解产生器产生的转化的等效量的 KNO_3 光学检测。当反向偏压二极管表现为电荷检测器时,通过在每个侧面上的适当的电解质,正向偏压二极管是如例子 1 中所示的法拉第化学产生器。以在发光二极管(LED)中空穴-电子再组合产生不同颜色的光几乎相同的方法,使得 A^+ 通过 CER 以及使得 B^- 通过 AER 以在中心通道中形成不同的 AB 混合物是完全分别依赖于 CER 和 AER 电解质 AX 和 YB 的选择的。非常像太阳能电池在串联时能够用于点亮任何选取颜色的 LED,如果反向偏压电压检测器与正向偏压化学产生器以及足够大小的电压源串联,电压降几乎完全跨过反向偏压电荷检测器发生。如果任何电解质被注入到电荷检测器中,产生的电连通过产生器,从而产生使用者选择的另一电解质的等效脉冲。浓度放大可以通过这样的串联系统容易地执行,因为电荷检测器能够是大面积的大规模的装置,当相同的电流流动通过小很多的产生器时,所述大规模的装置能够用于检测大规模的注射,其中相同等效量的期望的化学制品在小很多的流速中产生,从而潜在地允许提高浓度敏感检测器的可检测性。

[0077] 例子 6:100% 电流有效的净水器遵循 6,808,608 中的例子 1 进行构建。阳离子交换膜是 $0.005''$ 厚的膜,阴离子交换膜是 $0.003''$ 厚的膜。最后,在晶体二极管中,齐纳(Zener)二极管通过减小结的厚度而制成,以使得发生雪崩击穿。在这种情形中,如果离子交换材料的厚度逐渐减小,则可以观测到类似的击穿,如在图 15 中关于其中在先前例子中的离子交换树脂柱被非常薄的离子交换膜替换的装置中所示的。

[0078] 例子 7:100% 电流有效的 ASRS 抑制器装置遵循 US6,328,885 中的例子 1 而组装。该装置运行作为如图 3 所示的本发明的电解离子转移抑制器/检测器 62。离子色谱法分离利用 Dionex 公司的适当的柱以 $12\text{ml}/\text{min}$ 的流速在 21mM 的 NaOH 下进行。包含五种阴离子的标准的阴离子混合物被注入并且抑制器在 40mA 的恒定电流情形下进行操作。跨过抑制器的电压利用 Dionex 公司的 UI20 接口进行监测。为了比较的目的,电压轨迹被转换。电导率单元在抑制器之后使用以监测离子。图 16A 示出在传导率轨迹中的 5 种阴离子的分离。

图 16B 示出跨过抑制器的电压的代表性的轨迹并示出所有的五个峰。对于水浸,负浸湿被观测到并且是明显的,因为由于水浸的转变,装置电阻明显增大并且电压增大。对于早期的洗脱器的分解损耗主要缘于该水浸。如从后面的峰明显看出的,整体的优秀的检测通过该方法是可行的。

[0079] 例子 8 :能够从 Dionex 公司商购的 EGC KOH 盒用于这个例子作为本发明的电解离子转移检测器 62。该装置类似于图 2 的,除了以下之外,即,由于在 EGC 盒中的更高的延迟体积,装置 62 在任选的电导率检测器 66 之后被铅锤。使用的柱是来自 Dionex 公司的 IonPac AS11 柱,其通过 12ml/min 的氢氧化钠洗脱液进行操作。在该构型中,跨过 EGC 盒的电压利用 UI20 接口进行监测但是没有施加任何电流。跨过 EGC 盒的电势的任何短暂的变化是通过装置的样品流动通道的被分析物变换的表征。实验结果示出在图 17 中。轨迹 A 示出 EGC 电压轨迹,轨迹 B 示出传导率轨迹。在每个峰后的小的负浸湿表明跨过 EGC 膜接口的小的渗漏从而导致背景噪声 (background) 的小的增大。全部的五种阴离子通过本发明的装置检出。



后抑制器装置

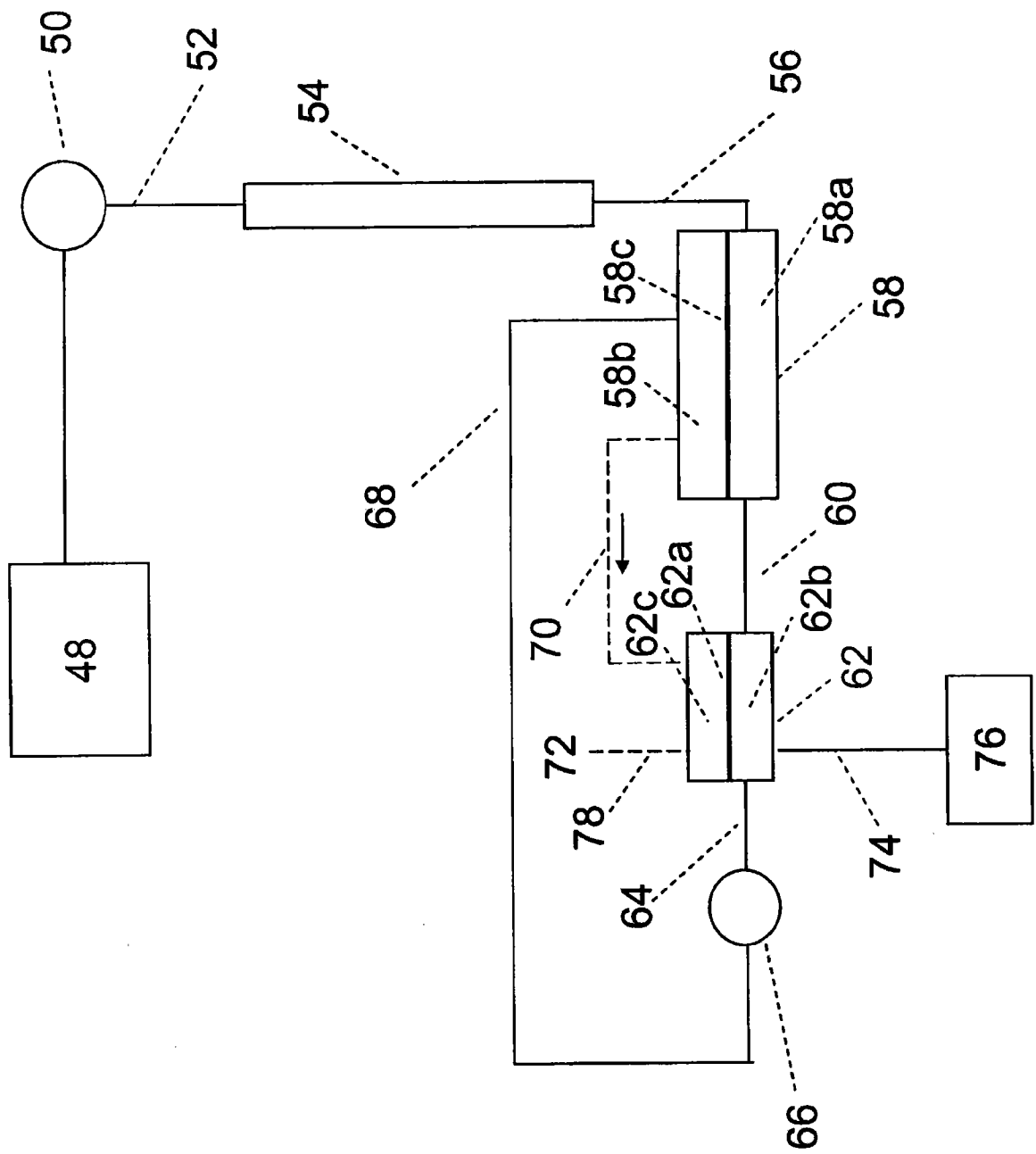


图 2

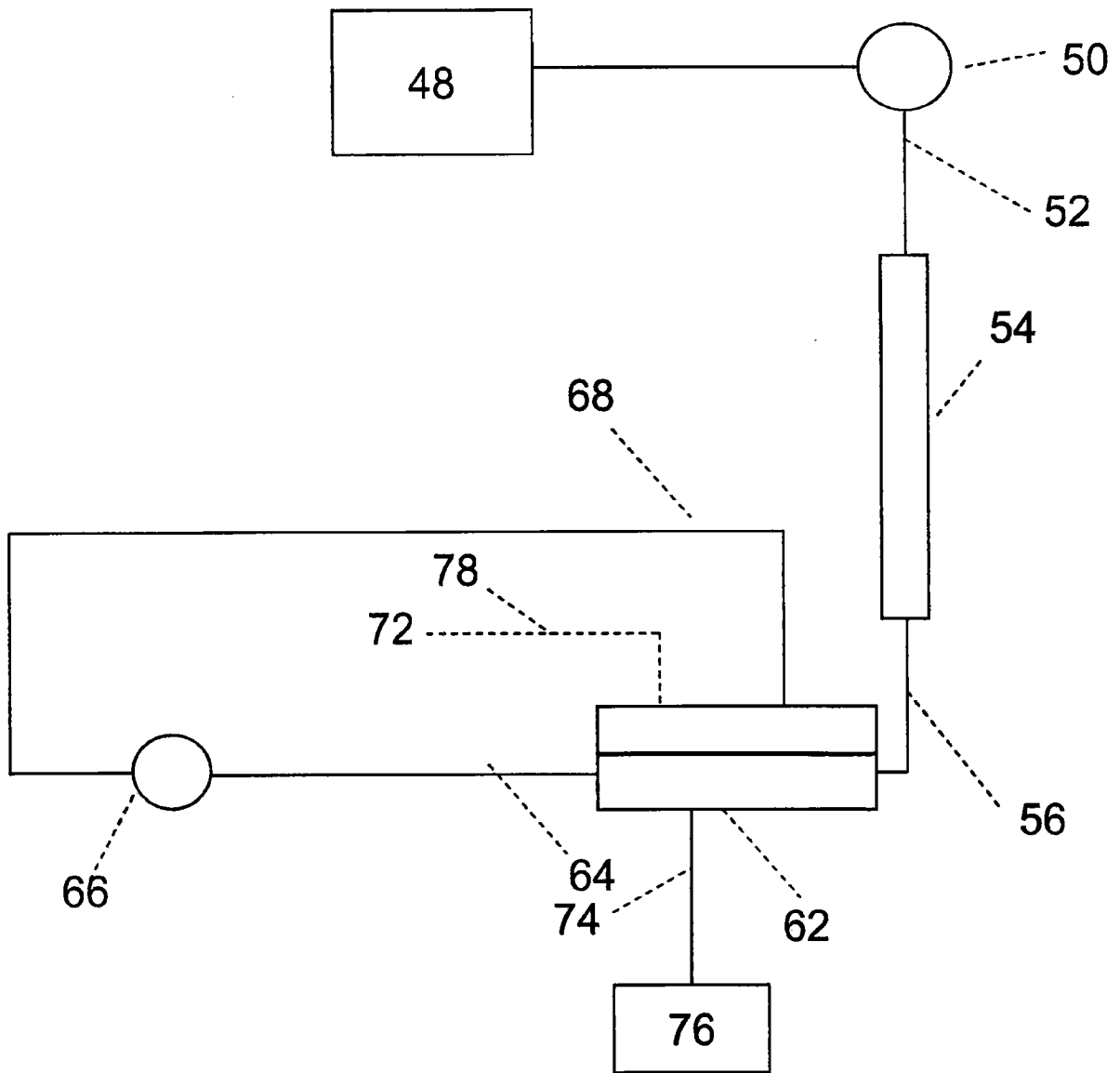


图 3

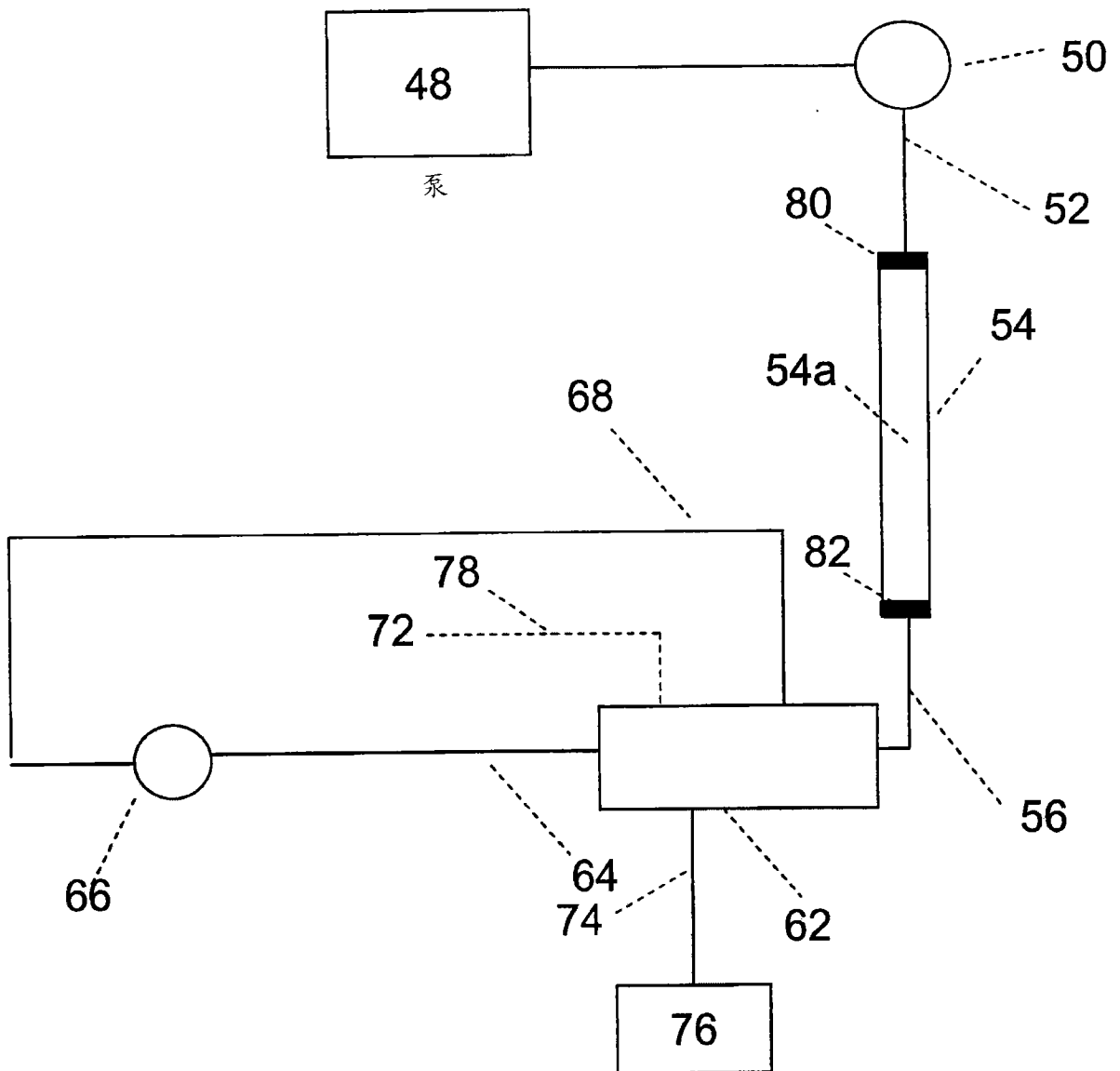


图 4

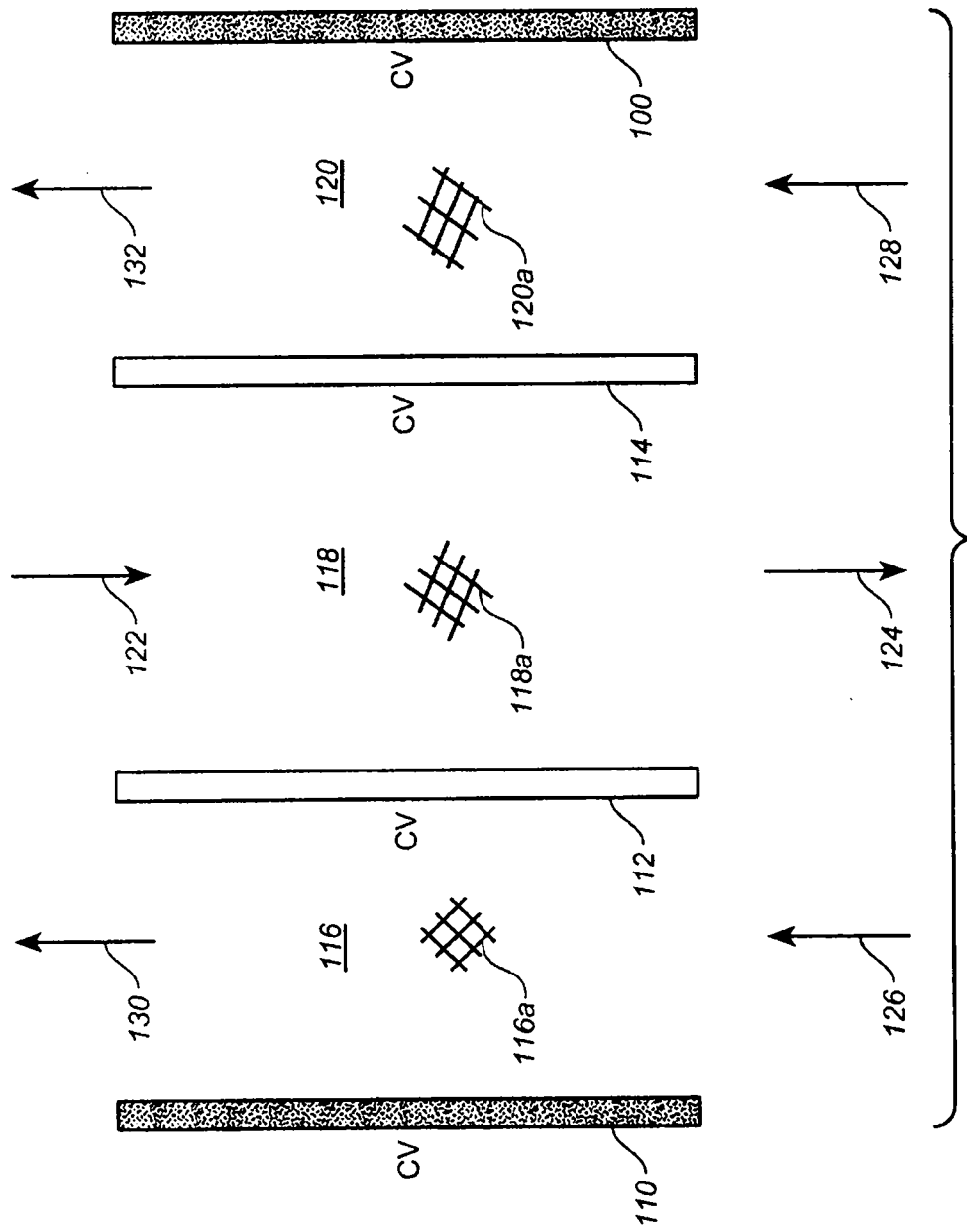


图 5

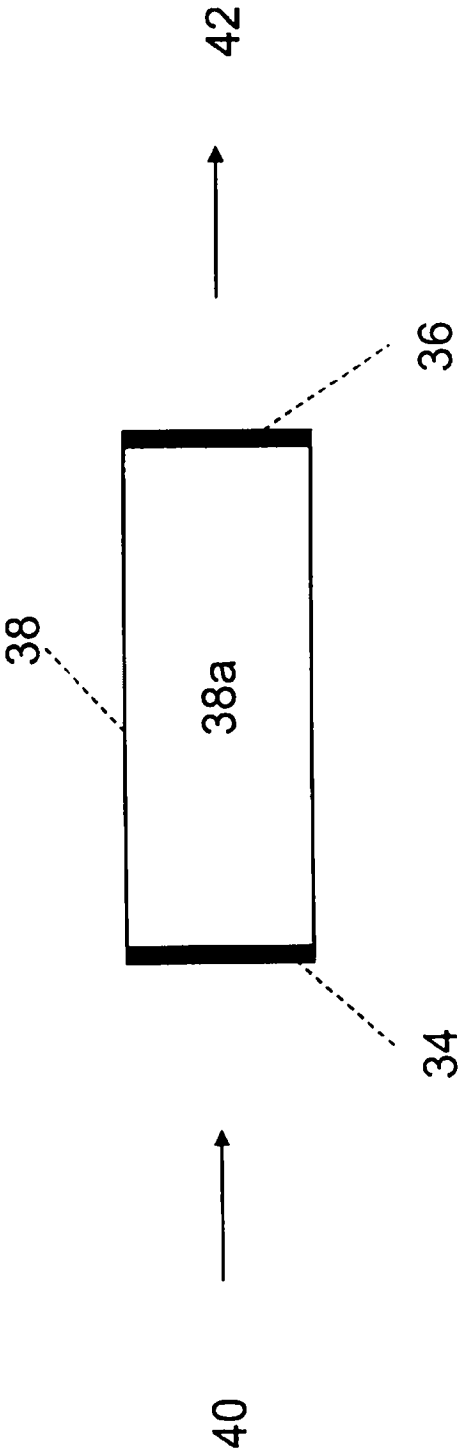


图 6

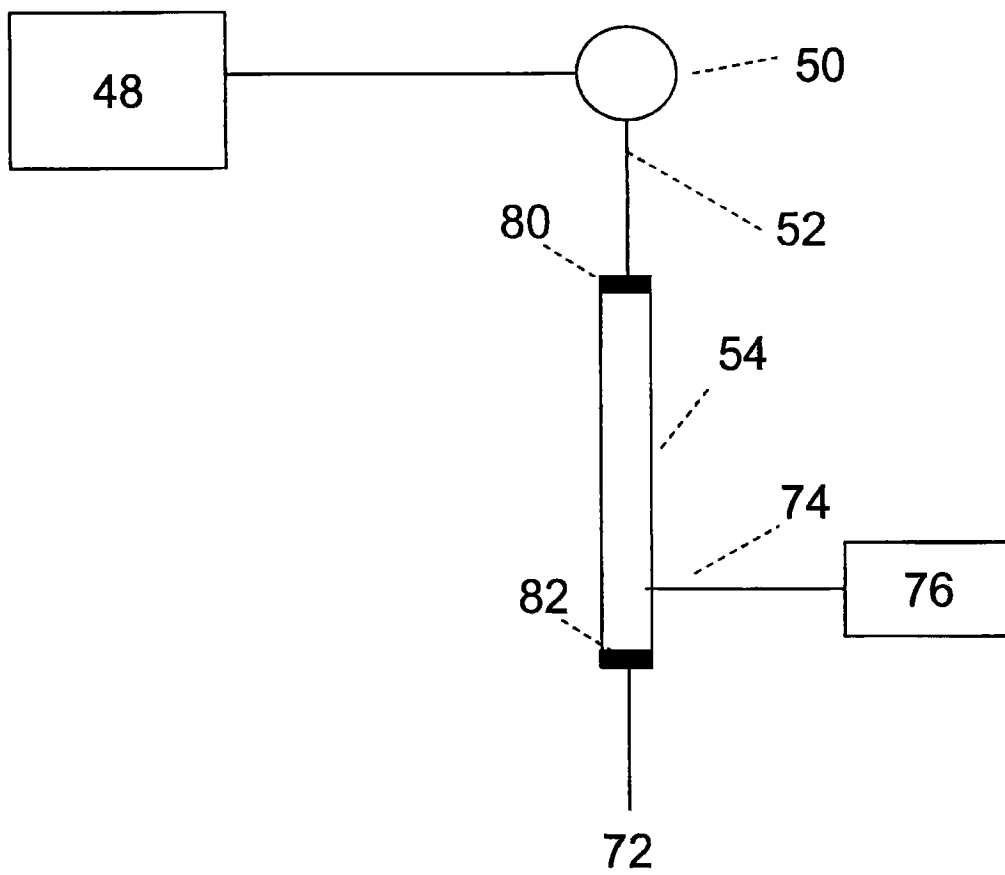


图 7

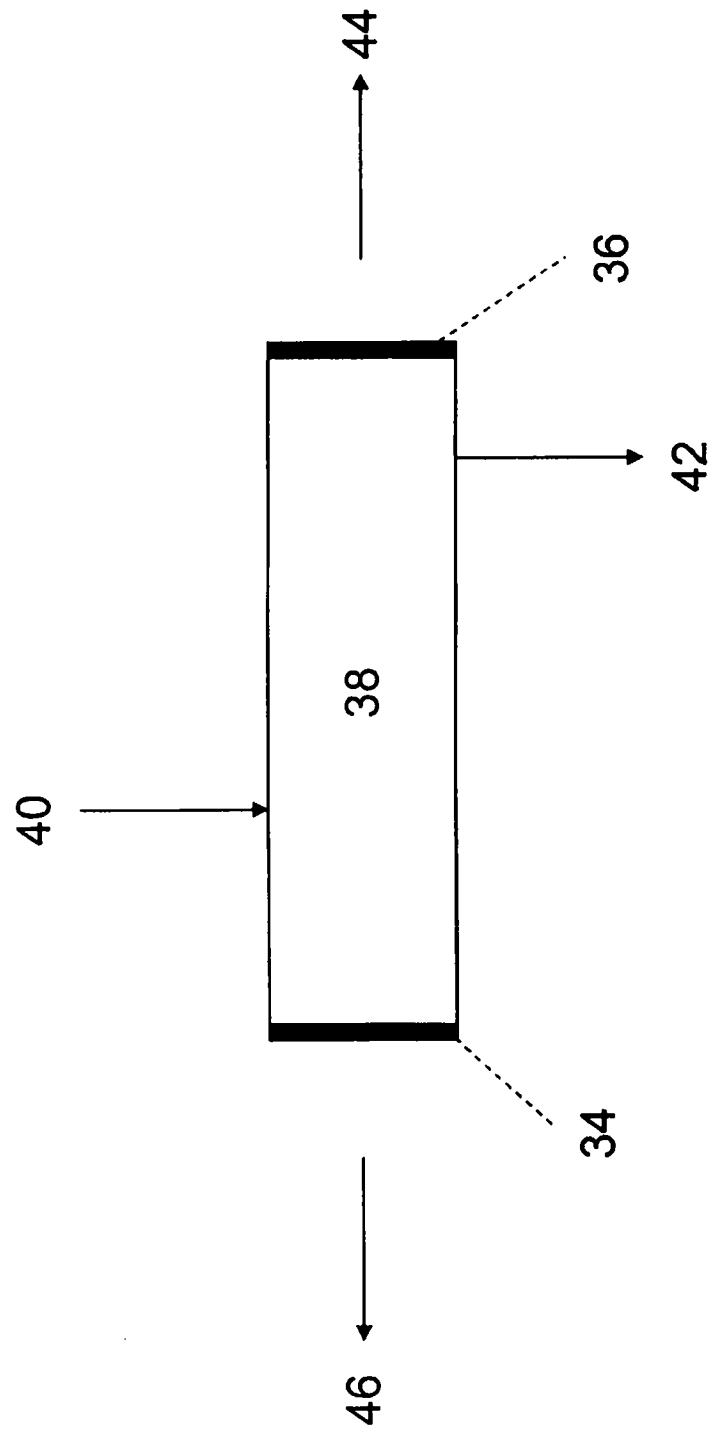


图 8

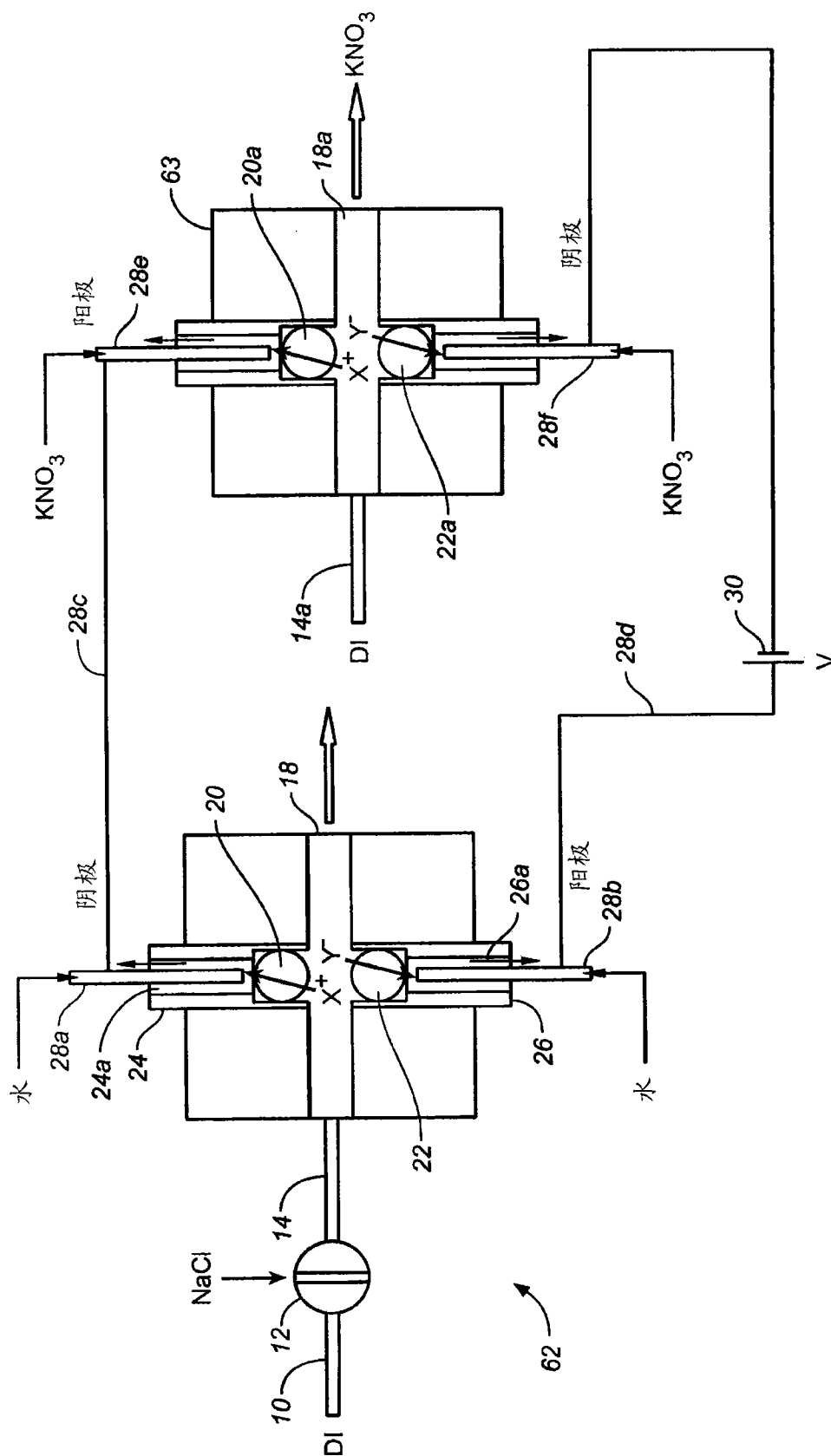


图 9

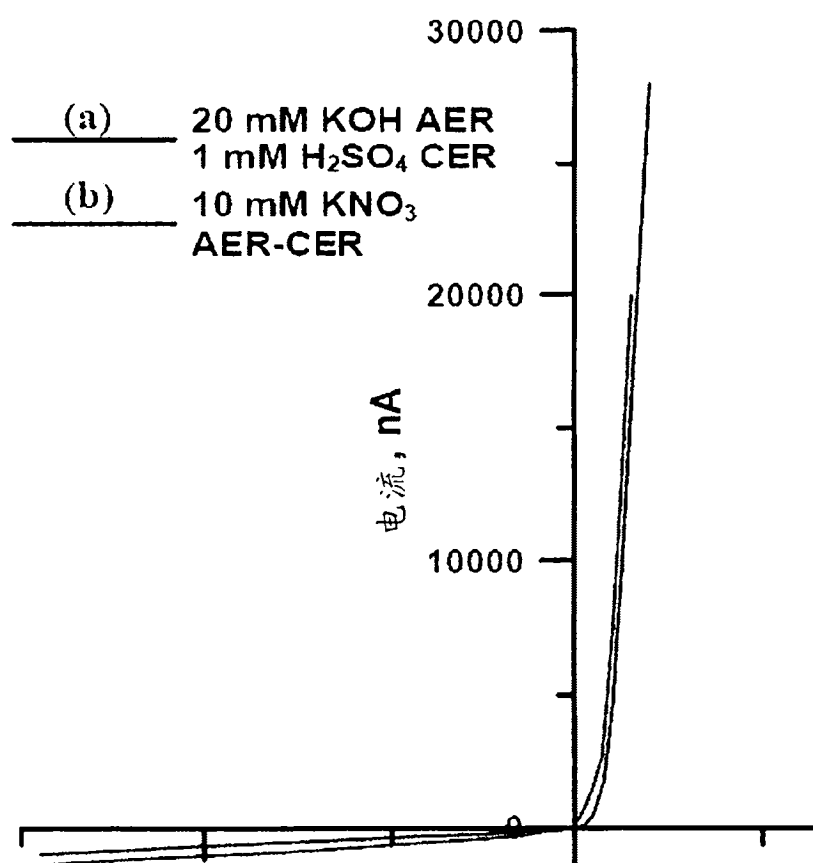


图 10

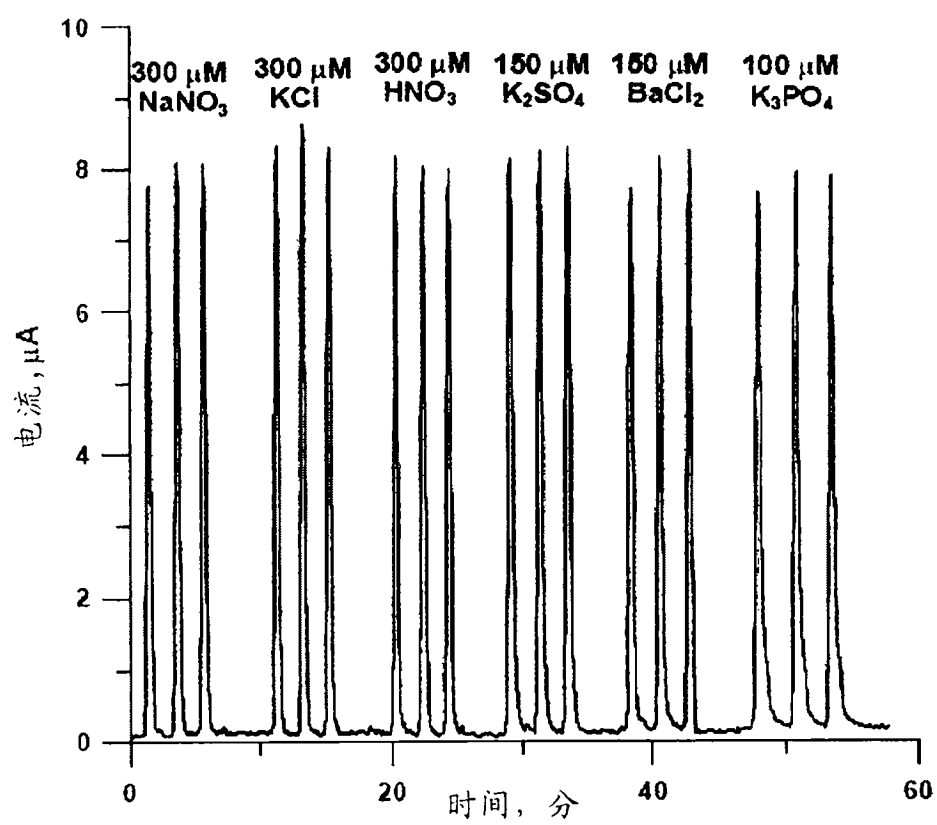


图 11

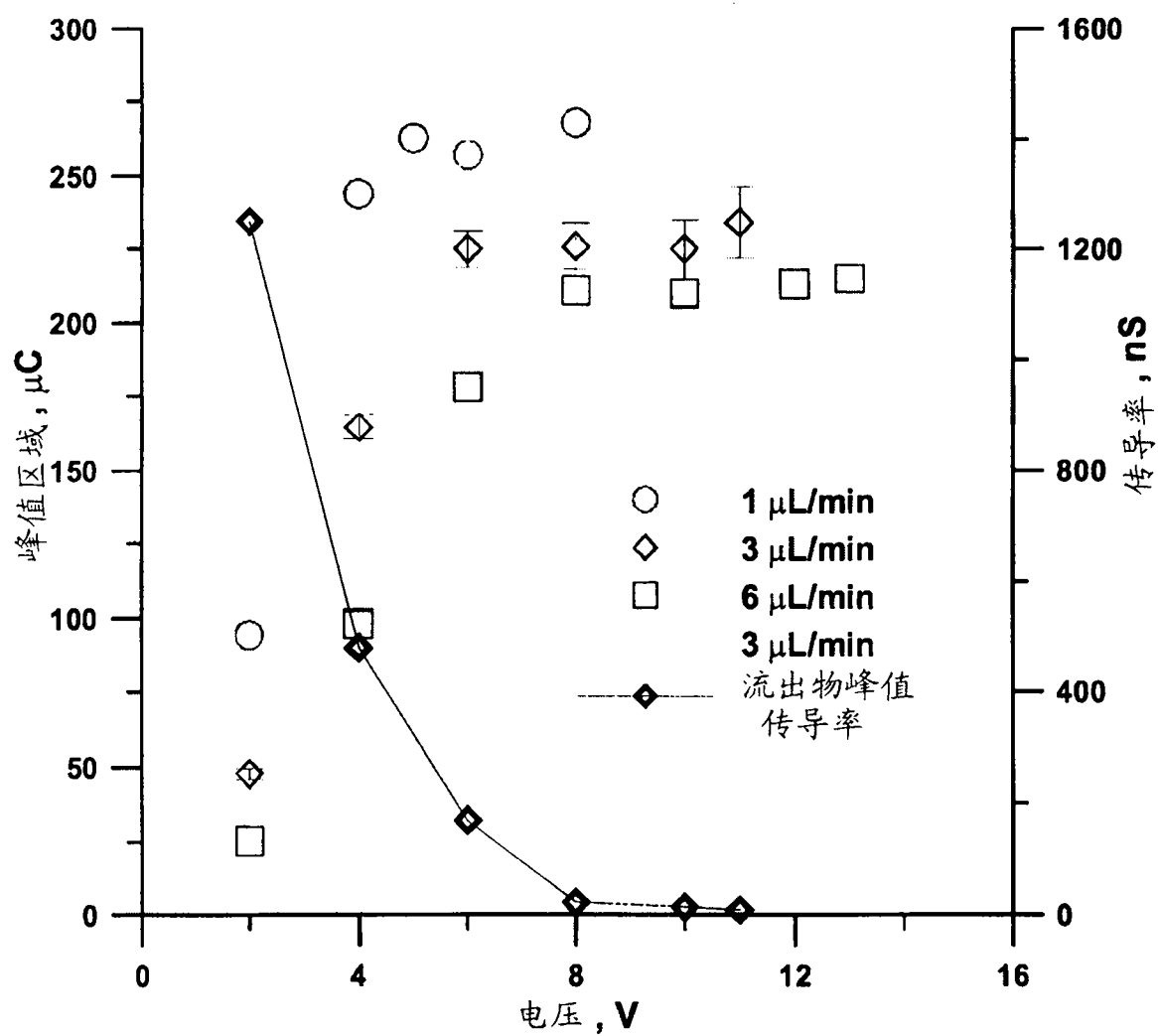


图 12

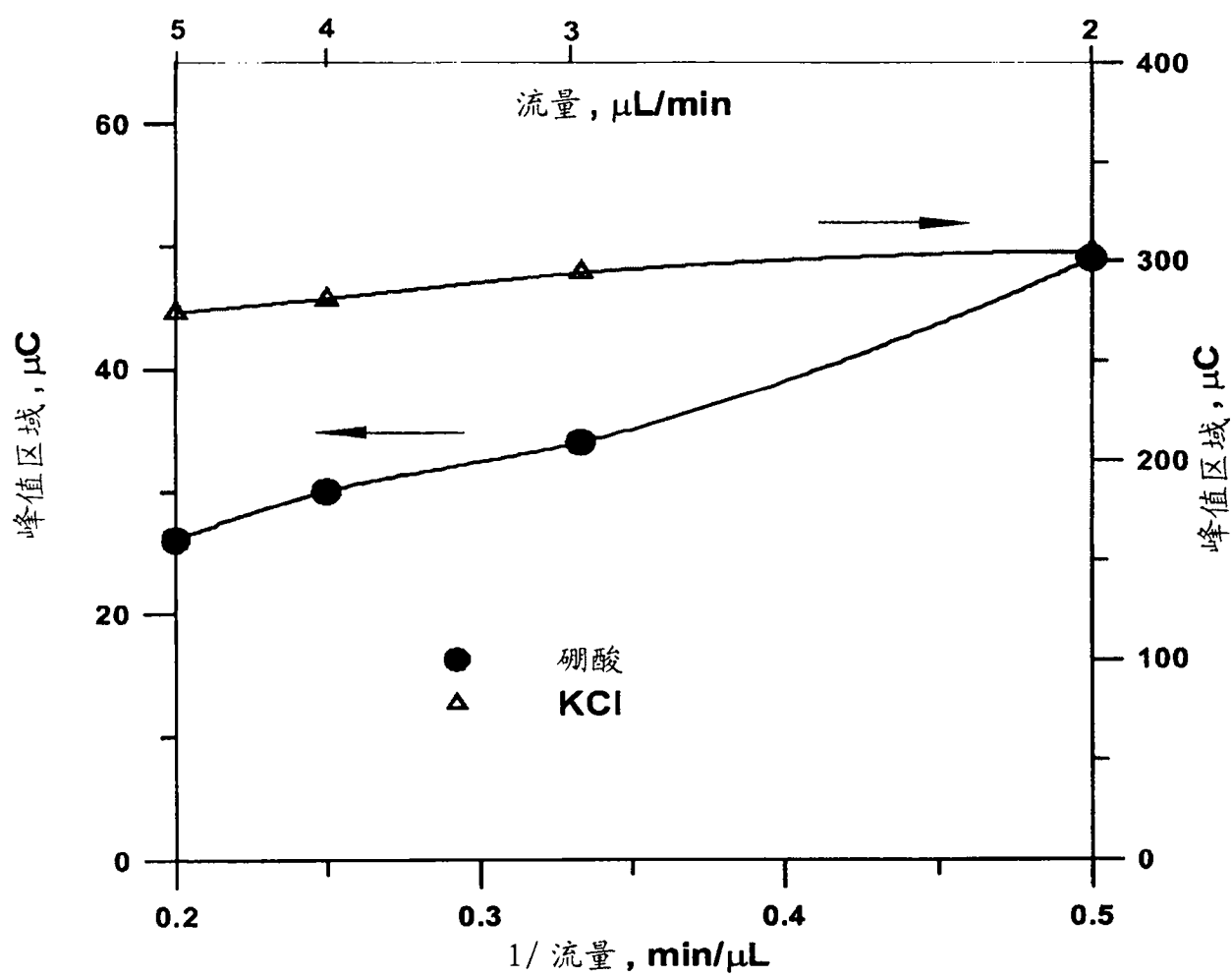


图 13

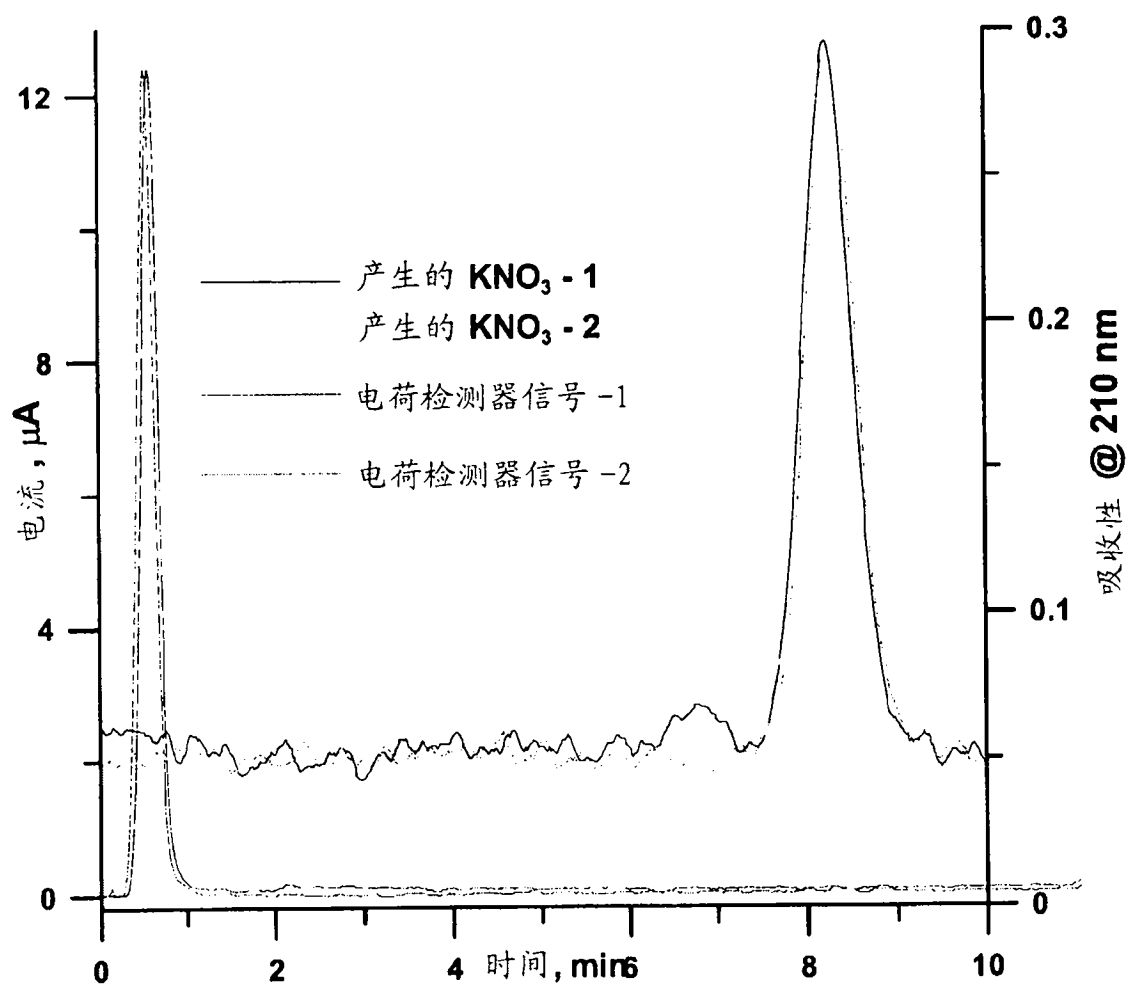


图 14

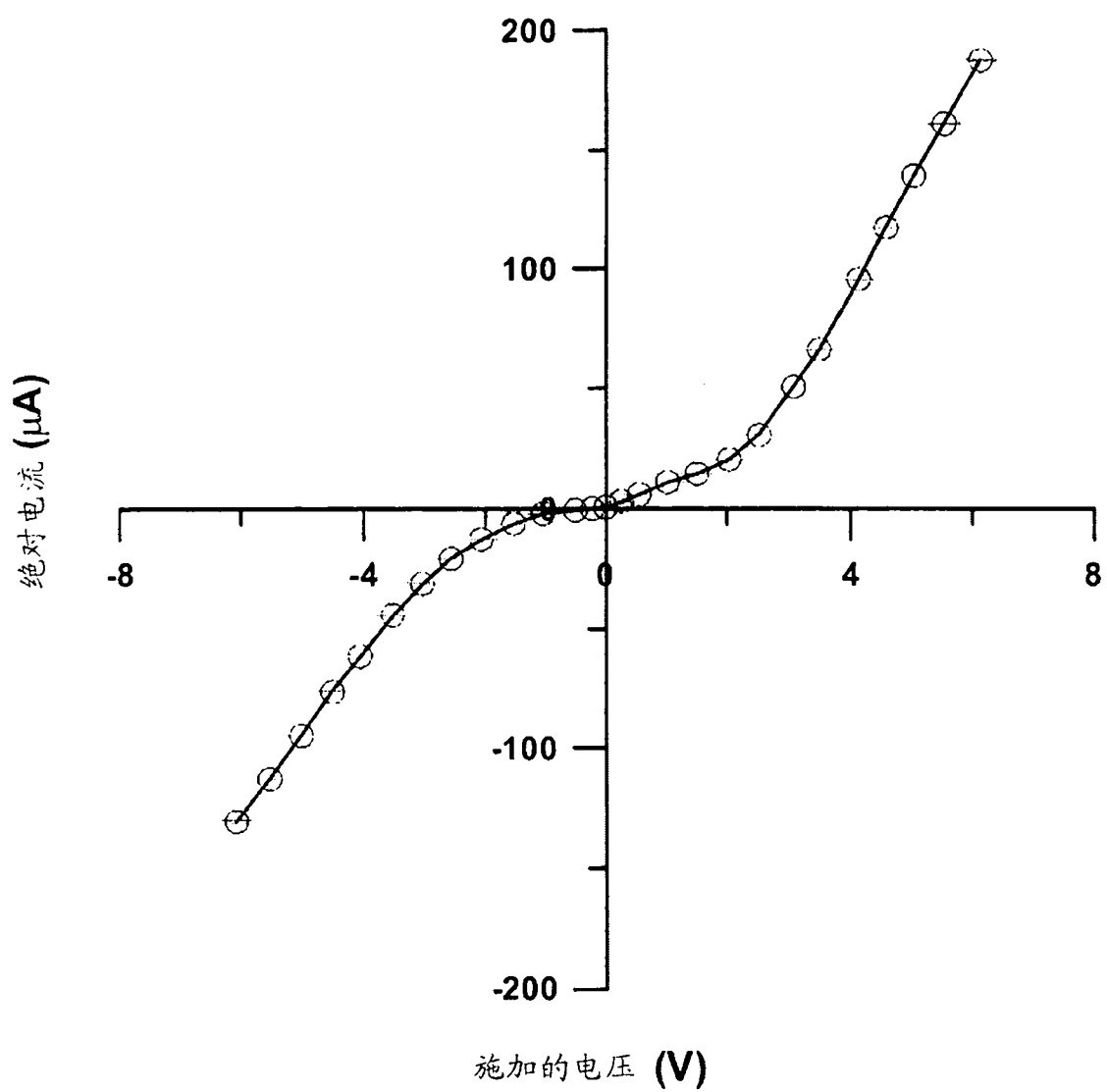


图 15

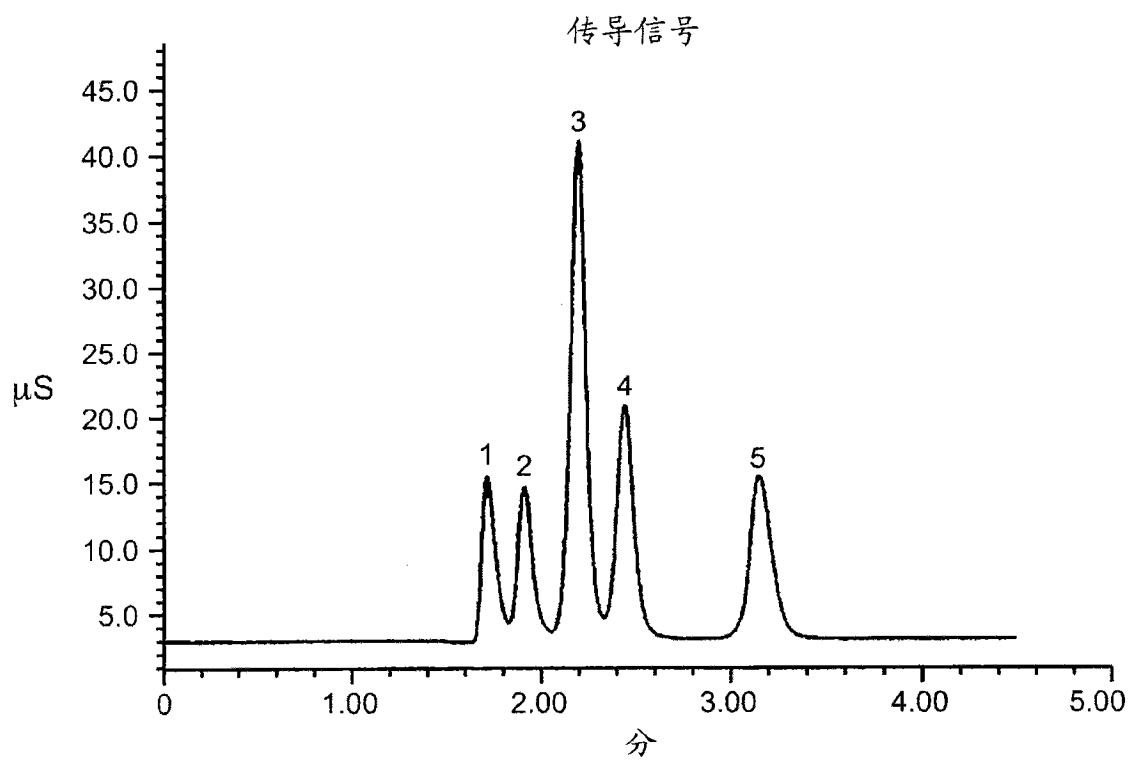


图 16A

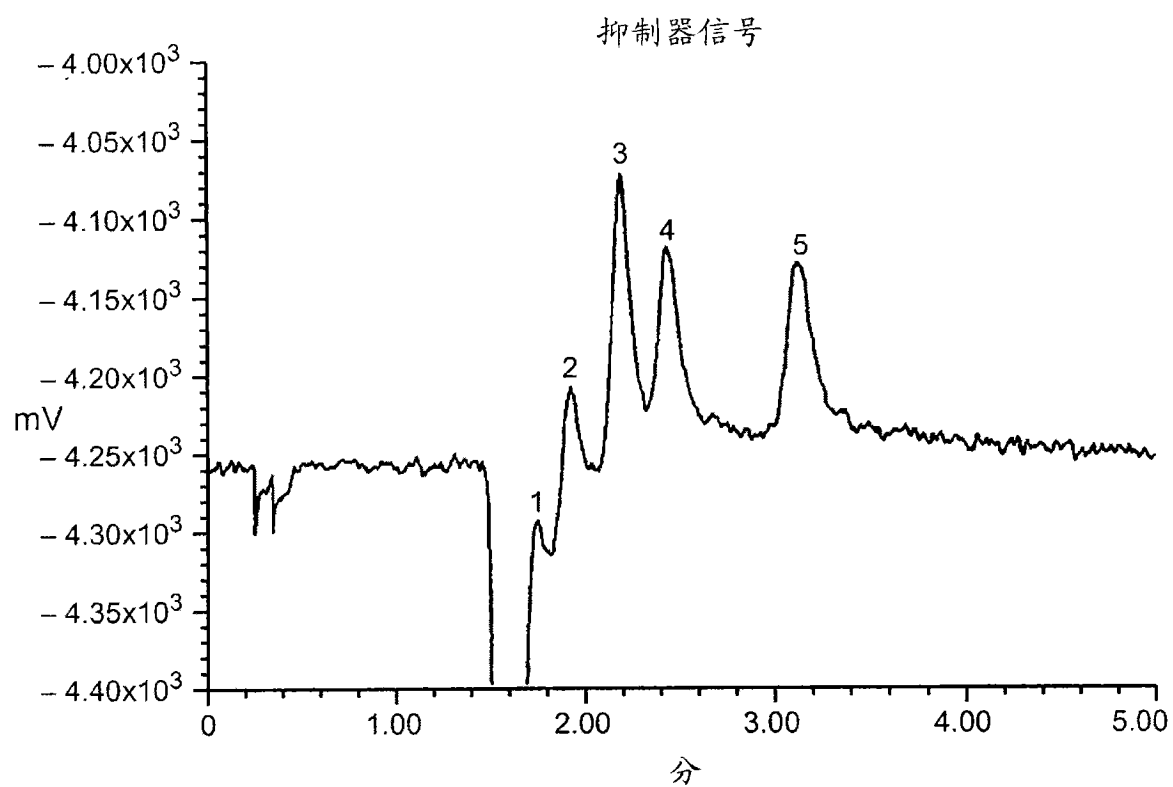


图 16B

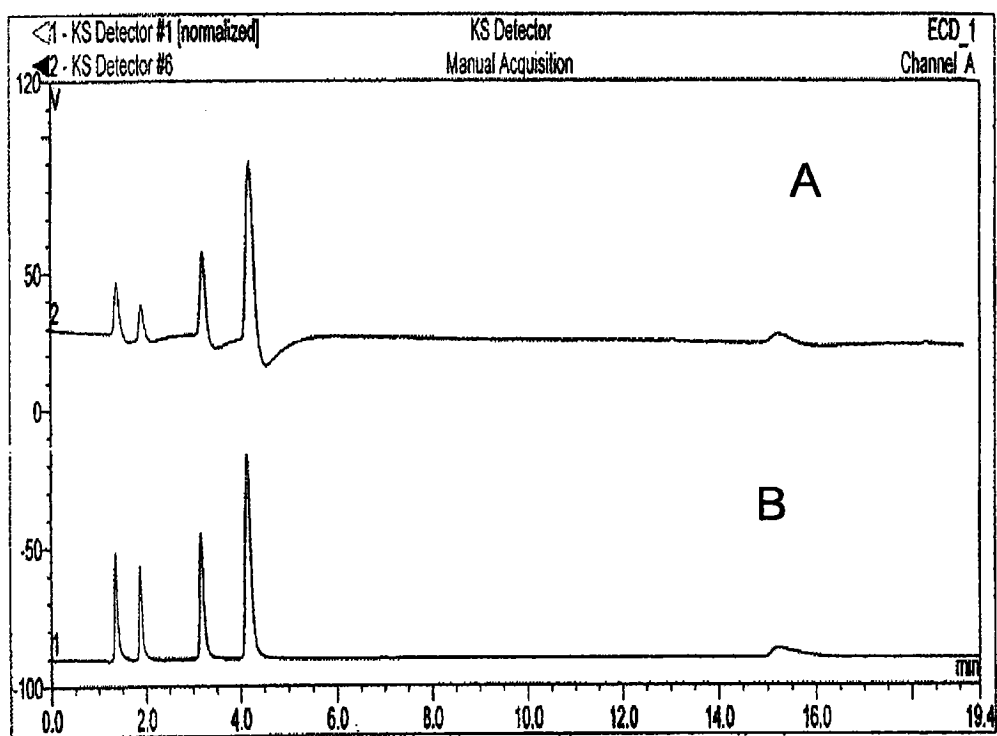


图 17