



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 25 860 T2 2005.09.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 938 356 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 25 860.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/18435**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 948 082.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/011351**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.09.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **11.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.09.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **25.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.09.2005**

(51) Int Cl.7: **B01D 15/08**
G01N 30/96

(30) Unionspriorität:
925813 04.09.1997 US

(73) Patentinhaber:
Dionex Corp., Sunnyvale, Calif., US

(74) Vertreter:
v. Fünér Ebbinghaus Finck Hano, 81541 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:
SMALL, Hamish, Leland, US; RIVIELLO, M., John, Santa Cruz, US; LIU, Yan, Santa Clara, US; AVDALOVIC, Nebojsa, San Jose, US

(54) Bezeichnung: **IONENCHROMATOGRAPHISCHE METHODE UND VORRICHTUNG MIT EINEM KOMBINIERTEN SUPPRESSOR- UND ELUTIONSMITTEL- ERZEUGER**

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

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

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung für die Ionen-Chromatographie unter Verwendung innerhalb des Systems erzeugter Elutionsmittel.

[0002] In der Flüssigkeitschromatographie wird eine eine Anzahl zu trennender Komponenten enthaltende Probe durch einen Chromatographie-Separator, typisch ein Ionenaustauschharzbett, geleitet. Die Komponenten werden vom Bett in einer Lösung des Elutionsmittels getrennt. Eine wirksame Form der Flüssigkeitschromatographie wird als Ionen-Chromatographie bezeichnet. In dieser bekannten Technik werden die in einer Probelösung zu erfassenden Ionen unter Verwendung eines Elutionsmittels, das eine Säure oder Base enthält, durch den Separator und darauf zu einem Suppressor geleitet, wonach die Erfassung erfolgt, typischerweise durch einen Detektor zur Erfassung der elektrischen Leitfähigkeit. Im Suppressor wird die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten unterdrückt, nicht jedoch die der getrennten Ionen, so dass letztere durch den Leitfähigkeitsdetektor erfasst werden können. Diese Technik ist in den US-Patenten 3 897 213, 3 920 397, 3 925 019 und 3 926 559 im Einzelnen beschrieben.

[0003] Es besteht genereller Bedarf an einer zweckmäßigen Quelle hochreiner Säure oder hochreiner Base zur Verwendung als Elutionsmittel für die Flüssigkeitschromatographie und, insbesondere, für die Ionen-Chromatographie. Bei einer im US-Patent 5 045 204 beschriebenen Technik wird eine unreine Säure oder Base in einem Elutionsmittelerzeuger gereinigt, während sie durch einen Quellkanal längs einer permselektiven Ionenaustauschmembran strömt, die den Quellkanal von einem Produktkanal trennt. Die Membran erlaubt den selektiven Durchtritt von Kationen oder Anionen. Zwischen dem Quell- und dem Produktkanal wird ein elektrisches Potenzial angelegt, so dass die Anionen oder Kationen der Säure oder Base vom ersteren zum letzteren übertreten und darin eine Base oder Säure mit elektrolytisch erzeugten Hydroxidionen bzw. Wasserstoffionen erzeugt werden. Dieses System erfordert einen wässrigen Strom aus Säure oder Base als Startquelle oder Reservoir.

[0004] Die WO-A-96 27 703 beschreibt eine Säule mit Durchflusselektroden als Suppressor und Säule für die Ionen-Chromatographie.

[0005] In der Ionen-Chromatographie besteht besonderer Bedarf an der Erzeugung einer Säure oder Base intern innerhalb des Ionenaustauschbetts ohne das Erfordernis einer Quelle für einen wässrigen Säure- oder Basenstrom und zur gleichzeitigen Unterdrückung der Leitfähigkeit des Elutionsmittels im Ionenaustauschbett nach der chromatographischen Trennung.

[0006] Aus der WO-A-98 30 814 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung eines sauren oder basischen Elutionsmittels in einem wässrigen Strom einzig aus einem Ionenaustauschbett für die Flüssigkeitschromatographie und zur gleichzeitigen Unterdrückung der Leitfähigkeit des Elutionsmittels im Ionenaustauschbett nach der chromatographischen Trennung bekannt. Diese Anmeldung beschreibt ein System, bei dem eine Base für die Analyse von Anionen durch Ionen-Chromatographie erzeugt wird. Nach dem Verfahren wird ein Bett aus Kationen-Austauschmaterial (z.B. ein Harzbett) verwendet, das austauschbare Kationen enthält. Das Bett hat einen ersten und einen zweiten Bettabschnitt, die in Reihe angeordnet sind. Das Verfahren umfasst die folgenden Schritte:

- (a) Strömenlassen eines wässrigen Zufuhrstromes durch einen ersten Kationenaustausch-Bettabschnitt unter Anlegen eines elektrischen Potenzials an eine Kathode zur Erzeugung von Hydroxidionen und zur Unterstützung der Verdrängung einiger der Kationen auf dem Bett in den wässrigen Strom zur Bildung einer Kationen-Hydroxidbase,
- (b) Strömenlassen eines zu erfassende Anionen und das Elutionsmittel enthaltenden flüssigen Probe-Stroms durch einen chromatographischen Trennteil des ersten Bettabschnittes, ferner enthaltend Anionen-Austauschmaterial zur Trennung der zu erfassenden Anionen,
- (c) Strömenlassen des wässrigen getrennten Anionenstroms durch einen zweiten Bettabschnitt, der im Wesentlichen frei ist von Anionen-Austauschmaterial und austauschbare Wasserstoffionen enthält, während an eine Anode im zweiten Bett ein elektrisches Potenzial angelegt wird und in der Nähe der Anode Wasserstoffionen erzeugt werden, so dass die Base in eine schwach ionisierte Form umgewandelt wird, und Verdrängen einiger der austauschbaren Wasserstoffionen durch Kationen aus der Base, wobei die Kationen vom zweiten Bettabschnitt zum ersten Bettabschnitt elektrisch wandern, und zwar längs eines Kationenweges im Kationen-Austauschmaterial in entgegengesetzte Richtung zum wässrigen Zufuhrstrom, so dass die vom ersten Bett im Schritt (a) verdrängten austauschbaren Kationen ergänzt werden, und

(d) Strömenlassen des Suppressor-Ausflusstoms an einem Detektor vorbei, in dem die getrennten Anionen im Suppressor-ausfluss erfasst werden.

[0007] Diese Anmeldung beschreibt ferner eine Vorrichtung zur Anionenanalyse mit folgenden Komponenten:

- (a) einer Probeninjektionsöffnung,
- (b) einem Durchflussbett von Kationen-Austauschmaterial mit austauschbaren Kationen, wobei das Bett einen ersten und einen zweiten hierzu in Reihe angeordneten Bettabschnitt aufweist, wobei der erste Bettabschnitt in Fluidverbindung steht mit der Probeninjektionsöffnung und ferner einen chromatographischen Separatorabschnitt aufweist, der Anionen-Austauschmaterial enthält, das Anionen in einem wässrigen Probestrom, der durch den chromatographischen Separatorabschnitt strömt, trennen kann, wobei der zweite Bettabschnitt im Wesentlichen frei ist von Anionen-Austauschmaterial und in der Lage ist, die in einem wässrigen Strom durch diese fließende Base in schwach ionisierte Form umzuwandeln,
- (c) einer ersten und einer zweiten Elektrode, die in elektrischer Verbindung mit dem ersten bzw. zweiten Bettabschnitt stehen, wobei das Kationen-Austauschmaterial im ersten und zweiten Bettabschnitt einen Kationenweg durch das Kationen-Austauschmaterial zwischen der ersten und zweiten Elektrode bildet, und
- (d) einer Spannungsquelle zum Anlegen eines Potentials zwischen erster und zweiter Elektrode.

[0008] Da im Ionenaustauschbett Wasserstoff- und Sauerstoffgas entstehen, die die Erfassung stören könnten, wird nach der Anmeldung der chromatographische Ausfluss vor der Erfassung unter Druck gesetzt, beispielsweise durch Verwendung eines Strombegrenzers. Diese Anmeldung beschreibt ferner die Kationenanalyse durch geeignete Umkehr der Kationen- und Anionen-Funktionskomponenten.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Die Erfindung stellt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung eines sauren oder basischen Ausflusses in einer wässrigen Lösung und zum gleichzeitigen Unterdrücken der Leitfähigkeit des Ausflusses in einem Ionenaustauschbett nach der chromatographischen Trennung in einem Ionen-Chromatographiesystem bereit.

[0010] Zunächst zur Vorrichtung: Der Suppressor und Elutionsmittelerzeuger enthält: ein Durchfluss-Suppressorbett aus einem Ionenaustauschharz mit austauschbaren Ionen einer Ladung, positiv oder negativ, mit einem Einlass- und einem Auslassabschnitt in Fluidverbindung mit einer Fluideinlass- bzw. einer Fluidauslassleitung, eine angrenzend an den Suppressorbett-Einlassabschnitt angeordnete Elektrodenkammer mit einer Fluideinlass- und einer Fluidauslassöffnung, eine in Fluidverbindung mit der Einlassöffnung der Elektrodenkammer stehende Quelle einer strömenden wässrigen Flüssigkeit, eine erste in der Elektrodenkammer angeordnete Elektrode, eine das Suppressorbett von der Elektrodenkammer trennende Barriere, die einen beachtlichen Flüssigkeitsstrom verhindert, jedoch den Transport nur solcher Ionen gestattet, die die gleiche Ladung wie die austauschbaren Ionen des Suppressorbettharzes haben, und eine zweite, mit dem Auslassabschnitt des Suppressorbetts in elektrischer Verbindung stehende Elektrode.

[0011] In einer Ausführungsform der Ionen-Chromatographievorrichtung wird der Erzeuger mit einem Durchfluss-Separatorbett aus einem Ionenaustauschharz verwendet, das austauschbare Ionen der zu den austauschbaren Ionen des Suppressorbetts entgegengesetzten Ladung aufweist, wobei das Separatorbett eine Proben-Einlassöffnung und eine Ausfluss-Auslassöffnung aufweist, die Elektrodenkammer-Auslassöffnung in Fluidverbindung mit der Einlassöffnung des Separatorbetts steht, der Separatorbettauslass mit dem Suppressorbetteinlass und mit einem stromab vom Generator angeordneten Detektor in Verbindung steht. Die Quelle wässriger Flüssigkeit kann ein unabhängiges Reservoir oder eine Rückleitung vom Detektor sein.

[0012] Der elektrische Kontakt zwischen der Elektrode in einer Elektrodenkammer und der Barriere kann auf beliebige Weise bewerkstelligt werden, z.B. durch direkten Kontakt, Kontakt über eine geladene Harzbettbrücke oder eine Zwischen-Salzlösung.

[0013] Ein Verfahren zur Anionenanalyse umfasst folgende Schritte: (a) Strömenlassen eines zu erfassende Ionen und Kationen-Hydroxid enthaltenden Probestromes einer wässrigen Flüssigkeit durch ein Separatorbett aus Anionen-Austauschharz mit austauschbaren Anionen zur Bildung eines flüssigen, getrennte Anionen und das Kationen-Hydroxid enthaltenden Ausflusses, (b) Strömenlassen des wässrigen Ausflusses vom Separatorbett durch ein Kationen-Austauschharz mit austauschbaren Wasserstoffionen enthaltendes Durchfluss-Suppressorbett, derart, dass das Kationen-Hydroxid in eine schwach ionisierte Form überführt wird und einige der austauschbaren Wasserstoffionen durch Kationen aus dem Kationen-Hydroxid verdrängt werden, wobei das Suppressorbett einen Einlass- und einen Auslassabschnitt und eine Einlass- und eine Auslassöff-

nung aufweist, so dass flüssiger Ausfluss aus dem Suppressorbett durch die Auslassöffnung fließt, (c) Strömenlassen einer wässrigen Flüssigkeit durch eine Kathodenkammer in der Nähe des Suppressorbett-Einlassabschnittes und von diesem durch eine Barriere getrennt, die einen Flüssigkeitsstrom zwischen der Kathodenkammer und dem Suppressorbett-Einlassabschnitt im Wesentlichen verhindert und eine Kationen-Transportbrücke zwischen diesen darstellt, (d) Anlegen eines elektrischen Potentials zwischen einer Kathode in der Kathodenkammer und einer in elektrischer Verbindung mit dem Suppressorbett-Auslassabschnitt stehenden Anode, wodurch Wasser an der Anode elektrolysiert und Wasserstoffionen erzeugt werden, so dass Kationen auf dem Kationen-Austauschharz elektrisch zum Wandern zur Barriere gebracht und über die Barriere zur Kathode in der Kathodenkammer transportiert werden, während Wasser in der Kathodenkammer elektrolysiert wird und Hydroxidionen erzeugt werden, die sich mit den transportierten Kationen vereinigen und Kationen-Hydroxid in der Kathodenkammer bilden, (e) Strömenlassen des Kationen-Hydroxids aus der Kathodenkammer zum Einlass der Trennsäule, und (f) Strömenlassen der ausfließenden Flüssigkeit aus dem Suppressorbett an einem Detektor vorbei, in dem die getrennten Anionen erfasst werden.

[0014] Nach dem Passieren des Detektors in Schritt (f) kann die ausströmende Flüssigkeit zur Kathodenkammer rückgeleitet werden. Durch geeignete Umkehr der Kationen- und Anionen-Funktionskomponenten kann das System zur Kationenanalyse verwendet werden.

[0015] In einer zweiten Ausführungsform des Suppressorbetts steht die zweite Elektrode nicht in direktem Kontakt mit dem Suppressorbett. Vielmehr befindet sie sich angrenzend an den Suppressorbett-Auslassabschnitt in einer zweiten Elektrodenkammer ähnlich der oben beschriebenen. Bei dieser Ausführungsform kann die den Detektor verlassende wässrige Flüssigkeit zum Einlass der zweiten Elektrodenkammer rückgeleitet werden. Auch können zusätzliche Elektrodenkammern verwendet werden.

[0016] In einer dritten Ausführungsform wird ähnlich der zweiten wässrige Flüssigkeit von einem Reservoir zum Einlass der zweiten Elektrodenkammer gepumpt. Flüssigkeit vom Auslass der zweiten Elektrodenkammer wird zum Einlass der ersten Elektrodenkammer geleitet. Aus der ersten Elektrodenkammer fließende Flüssigkeit wird zum Einlass des Separatorbetts geleitet.

[0017] Eine Ausführungsform eines Anionenanalyse-Verfahrens mit zwei Elektrodenkammern, die vom Suppressorbett getrennt sind, umfasst folgende Schritte: (a) Strömenlassen eines zu erfassende Anionen und ein Kationen-Hydroxid enthaltenden Probestroms einer wässrigen Flüssigkeit durch ein Separatorbett aus einem Anionen-Austauschharz mit austauschbaren Anionen zur Bildung eines getrennte Anionen und das Kationen-Hydroxid enthaltenden flüssigen Ausflusses, (b) Strömenlassen des wässrigen flüssigen Ausflusses aus dem Separatorbett durch ein Durchfluss-Suppressorbett mit einem austauschbare Wasserstoffionen enthaltenden Kationen-Austauschharz, so dass das Kationen-Hydroxid in eine schwach ionisierte Form überführt wird und einige der austauschbaren Wasserstoffionen durch Kationen aus dem Kationen-Hydroxid verdrängt werden, wobei das Suppressorbett einen Einlass- und einen Auslassabschnitt und eine Einlass- und eine Auslassöffnung aufweist, wobei flüssiger Ausfluss aus dem Suppressorbett durch die Auslassöffnung strömt, (c) Strömenlassen einer wässrigen Flüssigkeit durch eine Anodenkammer in der Nähe zum Suppressorbett-Auslassabschnitt und von diesem durch eine erste Barriere getrennt, die einen Flüssigkeitsstrom zwischen der Anodenkammer und dem Suppressorbett-Auslassabschnitt im Wesentlichen verhindert und eine Kationen-Transportbrücke zwischen diesen darstellt, wobei die wässrige Flüssigkeit die Anodenkammer als wässriger, flüssiger Anodenkammerausfluss verlässt, (d) Strömenlassen einer wässrigen Flüssigkeit durch eine Kathodenkammer in der Nähe zum Suppressorbett-Einlassabschnitt und von diesem durch eine zweite Barriere getrennt, die einen Flüssigkeitsstrom zwischen der Kathodenkammer und dem Suppressorbett-Einlassabschnitt im Wesentlichen verhindert und eine Kationen-Transportbrücke zwischen diesen darstellt, (e) Anlegen eines elektrischen Potentials zwischen einer Anode in der Anodenkammer und einer Kathode in der Kathodenkammer, wodurch Wasser an der Anode elektrolysiert und Wasserstoffionen erzeugt werden, die über die erste Barriere transportiert werden, so dass Kationen auf dem Kationen-Austauschharz zur elektrischen Wanderung zur zweiten Barriere gebracht und über die zweite Barriere zur Kathode in der Kathodenkammer transportiert werden, während Wasser in der Kathodenkammer elektrolysiert und Hydroxidionen erzeugt werden, die sich mit den transportierten Kationen zu Kationen-Hydroxid in der Kathodenkammer vereinigen, (f) Strömenlassen des Kationen-Hydroxids aus der Kathodenkammer zum Einlass des Separatorbetts, und (g) Strömenlassen des Ausflusses aus dem Suppressorbett an einem Detektor vorbei, in dem die getrennten Ionen erfasst werden.

[0018] Der wässrige flüssige Ausfluss aus der Anodenkammer kann durch die Kathodenkammer rückgeleitet werden. Alternativ kann nach der Erfassung im Schritt (g) der Suppressorbettausfluss durch die Anodenkammer rückgeleitet werden.

[0019] In einer weiteren Ausführungsform ist das überbrückende Ionenaustauschharz der gleichen Ladung wie die geladene Barriere in einer Verbindungskammer angeordnet, die einen Zwischen-Ionenweg zwischen der geladenen Barriere und einer oder mehreren Kammern bildet. Auch kann das Ionenaustauschharz in der Elektrodenkammer in Kontakt mit der ersten Elektrode angeordnet sein.

[0020] In einer weiteren Ausführungsform trennt eine zweite geladene Barriere mit der gleichen Ladung wie die erste geladene Barriere das Suppressorbett von der Elektrodenkammer. Zwischen der ersten und zweiten geladenen Barriere ist eine Salzlösung angeordnet.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0021] [Fig. 1](#) bis [Fig. 3](#), [Fig. 11](#) und [Fig. 13](#) bis [Fig. 15](#) zeigen Ausführungsformen erfindungsgemäßer Suppressor- und Ausflusserzeuger in einem Ionen-Chromatographiesystem.

[0022] [Fig. 4](#) bis [Fig. 10](#) und [Fig. 16](#) bis [Fig. 19](#) sind graphische Darstellungen von Versuchsergebnissen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Suppressor- und Ausflusserzeugersystems.

[0023] [Fig. 12](#) zeigt einen Querschnitt des Suppressor- und Ausflusserzeugers der [Fig. 11](#).

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0024] Die vorliegende Erfindung ist brauchbar zur Bestimmung einer großen Anzahl ionischer Spezies, sofern die zu bestimmenden Spezies nur Anionen oder nur Kationen sind. Eine geeignete Probe umfasst Oberflächenwasser oder andere Flüssigkeiten wie industriellen chemischen Abfall, Körperfluide, Getränke wie Fruchtsäfte und Weine und Trinkwasser. Der Ausdruck Ion oder ionische Spezies oder Anion oder Kation bedeuten hier Spezies in ionischer Form und Komponenten von Molekülen, die unter den Bedingungen der vorliegenden Erfindung ionisierbar sind.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung werden zunächst anhand der Anionenanalyse und unter Verwendung eines Separators in Form eines mit Anionen-Austauschharz beladenen Bettes erläutert. In [Fig. 1](#) ist als eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung schematisch ein Chromatographiegerät gezeigt. Das System umfasst einen unabhängigen wässrigen Strom, wie deionisiertes Wasser **10**, zweckmäßigerweise aus einem Vorratsbehälter, das zum Einlass **12** einer Elektrodenkammer **14** mit einer Elektrode **17** gepumpt wird und durch einen Elektrodenkammerauslass **16** austritt. Zur Anionenanalyse ist die Elektrode eine Kathode. Der Ausfluss vom Auslass **16** strömt an einer Proben-Einspritzöffnung **18** vorbei zum Einlass **20** eines Durchfluss-Separatorbettes **22** und aus dem Separatorbettauslass **24**. Das Separatorbett befindet sich typischerweise in einer Chromatographiesäule **26**, die mit einem chromatographischen Trennmedium geladen ist. Zur Analyse von Anionen ist das Trennmedium in Form eines Anionen-Austauschharzes, das herkömmlicherweise für die Ionen-Chromatographie benutzt wird.

[0026] Der Ausfluss vom Separatorbettauslass **24** fließt zum Einlass **28** des Suppressorbettes **30**. Wie im Folgenden erläutert, ist das Bett **30** geeigneterweise in der Form eines Kationen-Austauschharzbettes zur Unterdrückung bei der Anionenanalyse. Eine bevorzugte Form des Harzes ist ein mit Harzpartikeln geladenes Bett. Jedoch sind auch andere Harzbettformen brauchbar, z.B. das in der durch Bezugnahme hier eingefügten Parallelanmeldung beschriebene. Das Bett **30** dient zur Unterdrückung der Leitfähigkeit des Elektrolyten in dem von der Elektrodenkammer **14** dem Separatorbett **22** zugeführten Elutionsmittel, jedoch nicht der Leitfähigkeit der getrennten Anionen. Die Leitfähigkeit der getrennten Anionen wird üblicherweise im Unterdrückungsprozess verstärkt.

[0027] Bei der gezeigten Ausführungsform wird eine geeignete Probe durch das Proben-Einspritzventil **18** zugeführt, die in einer von der Elektrodenkammer **14** zugeführten Elutionsmittellösung mitgeführt wird. Eine Anode **32** befindet sich am Auslassende des Bettes **30** in intemem Kontakt mit dem darin befindlichen Harz. Der Ausfluss vom Bett **30** tritt durch eine Öffnung **34** aus und wird zu einem Detektor geleitet, vorzugsweise in der Form einer Durchfluss-Leitfähigkeitszelle **36**, von der die im Ausfluss gelösten Anionen erfasst werden.

[0028] In der Leitfähigkeitszelle **36** erzeugt die Gegenwart von Anionen ein elektrisches Signal, das proportional ist zur Menge des ionisierten Materials. Dieses Signal wird typischerweise von der Zelle **36** einem nicht gezeigten Leitfähigkeitsmessgerät zugeführt, so dass die getrennte Ionenspezies (Anionen für die Anionenanalyse) erfasst werden kann.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Erfassung durch die Ionenleitfähigkeit, und so wird das vorliegende System unter Verwendung eines Ionen-Leitfähigkeitsdetektors beschrieben. Auch andere Formen von Detektoren können verwendet werden, z.B. Detektoren zur Erfassung der Extinktion, Massenspektrometer und induktiv gekoppelte Plasmaspektrometer. Mit Bezug auf die vorliegende Erfindung wird die Erfassung anhand des Leitfähigkeitsdetektors **36** beschrieben.

[0030] Das System enthält ferner Einrichtungen zum Unter-Druck-Setzen des Ausflusses vom Bett **30** vor der Erfassung, um den schädlichen Einfluss von im System erzeugten Gasen (Wasserstoff und Sauerstoff) zu minimieren, wie im Folgenden beschrieben wird. Wie in [Fig. 1](#) gezeigt, enthält die Druckeinrichtung eine Strömungsdrossel **38** stromab der Leitfähigkeitszelle **36**, durch die das Ionen-Chromatographiesystem unter Druck gehalten wird.

[0031] Das Suppressorbett **30** besteht zweckmäßigerweise aus Austauschharz **39** in einer geeigneten, hohlen, nicht leitfähigen Säule **42**, typischerweise aus Kunststoff, wie er herkömmlicherweise für eine Ionen-Austauschsäule verwendet wird. Sie hat einen zylindrischen Hohlraum geeigneter Länge, z.B. 60 mm lang und 4 mm im Durchmesser. Sie ist beladen mit einem Kationen-Austauschharz hoher Leistungsfähigkeit, z.B. sulfoniertem Polystyrol. Das Harz wird geeigneterweise durch eine poröse Fritte in der Säule gehalten, die als Auslass für die Säule dient. Bei der gezeigten Ausführungsform ist die poröse Fritte eine poröse Elektrode (Anode) **32**, die in Doppelfunktion als Aufnahme für das Harz und als Elektrode dient. Eine geeignete, nicht gezeigte Gleichspannungsquelle verbindet Anode **32** und Kathode **17** in der Elektrodenkammer **14**.

[0032] Auch andere Formen von Ionenaustauschbetten können in der Säule **42** verwendet werden, z.B. eine poröse endlose Struktur mit ausreichender Porosität, die einen zur Anwendung in der Chromatographie ausreichenden Strom einer wässrigen Flüssigkeit ohne unzulässig hohen Druckabfall und mit ausreichend hoher Ionen-Austauschkapazität erlaubt, so dass sich eine leitende Brücke von Kationen oder Anionen zwischen den Elektroden bildet. Eine Ausführungsform der Struktur ist eine poröse Matrix oder ein schwammförmiges Material aus sulfoniertem, vernetztem Polystyrol mit einer Porosität von etwa 10 bis 15%, das einen Strom von etwa 0,1 bis 3 ml/min ohne übergroßen Druckabfall erlaubt.

[0033] Eine Barriere **40** trennt das Bett **30** vom Inneren der Elektrodenkammer **14** und verhindert einen signifikanten Flüssigkeitsstrom, erlaubt aber den Transport von Ionen ausschließlich der gleichen Ladung wie die Ladung der austauschbaren Ionen auf dem Harz im Bett **30**. Zur Anionenanalyse hat die Barriere **40** geeigneterweise die Form einer Kationen-Austausch-membran oder -stopfens, der die Elektrodenkammer vom Kationen-Austauschharz trennt.

[0034] Die Elektrode **17** in der Elektrodenkammer **14** besteht zweckmäßigerweise aus einer porösen Elektrode aus einem inerten Metall (z.B. Platin) und steht in innigem Kontakt mit der Barriere **40**. Eine Elektrode wird so hergestellt, dass eine Berieselung der Elektroden/Membran-Zwischenfläche ermöglicht wird, wenn Wasser durch die Elektrodenkammer **14** geleitet wird. Die Elektrode wird zweckmäßigerweise hergestellt durch Kräuseln und Formen einer Länge feinen Platindrahts, so dass ein etwa scheibenförmiger Gegenstand entsteht, der einen leichten Flüssigkeitsstrom durch seine Struktur und an der Elektroden/Membran-Zwischenfläche erlaubt. Ein guter Kontakt zwischen der scheibenförmigen Elektrode und der Barriere wird aufrechterhalten, indem einfach die eine gegen die andere gedrückt wird. Andere Einrichtungen, dies zu ermöglichen, bestehen darin, dass entweder die Leitung **44** oder **46** in die Elektrodenkammer eindringt und die Elektrode gegen die Membran gedrückt wird. Die Elektrode kann sich über den ganzen oder einen Teil des Strömungsweges der wässrigen Flüssigkeit durch die Elektrodenkammer **14** erstrecken, so dass sich ein inniger Kontakt mit dem fließenden wässrigen Strom ergibt.

[0035] In dem System sind geeignete Leitungen vorgesehen, die den Fluidstrom ermöglichen. Eine Leitung **44** leitet den wässrigen Flüssigkeitsstrom zum Einlass **12** der Elektrodenkammer **14**. Eine Leitung **46** verbindet den Elektrodenkammerauslass **16** und den Separatorbetteinlass **20**. Eine Leitung **48** verbindet den Auslass **24** des Separatorbetts **22** und den Einlass **28** des Suppressorbetts **30**. Eine Leitung **50** verbindet den Auslass **34** des Bettes **30** und die Leitfähigkeitszelle **36**. All diese Leitungen können aus engen Kunststoffrohren bestehen. Falls aber erwünscht, können die Leitungen **44**, **46** und **50** aus nicht rostenden Stahlrohren bestehen. Wenn diese Metallrohre die Platinelektroden berühren können, stellen sie den elektrischen Kontakt mit den Elektroden her und bilden gleichzeitig die Leitungen für den Fluidstrom. Dies bietet die Möglichkeit der Herstellung des elektrischen Kontakts mit den Elektroden, wobei es gleichzeitig einfach ist, ein Flüssigkeitsleck zu vermeiden.

[0036] Eine Linie X-X erstreckt sich über das Harz **39** im Bett **30**. Aus weiter unten erläuterten Gründen ist

das Harz **39** oberhalb der gestrichelten Linie vorherrschend oder vollständig in Form des Kationen-Gegenions der als Elektrolyt während der Trennung verwendeten Basis. Unterhalb der Linie X-X ist das Harz vorherrschend oder vollständig in Wasserstoffform. Die Linie X-X stellt die Zwischenfläche dar. Die Ausdrücke "Anionen- oder Kationen- oder Ionenaustauschbetten" beziehen sich hier auf Durchflussbetten von Anionen- oder Kationen-Austauschmaterial, durch das der wässrige Flüssigkeitsstrom fließt. Wenn nicht anders erwähnt, schließt der Begriff "Kationen" Wasserstoffionen und der Begriff "Anionen" Hydroxidionen aus. Wegen seiner leichten Verfügbarkeit und seiner bekannten Eigenschaften ist eine bevorzugte Form des Ionenaustauschbettes ein mit Harzpartikeln geladenes Austauschbett. Die Harzpartikel sind zweckmäßigerweise im Bett dicht gepackt, so dass sie eine durchgehende Ionenbrücke oder einen durchgehenden Strömungsweg für den Ionenstrom zwischen den Elektroden **17** und **32** ergeben. Auch muss ausreichend Raum für den wässrigen Strom vorhanden sein, so dass er ohne unzulässige Druckabfälle durch das Bett strömen kann.

[0037] Wie hier definiert, wird der Teil des Bettes **30** oberhalb der Linie X-X als Suppressorbett- und Elutionsmittelerzeugerbett-Einlassabschnitt **30a** bezeichnet. Umgekehrt wird der Teil des Bettes vor der Linie X-X als Suppressorbett-Auslassabschnitt **30b** bezeichnet. Wie gezeigt, befindet sich die Barriere **40** der Elektrodenkammer **14** angrenzend an den Betteinlassabschnitt **30a** und ist daher primär in der Kationenform.

[0038] Eine Möglichkeit der Formung des Bettes mit der X-X-Zwischenfläche besteht darin, das Bett mit Harz mit austauschbaren Ionen in Kationenform (z.B. Kalium) zu laden und Säure (z.B. Salpetersäure) durch das Bett zu pumpen, so dass der Bettauslassabschnitt **30b** in Wasserstoffform umgewandelt wird. Die Menge des Harzes in Wasserstoffform im Abschnitt **30b** kann in der Größenordnung von etwa 0,5 meg und die Menge des Harzes in Kationenform etwa 1,3 meg betragen. Alternativ kann das Harz in der Wasserstoffform geladen und eine vorbestimmte Menge Kationen-Hydroxid durch das Bett gepumpt werden, so dass es teilweise in Kationenform umgewandelt wird.

[0039] Das Arbeitsprinzip des Systems für die Anionenanalyse ist folgendes: Ein zu erfassende Anionen und ein Kationen-Hydroxid (z.B. Kalium) enthaltender wässriger Flüssigkeitsstrom fließt durch das Separatorbett **22** mit Anionen-Austauschharz mit austauschbaren Anionen, wobei ein flüssiger Ausfluss entsteht, der getrennte Anionen und das Kationen-Hydroxid enthält. Das Anionen-Austauschharz im Bett **22** hat eine geeignete, bekannte Leistungsfähigkeit, wie es für die Ionen-Chromatographie aus den US-Patenten 3 897 213, 3 920 397, 3 925 019 und 3 926 559 bekannt ist. Z.B. hat das Bett **22** typischerweise eine Gesamtkapazität von etwa 0,01 bis 0,1 Milliäquivalente. Bekanntermaßen ist die Anionen-Austauschkapazität des Separators niedrig im Vergleich zu der des Suppressors.

[0040] Das Verhältnis der Kapazitäten des Ionenaustauschharzes im Suppressorbett **30** zum Separatorbett **22** kann das gleiche sein wie es für die Ionen-Chromatographie unter Benutzung eines herkömmlichen geladenen Bettssuppressors verwendet wird, z.B. von 10:1 bis 1000:1.

[0041] Bei der Anionenanalyse, wenn das Wasser vom Behälter **10** gepumpt und ein polarisierendes Gleichspannungspotenzial zwischen Kathode **17** und Anode **32** angelegt wird, finden die folgenden Reaktionen statt.

[0042] Das Wasser wird elektrolysiert, und an der Anode **32** werden nach der folgenden Reaktion Wasserstoffionen gebildet:



[0043] Hierdurch wandern Kationen auf dem Kationen-Austauschharz **39** im Bett **30** zur Barriere **40**. Hierdurch werden wiederum Wasserstoffionen nach oben durch das Bett **30** verdrängt, wodurch eine ähnliche Verdrängung von vor ihnen befindlichen Kationen erfolgt. Die Kationen wandern unter dem Einfluss des elektrischen Feldes zur Barriere **40** und werden über die Barriere zur Kathode **17** in der Kathodenkammer **14** transportiert, während Wasser an der Kathode **17** elektrolysiert wird, so dass Hydroxidionen nach folgender Reaktion entstehen:



[0044] Die über die Barriere transportierten Kationen vereinigen sich mit den erzeugten Hydroxidionen und bilden in der Kathodenkammer **14** Kationen-Hydroxid. Aus dem Behälter **10** durch die Kammer **14** fließendes Wasser führt so das gebildete Kationen-Hydroxid zum Probe-Einspritzventil, wo die Probe in das Separatorbett **22** eingespritzt wird. Dort erfüllt das Kationen-Hydroxid seine Funktion als Ausfluss für die injizierten Analytione. Der Ausfluss vom Separatorbett **22** tritt durch die Auslassöffnung **24** und die Leitung **48** hindurch und rinnt

durch das Kationenformharz in den Einlassbettabschnitt **30a**, bis es das Wasserstoffformharz im Bettabschnitt **30b** erreicht, wo es neutralisiert wird, während die Kationen in Harz zurückbleiben. An dieser Stelle werden Anionensalze in ihre jeweilige Säure und das Kationen-Hydroxid in die schwach ionisierte Form umgewandelt.

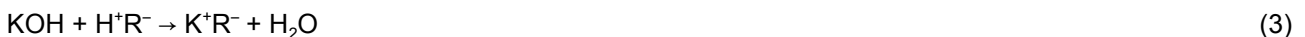
[0045] Die die getrennten Anionen enthaltende Flüssigkeit mit unterdrücktem Ausfluss verlässt das Bett **30** durch die Öffnung **34** und die Leitung **50** und passiert die Leitfähigkeitszelle **36**, in der die Leitfähigkeit der getrennten Anionen erfasst wird.

[0046] In einer alternativen, in [Fig. 1](#) nicht gezeigten Ausführungsform kann die unabhängige Wasserquelle weggelassen und der Ausfluss von der Leitfähigkeitszelle **36** in einer Rückleitung zur Einlassöffnung **12** der Elektrodenkammer als Quelle der wässrigen Flüssigkeit **10** rückgeleitet werden. In diesem Fall kann in die Rückleitung eine Abscheideeinrichtung, wie eine Anionen- und Kationen-Austauschharz enthaltende Säule, eingefügt werden, so dass die Analyse störende Ionen abgeschieden werden. Solche Abscheideeinrichtungen sind bekannt.

[0047] Der wässrige Strom in der Quelle **10** kann hochreines deionisiertes Wasser sein. Für manche Formen der Chromatographie kann es aber zweckmäßig sein, die Quelle mit einem Zusatz zu modifizieren, der mit der in der Elektrodenkammer **14** erzeugten Base (Säure) zu Eluiermitteln variabler Potenz reagiert. Für die Erzeugung einer Base umfassen solche bekannten Zusätze eine Quelle von Kohlensäure, Phenol, Cyanophenol und dergleichen. Für die Erzeugung einer Säure umfassen solche Zusätze m-Phenylendiamin, Pyridin, Lysin und Amino-Propionsäure.

[0048] Das Endergebnis der Elektrodenreaktionen und der Elektromigration der Harz-Gegenionen sind: die Erzeugung von Kationen-(z.B. Kalium-)Hydroxid im Bereich der Kathode und Elektrolytgasen an den beiden Elektroden. Im Einzelnen erzeugen die Elektrodenreaktionen Wasserstoff und Sauerstoff, die in das Chromatographiesystem eingeleitet werden. Werden diese Gase relativ zum Flüssigkeitsstrom in signifikantem Volumen erzeugt, kann ihre Gegenwart die Wirksamkeit der Chromatographie nachteilig beeinflussen. Dieses potenzielle Problem lässt sich beseitigen durch Anwendung des Boyleschen Gesetzes. Insbesondere lässt sich das System bei einem erhöhten Druck (z.B. 6,8 bis 102 atm (z.B. 100 bis 1500 psi)) betreiben, so dass die Gase auf ein Volumen komprimiert werden, das unbedeutend ist verglichen mit dem Strom wässriger Flüssigkeit. Der hierzu notwendige Druck ist abhängig vom Volumen der erzeugten Gase. Für ein typisches System reicht aber ein Druck von wenigstens 17 bis 34 atm (250 bis 500 psi) aus. Eine Möglichkeit zur Druckerhöhung besteht darin, stromab vom Detektor einen Strömungswiderstand anzuschließen, beispielsweise ein gewendeltetes Rohr **38** mit einer feinen Bohrung (z.B. drei Meter mit einem Durchmesser von 0,0127 cm (0,005 Zoll)). Hierdurch wird der Druck im ganzen Chromatographiesystem stromauf vom Detektor erhöht. Im gegenwärtigen System wird die Leitfähigkeitszelle vorzugsweise so aufgebaut, dass sie einem Druck von 102 atm (1500 psi) oder mehr oberhalb des Umgebungsdruckes standhält. Unter den meisten Bedingungen lässt sich ein niedrigerer Druck von 17 bis 34 atm (250 bis 500 psi) anwenden. Ein solcher Systemdruck kann hoch genug sein, die effektive Nutzung von Membransuppressoren zu stören.

[0049] Wenn die Wasserstoffionen/Kationen-Grenzlinie X-X erreicht ist, wird das Kationen(hier als Kalium gezeigt)Hydroxid als herkömmliche Unterdrückung nach folgender Formel neutralisiert:



worin R das Kationen-Austauschharz ist. K^+R^- bedeutet, dass das Ionenaustauschharz das Kation als ein austauschbares Ion zurückbehält.

[0050] Der Strom des Wasserstoffs "aufwärts" in der Harzphase zum Betteinlassabschnitt **30a** ist äquivalent dem Strom des Kationen-Hydroxids "stromab" in der beweglichen Phase zum Betteinlassabschnitt **30b**. Da bei verschiedenen Strompegeln Gleichgewicht herrscht, bleibt die Lage der Wasserstoff/Kationen-Grenzlinie X-X fest. Das System arbeitet somit als kontinuierlicher Erzeuger und Suppressor von Kationen-Hydroxid. In dieser Hinsicht ist das Endergebnis ähnlich dem der Parallelanmeldung. Im Gegensatz aber zur Parallelanmeldung fließt im vorliegenden System das Kationen-Hydroxid für eine Zeit außerhalb des Betts **30**, bevor es in dieses zurückkehrt. Dieser äußere Strömungsweg erlaubt die Verwendung eines herkömmlichen Separator-Harzbetts **22**.

[0051] Vorzugsweise wird die Konzentration der in der Elektrodenkammer **14** erzeugten Säure (oder Base) geregelt. Hierzu muss der mit der Konzentration in direkter Beziehung stehende Strom geregelt werden. Damit eine ausreichende Spannung zur Abgabe des vorbestimmten Stroms zur Verfügung steht, kann eine Rück-

kopplung vorgesehen werden. Somit wird der Strom überwacht, und wenn sich der Widerstand ändert, wird das Potenzial durch die Rückkopplung entsprechend geändert. Daher folgt die Spannung der Höhe des Stroms. Somit wird vorzugsweise ein derartiges System mit variablem Ausgangspotenzial verwendet (z.B. die Elektrophorese-Spannungsquelle EPS 600 der Firma Pharmacia Biotech oder die regelbare Stromquelle 220 der Firma Keithley).

[0052] Während des Betriebs des Systems zur Anionenanalyse besteht eine Grenze hinsichtlich der Fähigkeit, unterdrücktes Eluiermittel unbegrenzt zu erzeugen. Z.B. können die Analytionen (z.B. Chlorid und Bromid) in ihre Natriumsalze injiziert werden. Die Anionen werden am Anionen-Separator abgelagert, wo sie aufgelöst werden und schließlich als getrennte Spitzen von Kaliumchlorid und Kaliumbromid aus der Säule austreten. Die Natriumionen andererseits passieren den Separator und werden durch Ionenaustausch im Bett **30** auf dem Kationen-Austauschharz abgelagert. Daher wird eine kleine Menge Natrium im Kationenaustauschbett **30** zugeführt. Somit vermindert sich die Menge des Harzes in Wasserstoffform im Bett **30** um eine Menge, die gleich ist der Menge an abgelagertem Natrium. Bei einer kleinen einzigen Probe ist diese Menge gegenüber der Gesamtmenge von Wasserstoffionen sehr klein. Bei großen Proben ist es aber möglich, dass das gesamte Harz in Wasserstoffform durch die Kationen verdrängt wird. Eine einfache Möglichkeit, dieses potenzielle Problem über eine lange Nutzungszeit zu vermeiden, besteht darin, die Analyte vor der Injektion in Säureform umzuwandeln. Dann werden keine zusätzlichen mittleren Kationen dem Kationen-Pool im Bett **30** zugeführt. Da die Kationen in einem ständig zirkulierenden Pool eingeschlossen sind, sollte das Harz in Wasserstoffform an der Linie X-X fest gehalten werden, so dass die Bedingungen für eine unendliche Erzeugung und Suppression bewahrt werden.

[0053] Das System der [Fig. 1](#) wurde als System zur Analyse von Anionen beschrieben. Das System ist aber auch anwendbar auf die Analyse von Kationen. Hierzu ist die Elektrode **32** eine Kathode und die Elektrode **17** eine Anode. Die Polarität der Harze wird umgekehrt. Somit ist das Harz im Separatorbett **22** ein Kationen-Austauschharz, und das Harz im Bett **30** ist ein Anionen-Austauschharz. Hierbei wird anstelle Kationen-Hydroxid in der Elektrodenkammer **14** eine Säure erzeugt zur Verwendung als Elektrolyt im Eluiermittel im Separatorbett **22**.

[0054] Das System arbeitet, kurz beschrieben, bei der Kationenanalyse wie folgt. Der die zu erfassenden Kationen enthaltende wässrige Flüssigkeitsstrom und ein wässriges Säureelektrolyt-Eluiermittel werden durch das Kationen-Austauschharz enthaltende Separatorbett **22** geleitet. Der Ausfluss vom Separatorbett **22** strömt durch das Suppressorbett **30** mit dem Anionen-Austauschharz mit austauschbaren Hydroxidionen. Die Säure im Ausfluss wird in schwach ionisierte Form umgewandelt. Ein Teil des austauschbaren Harzes wird durch Anionen von der Säure verdrängt.

[0055] Bei der Kationenanalyse fließt der wässrige Strom von der Quelle **10** durch die durch die Barriere **40** getrennte und eine Anode enthaltende Elektrodenkammer **14**, wobei die Barriere einen Flüssigkeitsstrom zwischen Anodenkammer **14** und Suppressorbett **30** verhindert und eine Anionen-Transportbrücke zwischen ihnen bildet. An die negativ geladene Elektrode **32** und die positiv geladene Elektrode **17** wird ein elektrisches Potenzial angelegt. An der Elektrode **32** wird Wasser elektrolysiert; es entsteht Hydroxid, so dass Anionen auf dem Anionen-Austauschharz unter dem Einfluss des elektrischen Feldes zur Barriere **40** wandern und über die Barriere zur positiv geladenen Anode **17** in der Elektrodenkammer **14** transportiert werden, während Wasser in der Kammer **14** elektrolysiert wird und Wasserstoffionen entstehen, die sich mit den transportierten Anionen vereinigen und in der Elektrodenkammer **14** Säure bilden. Das die so erzeugte Säure enthaltende wässrig-flüssige Eluiermittel fließt von der Kammer **14** zum Separatorbett **22**. Die vom Suppressorbett **30** ausströmende Flüssigkeit strömt am Detektor **36** vorbei, in dem die getrennten Kationen erfasst werden.

[0056] Die austauschbaren Kationen oder Anionen für das Suppressorbett **30** und somit für den sauren oder basischen Elektrolyten im wässrigen Eluiermittel müssen ferner ausreichend wasserlöslich in Basen- oder Säureform sein, um bei den gewünschten Konzentrationen benutzt zu werden. Geeignete Kationen sind Metalle, vorzugsweise Alkalimetalle, wie Natrium, Kalium, Lithium und Cäsium. Bekannte Füllmaterialien für hochleistungsfähige Ionenaustauschharzbetten sind für diesen Zweck geeignet. Typischerweise können die Harzträgerpartikel in Kalium- oder Natriumform sein. Kalium ist wegen seiner hohen Konduktanz ein besonders wirksames austauschbares Kation. Geeignete andere Kationen sind Tetramethylammonium und Tetraethylammonium. Analog sind geeignete austauschbare Anionen für die Kationenanalyse Chlorid, Sulfat und Methansulfonat. Harzträgerpartikel für diese austauschbaren Anionen umfassen Dowex 1 und Dowex 2.

[0057] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist in [Fig. 2](#) gezeigt. Da viele der Komponenten der Ausführungsformen der [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) dieselben sind, sind gleiche Teile mit gleichen Nummern bezeichnet.

Auch die Beschreibung gleicher Teile wird durch Bezugnahme eingeschlossen. Wie die Ausführungsform der [Fig. 1](#) kann die der [Fig. 2](#) mit einer herkömmlichen Separatorsäule verwendet werden, die mit einem Ionenaustauscharzbett gefüllt ist.

[0058] Der prinzipielle Unterschied zwischen den Ausführungsformen der [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) besteht darin, dass bei letzterer zwei externe Elektrodenkammern vorgesehen sind, so dass die Analytationen keine der Elektroden berühren können. Zur Anpassung an diesen Unterschied gibt es eine Änderung im Fließschema durch das System.

[0059] In [Fig. 2](#) strömt wässrige Flüssigkeit von der Quelle **10** durch die Leitung **44** zu der die Elektrode **17** enthaltenden Elektrodenkammer **14**, in der der Elektrolyt in der gleichen Weise, wie anhand [Fig. 1](#) beschrieben, erzeugt wird. Für die Anionenanalyse fließt das Kationen-Hydroxid (z.B. Kaliumhydroxid) durch die Leitung **46** und führt die durch die Einspritzöffnung **18** eingespritzte Probe in das in der Chromatographiesäule **26** enthaltene Separatorbett **22**. Wie bei der Ausführungsform der [Fig. 1](#), erfolgt die Trennung im Separatorbett **22** in herkömmlicher Weise.

[0060] Die vom Separatorbett **22** ausströmende Flüssigkeit fließt in das Suppressorbett **30** der gleichen allgemeinen, oben beschriebenen Art. In diesem Fall ist die im Auslassabschnitt des Bettes **30** angeordnete Elektrode weggelassen. Ihre Funktion erfüllt eine zweite Elektrodenkammer **52** mit einer Elektrode **54**. Das Innere der Elektrodenkammer **52** ist vom Separator und Elutionserzeugerbett **30** durch eine Barriere **56** getrennt, die in engem Kontakt mit einer porösen Elektrode **54** steht. Der Aufbau der Elektrodenkammer **52**, ihrer Elektrode **54** und der Barriere **56** ist der gleiche, wie oben anhand der Elektrodenkammer **14** beschrieben. Der Unterschied zwischen den Elektrodenkammern **14** und **52** besteht darin, dass die Polarität der Elektrode **17** entgegengesetzt ist der der Elektrode **54**, so dass eine elektrische Bahn entsteht, wenn den Elektroden ein Gleichstrom aufgedrückt wird. Die Elektrodenkammer **52** hat eine der Elektrode **32** analoge Funktion. Bei Anionenanalyse ist die Elektrode **54** eine Anode und die Elektrode **17** eine Kathode. Die oben beschriebene Reaktion (1) erfolgt in der Elektrodenkammer **52**.

[0061] Eine wässrige Flüssigkeit (z.B. Wasser) wird aus einer geeigneten Quelle in die Elektrodenkammer (**54**) gepumpt. Eine Quelle besteht darin, den Ausfluss von der Leitfähigkeitszelle **36** stromab von der Strömungsdrossel **38** durch eine Leitung **58** zurückzuleiten. Der Ausfluss von der Elektrodenkammer **52** fließt in der Leitung **60** ins Abwasser.

[0062] Die durch die anodische Reaktion (1) in der Elektrodenkammer **52** gebildeten Wasserstoffionen strömen über die Barriere **56** in den Bettabschnitt **30b**, wo sie die Wasserstoffionen verdrängen und, andererseits, Kationen durch das Bett **30** in der oben beschriebenen Weise nach "oben" strömen. Die Kationen passieren die Barriere **40** in die Elektrodenkammer **14**, wo die kathodische Reaktion (2) erfolgt und wo sie eine äquivalente Anzahl von an der Kathode erzeugten Hydroxidionen aufnehmen. Das so entstandene Hydroxid-Kation wird als Elektrolyt-Eluiermittel in die Leitung **46** und in der oben beschriebenen Weise in das Separatorbett **22** geleitet. Das Ionenaustauscharz wird in der Säule **42** durch die Kunststoffritten **62a** und **62b** in der Säule **42** gehalten.

[0063] Ein Vorteil des Geräts der [Fig. 2](#) gegenüber dem der [Fig. 1](#) ist, dass die Analytationen daran gehindert werden, eine der Elektroden zu berühren. Da die Elektroden eine oxidierende bzw. reduzierende Umgebung bilden, werden mögliche elektrisch aktive Analytationen daran gehindert, an den Elektroden Reaktionen einzugehen, die ihre nachfolgende Erfassung und Messung beeinträchtigen würden. Die Isolation der Elektroden vermeidet diese potenzielle Schwierigkeit.

[0064] [Fig. 3](#) zeigt eine dritte Ausführungsform der Erfindung mit zwei Elektrodenkammern wie bei der der [Fig. 2](#). Der Unterschied zwischen den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) besteht in dem Strömungssystem der wässrigen Flüssigkeit. Im Einzelnen wird bei [Fig. 3](#) Wasser von einer unabhängigen Quelle **64** durch eine Leitung **66** in die Elektrodenkammer **52** und von dort durch eine Leitung **68** zur Elektrodenkammer **14** geleitet. Somit fließt der Ausfluss aus der Elektrodenkammer **52** durch die Leitung **68** und bildet einen wässrigen Strom durch die Elektrodenkammer **14**, der als Eluiermittel dient, das durch die Leitung **46** am Proben-Einspritzventil **18** vorbei und in das Separatorbett **22** fließt. Ansonsten haben die beiden Systeme die gleiche Arbeitsweise. Wie in den Ausführungsformen der [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) bildet die Linie X-X eine Trennlinie zwischen dem Einlassbettabschnitt **30a** und dem Auslassbettabschnitt **30b**. Für die Anionenanalyse ist der Teil oberhalb der Linie X-X in erster Linie in der Kationenform und der Teil unter der Linie X-X in erster Linie in der Wasserstoffionenform.

[0065] Wie bei der Ausführungsform der [Fig. 1](#) kann das System durch geeignete Änderungen der Polarität

der Elektroden **17** und **56** und des im Separatorbett **22** und im Suppressor **30** verwendeten Harzes zur Benutzung zur Kationenanalyse umgewandelt werden.

[0066] Die weitere, schematisch in [Fig. 11](#) gezeigte Ausführungsform ist ähnlich der der [Fig. 1](#) mit der Ausnahme, dass sie eine Harzbrücke zwischen Barriere **40** und Elektrode **17** in der Elektrodenkammer **14** aufweist. Gleiche Bezugszeichen werden zur Bezeichnung gleicher Teile in den Ausführungsformen der [Fig. 1](#) und [Fig. 11](#) verwendet. In beiden Figuren sind die Ströme und Reaktionen die gleichen; die Beschreibung der [Fig. 1](#) wird hier durch Bezugnahme eingeschlossen.

[0067] In der schematischen Darstellung der [Fig. 11](#) ist Ionenaustauschharz in Form eines verbindenden Ionenaustauschharzbettes **70** in eine Säule **72** gefüllt, die ihrerseits in offener Verbindung und in direktem Kontakt steht mit einem Ionenaustauschharzbett **74** in der Elektrodenkammer **14**. Die Kombination der aufgefüllten Betten **70** und **74** bildet eine elektrische Verbindung zwischen der geladenen Barriere **40** und der Elektrode **17**.

[0068] [Fig. 12](#) zeigt einen Querschnitt der Vorrichtung der [Fig. 11](#). Wie dargestellt, fließt Wasser durch einen Einlasskanal **80a** einer Endkappe **80**, die in einen Block **82** geschraubt ist. Das Suppressorbett **30** ist in einer zylindrischen Bohrung im Block **82**, in der Säule **42** und in der Endkappe **84** enthalten, in die das andere Ende der Säule **42** eingeschraubt ist. Die unterdrückte Flüssigkeit strömt durch den Kanal **84a** der Endkappe **82**. Die Elektrode **32** als Anode zur Erzeugung einer Base hat die Form einer quer zur Strömung angeordneten porösen Durchfluss-Platinelektrode, die durch einen Drucksitz zwischen Säule **42** und Endkappe **84** gehalten wird.

[0069] Die Säule **72** dient als Behälter zur Überbrückung oder Verbindung der Ionenaustauschharzbetten **30** und **74**. Die Säulen **42** und **72** bilden eine T-Verbindung im Block **82** und ermöglichen eine offene Verbindung zwischen Harz **30** und Harz **70**. Die Säule **72** ist an einem Ende in die Oberseite des Blocks **82** und mit dem anderen Ende in die Unterseite des Blocks **86** geschraubt. Eine ähnliche T-Verbindung befindet sich im Block **86**. Die Ionenaustauschbarriere **40** ist im Drucksitz am unteren Ende der Säule **88** im Block **86** angeordnet. Das Ionenaustauschharzbett **74** befindet sich innerhalb der Säule **88**, auf die eine Endkappe **90** mit einer Durchflussöffnung **90a** geschraubt ist. Die Elektrode **17** wird durch eine Endkappe **90** gehalten. Die Säule **88** ist in eine Ausnehmung in der Endkappe **90** an einem Ende und in eine Ausnehmung im Block **86** geschraubt. Die Säule **88** wird an einem Ende durch die Endkappe **92** gehalten, die einen Auslasskanal **92a** aufweist. Die Funktion des in [Fig. 12](#) gezeigten Geräts wurde anhand der [Fig. 1](#) und [Fig. 11](#) beschrieben.

[0070] Eine geeignete Harzbrücken-Ionenrückflusseinrichtung der in den [Fig. 11](#) und [Fig. 12](#) gezeigten Art zur KOH-Erzeugung ist folgendermaßen aufgebaut. Die Elektrodenkammer **14** (4 bis 6 mm Innendurchmesser (ID) × 20 bis 40 mm Länge) ist mit einem sulfonierten Harz in K⁺-Form gefüllt und enthält an ihrem Auslass eine perforierte Pt-Kathode **17**. Die Säule **42** (4 bis 6 mm ID × 40 bis 60 mm Länge) besteht aus einem stromab gelegenen Bett (20 bis 30 mm Länge) eines sulfonierten Harzes in K⁺-Form und einem stromab gelegenen Bett (20 bis 30 mm Länge) aus einem sulfonierten Harz in H⁺-Form und enthält an ihrem Auslass eine perforierte Pt-Kathode. Die Elektrodenkammer **14** ist elektrisch mit dem stromauf gelegenen Bett (K⁺-Ionenform) in der Säule **42** über eine Ionenaustausch-Harzbrücke verbunden, die aus einem Kationenaustausch-Membranstopfen und einem Bett aus sulfoniertem Harz in K⁺-Form besteht.

[0071] In einer weiteren, in [Fig. 13](#) gezeigten Ausführungsform wird eine Ionenaustauschbett-Harzbrücke zwischen Barriere **40** und Elektrode **17** in der Elektrodenkammer **14** auch in der zweiten Elektrodenkammer **52** verwendet; sie bildet einen elektrischen Kontakt zwischen Barriere **56** und Elektrode **54** der in [Fig. 2](#) gezeigten Art. In den [Fig. 2](#), [Fig. 12](#) und [Fig. 13](#) sind gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen bezeichnet. Im Gegensatz zur Ausführungsform der [Fig. 11](#) und [Fig. 12](#) befindet sich die Pt-Elektrode **54** in der Kammer **52** statt in der Säule **42**. Zur Erzeugung von KOH ist die Kammer **52** als Säule (z.B. 4 bis 6 mm ID × 20 bis 40 mm Länge) ausgebildet, die mit einem Ionenaustauschharzbett **94** hoher Leistungsfähigkeit (z.B. sulfoniertes Harz) in H⁺-Form gefüllt und an ihrem Einlass mit einer perforierten Pt-Elektrode **54** versehen ist. Die Kammer **14** ist durch eine Harzbrücke mit dem stromauf gelegenen Bett (K⁺-Ionenform) des Suppressorbetts **30** verbunden. Das H⁺-Ion, das in der Kammer **52** erzeugt wird, die mit dem stromab gelegenen Bettbereich (H⁺-Ionenform) des Suppressorbetts **30** verbunden ist, verwendet eine ähnliche Harzbrücke. Ionenaustauschharz in Form eines verbindenden Ionenaustauschharzbettes **96** ist in eine Säule **98** gefüllt, die ihrerseits in offener Verbindung und in direktem Kontakt mit dem Anionen-Austauschharzbett **94** in der Elektrodenkammer **52** steht. Die Kombination der geladenen Betten **94** und **96** bildet eine elektrische Verbindung zwischen der geladenen Barriere **56** und der Elektrode **54**. Die Harzbrücke besteht aus einem Kationenaustausch-Membranstopfen und einem Bett aus sulfoniertem Harz in K⁺- oder H⁺-Form. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes entstehen im Suppressorbett **30** ein Ionenrückfluss von K⁺-Ionen und eine chemische Unterdrückung von OH⁻-Ionen, und die an der Anode der H⁺-Ionen-Erzeugungssäule erzeugten H⁺-Ionen wandern stetig durch die Harzbrücke in das

Suppressorbett **30** und führen H^+ -Ionen zu, die zur chemischen Unterdrückung von OH^- -Ionen verwendet werden.

[0072] In einer weiteren Ausführungsform der Harzbrückeneinrichtung werden zwei oder mehr Elektrodenkammern zur KOH-Erzeugung oder/und H^+ -Ionenerzeugung verwendet. Dies erhöht die Fähigkeit zur Erzeugung von KOH mit deutlich höheren Konzentrationen ohne übermäßige Erhitzung. Eine Harzbrücken-Suppressorvorrichtung mit zwei Elektrodenkammern zur KOH-Erzeugung und zwei Elektrodenkammern zur H^+ -Ionenerzeugung ist in [Fig. 14](#) gezeigt. Gleiche Teile der anderen Figuren sind mit gleichen Bezugszeichen bezeichnet.

[0073] In [Fig. 14](#) enthält eine dritte Elektrodenkammer **100** ein Ionenaustauschharzbett **102**, das in offener Verbindung mit einem verbindenden Ionenaustauschharzbett **103** in einer Säule **106** steht. Die Betten **102** und **104** bilden eine elektrische Verbindung zwischen der Barriere **108** und der Elektrode **110** am Auslass der Kammer **100**. Die Bauteile der Elektrodenkammer **100** und die elektrische Verbindung zwischen Elektrode **110** und Barriere **108** sind wie mit Bezug auf die Elektrodenkammer **14** und die Ionenaustausch-Harzbettbrücke in [Fig. 13](#) beschrieben.

[0074] Eine vierte Elektrodenkammer **120** ist der gleichen Art wie die Elektrodenkammer **52** der [Fig. 13](#). Sie enthält eine Elektrode **122** an ihrem Auslass, ein Ionenaustauschharzbett **124** in der Elektrodenkammer und eine Säule **126**, die mit der Säule **42** verbunden ist und ein Ionenaustauschharz **128** enthält, das eine elektrische Verbindung zwischen Elektrode **122** und Barriere **130** bildet, wie mit Bezug auf die Elektrodenkammer **52** beschrieben.

[0075] Die Strömung durch das System ist wie folgt abgewandelt. Ein wässriger Strom (Wasser) tritt in der Leitung **132** in ein Ende der Elektrodenkammer **14** ein, strömt durch die Kammer an der Elektrode **17** vorbei und über die Leitung **134** in die Einlassöffnung der Elektrodenkammer **100**. Von dort strömt der Ausfluss in der Leitung **136** zur Proben-Einspritzpumpe **18** und zur Separatorsäule **22**, die er über die Leitung **138** verlässt.

[0076] In einem stromab gelegenen Teil der Säule strömt die unterdrückte Flüssigkeit durch eine Leitung **140** zur Leitfähigkeitszelle **36**, über eine Leitung **144** zur Elektrodenkammer **120** und durch eine poröse Elektrode **122** und eine Leitung **146** zurück zur Einlassöffnung der Elektrodenkammer **52**. Nach Durchlaufen der Kammer **52** und der porösen Elektrode **54** strömt das Ausflussfluid durch Leitung **148** zur Drossel **38** und ins Abwasser.

[0077] In diesem Gerät wird die in der ersten Elektrodenkammer erzeugte KOH-Lösung in die KOH erzeugende zweite Elektrodenkammer geleitet, um die Gesamtkonzentration des erzeugten KOH zu erhöhen. Wenn beispielsweise jede KOH erzeugende Elektrodenkammer mit einem Strom von 40 mA beaufschlagt wird und 25 mM KOH bei 1,0 ml/min erzeugt, ist die Harzbrücken-Ioneneinrichtung mit zwei KOH erzeugenden Elektrodenkammern in der Lage, 50 mM KOH bei 1,0 ml/min zu erzeugen. Die die zweite Säule verlassende Lösung wird dann zur chromatographischen Ionentrennung verwendet. Die beiden KOH erzeugenden Elektrodenkammern sind an das gleiche Suppressorbett angeschlossen und teilen sich eine gemeinsame K^+ -Ionenquelle. Zur weiteren Erhöhung der Konzentration des erzeugten KOH können zusätzliche KOH erzeugende Elektrodenkammern hinzugefügt werden. Ein deutlicher Vorteil der Harzbrücken-Ionenrückflusseinrichtung mit mehreren KOH und H^+ erzeugenden Elektrodenkammern ist, dass die Arbeitsspannung der Einrichtung geringer ist, weil nämlich der angelegte Strom unter den mehreren Elektrodenkammern aufgeteilt wird. Daher können höhere Ströme angewandt werden, um KOH mit höheren Konzentrationen zu erzeugen, ohne dass man durch übermäßige Erhitzung eingeschränkt wäre.

[0078] Die elektrische Verbindung ist auch durch Verwendung einer Salzbrücke möglich, wie in [Fig. 15](#) gezeigt. Wie dargestellt, ist die KOH-Erzeugungssäule an das stromauf gelegene Bett (K^+ -Ionenform) des Suppressorbetts durch eine Salzbrücke angeschlossen, die aus einer kurzen Säule (z.B. 4 bis 6 mm ID \times 10 bis 20 mm Länge) besteht, die mit einer konzentrierten Lösung aus Kaliumsalz gefüllt und an beiden Enden mit undurchlässigen Kationen-Austauschmembranstopfen versehen ist. Die Arbeitsweise der Salzbrücken-Ionenrückflusseinrichtung ist ansonsten ähnlich der der Harzbrücken-Ionenrückflusseinrichtung.

[0079] In [Fig. 15](#) sind gleiche Teile mit den gleichen Bezugszeichen versehen wie bei der Harzbrückeneinrichtung der [Fig. 11](#) mit einer einzigen Elektrodenkammer. Hier ist die elektrisch leitende Salzlösung **154** in der Säule **72** untergebracht und bildet eine elektrisch leitfähige Brücke zwischen der Barriere **40** und einer ähnlichen Barriere **156**. Es kann jegliche Salzlösung verwendet werden, die eine elektrische Verbindung zwischen Anode **32** und Kathode **17** über die Membran **40**, die Salzbrücke **154** und die Barriere **156** und durch das Ionenaustauschharz **74** bildet.

[0080] Die Barrieren an beiden Enden der Salzbrücke halten die Salzlösung an Ort und Stelle. Sonst würde sie in das Harzbett **30** oder das Harzbett **74** strömen. So wird der Einschluss durch solche Barrieren in einem solchen zweiphasigen System verwendet. Die Salzlösung in der Verbindungssäule **72** ist von der Art, die den Ionentransport aus dem stromauf gelegenen Teil des Bettes **30** und in das Ionenaustauschharzbett **74** der Elektrodenkammer **52** zur Erzeugung von KOH erlaubt.

[0081] Die folgende Ausrüstung wurde zur Durchführung einer Reihe von Versuchen verwendet, die zur Illustration der vorliegenden Erfindung in den Beispielen angeführt sind.

[0082] Die Vorrichtung hatte den in [Fig. 1](#) gezeigten Aufbau. Diese Vorrichtung wird im Folgenden als IRD-2 bezeichnet. Die Suppressor- und Ausflusserzeugungssäule **42** und die Elektrodenkammer **14** bestanden aus einem einzigen Kunststoffblock. Die Säule **42** war von der Elektrodenkammer **14** durch eine Barriere **40** in Form einer Scheibe aus einer Kationen-Austauschmembran getrennt. Die verwendete Membran war eine Membran der Firma Membrane International, Glenrock, New Jersey (mit der Bezeichnung Kationen-Austauschmembran MAI-7000). Die Barriere ist vorzugsweise ausreichend dick bemessen, da sie dem Druck von HPLC standhält. Zweckmäßigerweise ist die Membran wenigstens etwa 0,1 mm dick. Die Elektrode **17** kann in Form einer Länge gekräuselten Platindrahtes ausgeführt sein, die gegen die Membran gedrückt wird.

[0083] Das im Bett **30** verwendete Kationen-Austauschharz war entweder ein Dowex 50WX8 200-400-Gitter oder ein ähnliches Harz auf Styrol-Divinylbenzol-Basis, ebenfalls mit 8% vernetzt und einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 18 µm.

[0084] Das Harz im Bett **30** wurde anfänglich in Kalium-Ionenform geladen. Dann wurde eine genau abgemessene Menge von 0,01 M Salpetersäure durch das Bett gepumpt, so dass der untere Auslassabschnitt in Wasserstoffform umgewandelt wurde. In den meisten Fällen betrug die Menge von Harz in Wasserstoffform 0,5 Milliäquivalent. Der verbleibende obere Teil des Harzes in Kaliumform betrug etwa 1,3 Milliäquivalent.

[0085] (Alternativ könnte das Harz als Wasserstoffform geladen und eine genau abgemessene Menge von Kaliumhydroxid könnte durch das Bett gepumpt werden, so dass es teilweise in die Kaliumform umgewandelt wird. Eine weitere Möglichkeit der Herstellung dieser Kammer wäre die Schichtung genau abgemessener Mengen von Harzen in Wasserstoff- und Kaliumform in der Säule **42**.)

[0086] Die chromatographische Pumpe, der Probeneinspritzer, die Leitfähigkeitszelle und der Detektor waren typische Komponenten eines Ionen-Chromatographiesystems, hergestellt von der Dionex Corporation, Sunnyvale, Kalifornien.

[0087] Die Strömungsdrössel war eine Spule aus einem gewendelten Rohr mit feiner Bohrung (z.B. drei Meter mit 0,005 Zoll ID).

[0088] Die Anionen-Separatorsäulen waren üblicher Art, hergestellt von der Dionex Corporation.

[0089] Eine der beiden folgenden Spannungsquellen wurde benutzt: Elektrophorese-Spannungsquelle EPS 600 der Pharmacia Biotech und die programmierbare Stromquelle der Firma Keithley, Modell 220.

Beispiel 1

Separatorsäule: Dionex-AG-11-Säule, 50 mm lang, 4 mm ID.

Probengröße: 19 µl

Probe: eine Lösung enthaltend Fluorid, Chlorid, Nitrat und Sulfat; 0,0001 M in jedem Ion.

Wasserstrom: 1 ml/min

Spannungsquelle: EPS 600, eingestellt auf einen konstanten Strom von 6 mA. Das (gemessene) Ausgangspotenzial war 30 V.

[0090] [Fig. 4A](#) und [Fig. 4B](#) zeigen die Chromatogramme für zwei im Abstand von acht Stunden ausgeführte Injektionen. Während der acht Stunden wurde der Strom durch das Bett **30** aufrechterhalten. Dieser Versuch zeigt die Fähigkeit des Systems, Eluiermittel reproduzierbarer Konzentration zu liefern und es nach einigen Stunden dauernder Benutzung zu unterdrücken. Nachfolgende Versuche zeigten, dass dieses Verhalten nach einigen Tagen der Benutzung wiederholt werden kann.

Beispiel 2

[0091] Mit der gleichen Gerätschaft und den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurden die Elutionszeiten der einzelnen Ionen bei verschiedenen Strömen gemessen. Ionen wurden als 0,0001-M-Lösungen injiziert, mit folgendem Ergebnis:

Ion	Strom (mA)	Spannung (V)	t_E (min)	$t_E - t_V$ (min)	k'
Sulfat	3,9	22	7,47	6,84	10,86
Sulfat	8,1	39	2,47	1,84	2,92
Sulfat	12,0	47	1,5	0,87	1,38
Chlorid	0,5	6	2,73	2,1	3,33
Chlorid	1,0	9	1,82	1,19	1,89
Chlorid	1,9	14	1,3	0,67	1,06
Chlorid	3,9	24	1,01	0,38	0,6
Fluorid	0,5	6	1,07	0,44	0,7
Fluorid	1,0	9	0,87	0,24	0,38
Fluorid	1,9	14	0,78	0,15	0,23
Fluorid	3,9	24	0,72	0,09	0,14

t_E ist die Elutionszeit des Ions

t_V ist die Zeit, die zur Leerung des Innenraumvolumens des Separatorbetts erforderlich ist

k' ist definiert als $(t_E - t_V)/t_V$

[0092] Die Ergebnisse sind in [Fig. 5](#) dargestellt, die zeigt, wie die Elution eines Ions durch einfaches Variieren des durch das System geleiteten Stroms manipuliert werden kann.

Beispiel 3

[0093] Bei diesem Versuch wurde die Spannungsquelle Keithley 220 verwendet, mit der in einer programmierten Reihe von Schritten der IRD-2 Strom zugeführt wurde. Ansonsten waren die Bedingungen die gleichen wie in den Beispielen 1 und 2.

[0094] Die der IRD-2 zugeführten Ströme und die Dauer der Schritte waren folgende:

Strom (mA): 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20

Dauer (s): 60 60 1 1 1 1 1 1 60 1 1 1 1 1 1 1 1 1 216

[0095] Eine Probe mit den Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrat, Sulfat und Phosphat mit Konzentrationen von 2, 3, 10, 15 bzw. 15 mg/l wurde bei einem Strom von 2 mA in der IRD-2 injiziert. Das Stromprogramm wurde im Augenblick der Injektion gestartet.

[0096] [Fig. 6](#) zeigt das erhaltene Chromatogramm und illustriert, wie ein stufenförmiger Strom zur Elution von Ionen weit unterschiedlicher Ionenaustausch-Affinitäten innerhalb eines praktischen Zeitintervalls angewendet werden kann.

Beispiel 4

[0097] Bei diesem Versuch wurde eine Dionex-Säule AS-11 mit 250 mm Länge und 4 mm ID verwendet.

[0098] Die Spannungsquelle war eine Keithley, Modell 220.

[0099] Die Elutionszeiten der Ionen Fluorid, Acetat, Format, Chlorid und Nitrat wurden für verschiedene der

IRD-2 zugeführte Ströme festgestellt. Die Ergebnisse sind die folgenden, graphisch dargestellt in [Fig. 7](#).

Ion	Strom (mA)	t_E (min)	t_E-t_V (min)	k'
Fluorid	0,5	4,47	2,97	1,98
Fluorid	1,0	3,16	1,66	1,11
Fluorid	2,0	2,34	0,84	0,56
Fluorid	4,0	1,92	0,42	0,28
Fluorid	8,0	1,72	0,22	0,147
Acetat	0,5	5,03	3,53	2,35
Acetat	1,0	3,49	1,99	1,33
Acetat	2,0	2,57	1,07	0,71
Acetat	4,0	2,05	0,55	0,37
Acetat	8,0	1,80	0,30	0,20
Format	0,5	6,93	5,43	3,62
Format	1,0	4,53	3,03	2,02
Format	2,0	3,11	1,61	1,07
Format	4,0	2,31	0,81	0,54
Format	8,0	1,92	0,42	0,28
Chlorid	0,5	20,75	19,25	12,8
Chlorid	1,0	12,05	10,55	7,03
Chlorid	2,0	7,13	5,63	3,75
Chlorid	4,0	4,4	2,9	1,93
Chlorid	8,0	3,1	1,6	1,07
Nitrat	2,0	20,3	18,8	12,5
Nitrat	4,0	11,7	10,2	6,8
Nitrat	8,0	6,97	5,47	3,65

Beispiel 5

[0100] Unter Verwendung der AS-11-Säule und bei einem der IRD-2 zugeführten Strom von 0,5 mA wurde ein Gemisch aus Fluorid-, Acetat- und Formationen getrennt. Die Konzentration der injizierten Ionen betrug in jedem Fall 0,0001 M. Der Chromatograph war der in [Fig. 8](#) gezeigte. Die Spitzen für Fluorid, Acetat und Format lagen jeweils bei 4,57, 5,12 bzw. 7,00 min.

Beispiel 6

[0101] Mit der Dionex-AS-11-Säule wurden die fünf Anionen, nämlich Fluorid, Acetat, Format, Chlorid und Nitrat getrennt. Der dem Bett **30** zugeführte Strom war programmiert und wurde zwischen 0,5 mA während 10 min und 8,0 mA während 15 min hin- und hergeschaltet.

[0102] Das Probengemisch (0,0001 M in jedem Ion) wurde 2,5 min nach dem Übergang von 8 mA auf 0,5 mA

injiziert. Das Chromatogramm ist in [Fig. 9](#) gezeigt. Die Spitzen für Fluorid, Acetat, Format, Chlorid und Nitrat lagen bei 3,23, 3,53, 4,72, 9,80 bzw. 13,85 min.

[0103] Dies ist ein weiteres Beispiel, wie ein programmierter Strom die Trennung der Ionen weit unterschiedlicher Ionenaustausch-Affinitäten zu Stande bringen kann.

Beispiel 7

[0104] Bei diesem Beispiel diente als Eluiermittelerzeuger/-suppressor ein schwammförmiges Durchfluss-Kationenaustauschbett.

[0105] Styrol und Divinylbenzol wurden in Gegenwart eines geeigneten Katalyten und eines Porenbildners copolymerisiert. Ein Porenbildner ist ein Zusatz, der, wenn er nach abgeschlossener Polymerisation entfernt wird, in der polymerisierten Struktur eine Makroporosität erzeugt. Diese Porosität sollte so beschaffen sein, dass sie einen leichten Flüssigkeitsstrom durch die Polymerphase gestattet, während gleichzeitig angemessene Kontaktflächen zwischen Polymer und flüssiger Phase bestehen. Der Porenbildner kann ein fein verteilter Festkörper sein, der durch Verdünnung in einer Säure oder Base (z.B. Calciumcarbonat oder Siliziumdioxid) entfernt werden kann, oder es kann ein Lösungsmittel sein, das bei seiner Bildung von dem Polymer abgewiesen und nachfolgend durch ein anderes Lösungsmittel oder Wasser verdrängt wird. Geeignete flüssige Porenbildner umfassen z.B. einen Alkohol, der gemäß der in *Analytical Chemistry*, Band 68, Nr. 2, S. 315-321, 15. Januar 1996, beschriebenen Weise benutzt wird.

[0106] Nach Entfernung des Porenbildners wird das Polymer durch bekannte Sulfoniermittel sulfoniert, z.B. durch konzentrierte Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure.

[0107] Eine geeignete Form für das Polymer ist eine zylindrische Stange, die nach Sulfonierung und Umwandlung in eine geeignete Metall-Ionenform in den zylindrischen Hohlraum der Eluiermittelerzeugungssäule gelegt werden kann. Vorzugsweise wird die Ionenaustauschstange in die Säule in leicht geschrumpfter Form eingeführt, so dass sie bei ihrer typischen Verwendungsart anschwillt und einen dichten Sitz mit der Wand der Säule und den Kation-Austauschmembranen bildet, die die Ionenaustauschstange von den Elektrodenkammern trennen.

[0108] Als letzter Schritt wird die Stange so behandelt, dass der dem Auslass am nächsten liegende Teil in Wasserstoffform ist, während der dem Einlass am nächsten liegende Teil in einer Metall-Kationform vorliegt, beispielsweise in Kaliumform. Dies geschieht durch Behandlung der Stange mit einer geeigneten Säuremenge oder durch elektrochemische Verdrängung der Kaliumionen durch Wasserstoffionen.

Beispiel 8

[0109] Ein System ähnlich dem der [Fig. 3](#) wurde zur Kationenanalyse verwendet. Ein Ionenaustauschharzbett **30** war ein zu 8% vernetztes Anionen-Austauschharz auf Polystyrol/Divinylbenzol-Basis. Der obere Teil **30a** war in Methansulfonatform, der untere Teil **30b** in Hydroxidform. Das Ionenaustauschharzbett hatte einen Durchmesser von 4 mm und eine Länge von 100 mm. Der Teil **30b** in Hydroxidform war etwa 25 mm lang. Dieser Teil wurde durch elektrochemische Verdrängung von Methansulfonationen durch Hydroxidionen hergestellt.

[0110] Die das Anionen-Austauschharz von der Anoden- und der Kathodenkammer trennenden Membrane waren Anionen-Austauschmembranen: Ultrex-Membran AMI-7001 der Membrane International, New Jersey.

[0111] Der Abstand zwischen den Elektroden betrug etwa 50 mm.

[0112] Das mit dem Eluiermittelerzeuger verwendete Separatorbett war ein Dionex-Kationen-Separator mit der Bezeichnung CG12A 4×50 mm.

[0113] Eine Spannungsquelle wurde angeschlossen, so dass die Elektrode der Kammer **14** die Anode und die Elektrode der Kammer **52** die Kathode war. Die Spannungsquelle lieferte einen konstanten Strom von 2,0 mA. Wasser wurde mit 1 ml/min gepumpt. Bei diesen Bedingungen wurde in der Elektrodenkammer **14** Methanschwefelsäure mit einer Konzentration von etwa 0,0012 M erzeugt.

[0114] Eine Probe enthaltend Lithiumion mit 1,0 mg/l und Natrium mit 5 mg/l wurde injiziert, und der Ausfluss

der Leitfähigkeitszelle ergab das in [Fig. 10](#) gezeigte Chromatogramm mit der Basislinienauflösung von Lithium (erste Spitze) und Natrium.

Beispiel 9

[0115] Eine Harzbrücke, wie sie in [Fig. 12](#) gezeigt ist, wurde wie folgt aufgebaut. Die KOH-Erzeugungssäule (4 mm ID × 45 mm Länge) wurde mit einem sulfonierten 18- μ m-Harz in K⁺-Form mit einer perforierten Pt-Kathode an ihrem Auslass gefüllt. Die Suppressorsäule **42** (4 mm ID × 80 mm Länge) bestand aus einem stromauf gelegenen Bett (45 mm Länge) aus einem sulfonierten 18- μ m-Harz in K⁺-Form und einem stromab gelegenen Bett (35 mm Länge) aus einer sulfonierten 18- μ m-Harz in H⁺-Form. Die Säule **42** war an ihrem Auslass mit einer perforierten Pt-Kathode ausgerüstet. Die KOH-Erzeugersäule war verbunden mit dem stromauf gelegenen Bett (K⁺-Ionenform) des Suppressorbetts unter Verwendung einer Harzbrückensäule (4 mm ID × 35 mm Länge), die aus einem Kationen-Austauschmembranstopfen (13,7 mm (0,054 Zoll) Dicke) und einem Bett aus einem sulfonierten 18- μ m-Harz in K⁺-Form bestand.

[0116] Die Vorrichtung wurde unter einem Strom von 12,5 mA und einem Strom von 0,5 ml/min getestet. Die angelegte Spannung betrug 80 V. Die Konzentration des erzeugten KOH war 15,5 mM. [Fig. 16](#) zeigt die Trennung von fünf gemeinsamen Anionen an einer Dionex-AS-11-Säule unter Verwendung der Ionen-Rückfluss-einrichtung. Das mit der Vorrichtung erhaltene Chromatogramm ist ähnlich dem mit dem herkömmlichen ionenchromatographischen System erhaltenen.

Beispiel 10

[0117] Es wurde eine Harzbrückeneinrichtung der in [Fig. 13](#) gezeigten Art gebaut. Die KOH-Erzeugungselektrodenkammer **14** (eine Säule mit 4 mm ID × 35 mm Länge) wurde mit einem sulfonierten 18- μ m-Harz in K⁺-Form gefüllt und an ihrem Auslass mit einer perforierten Pt-Kathode ausgerüstet. Die Säule **42** (4 mm ID × 95 mm Länge) bestand aus einem stromauf gelegenen Bett (35 mm Länge) aus einem sulfonierten 18- μ m-Harz in K⁺-Form und einem stromab gelegenen Bett (60 mm Länge) eines sulfonierten 18- μ m-Harzes in H⁺-Form. Die H⁺-Erzeugungselektrodenkammer **54** (z.B. 4 mm ID × 35 mm Länge) war mit einem sulfonierten 18- μ m-Harz in H⁺-Form gefüllt und an ihrem Auslass mit einer perforierten Pt-Anode ausgerüstet.

[0118] Die Vorrichtung wurde bei einem Strom von 12,5 mA und einem Strom von 0,5 ml/min getestet. Die angelegte Spannung betrug 85 V. [Fig. 17](#) zeigt die mit der Vorrichtung erhaltene Trennung von fünf Anionen auf einer Dionex-AS-11-Säule. Die Ergebnisse zeigen, dass die Harzbrückeneinrichtung eine brauchbare Lösung für das Ionen-Rückflusskonzept ist.

Beispiel 11

[0119] Es wurde eine Harzbrückeneinrichtung mit zwei KOH-Erzeugungselektrodenkammern und zwei H⁺-Ionen-Erzeugungselektrodenkammern, wie in [Fig. 14](#) gezeigt, gebaut und getestet. Diese Vorrichtung hat zwei Kathoden und zwei Anoden. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Elektrodenkonfigurationen auf die Arbeitsspannung des Geräts wurden untersucht. Die Kathoden A und B waren Elektroden in den beiden KOH-Erzeugungssäulen, und die Anoden C und D waren Elektroden in den beiden H⁺-Ionen-Erzeugungssäulen. Die Versuche bestätigten, dass die Verwendung mehrerer KOH-Erzeugungselektroden und H⁺-Ionen-Erzeugungselektroden die Arbeitsspannung der Vorrichtung vermindert und es erlaubt, das Gerät unter höheren Strömen (zur Erzeugung von KOH mit höheren Konzentrationen) ohne übermäßige Erhitzung zu betreiben.

[0120] Die Vorrichtung wurde auch zur Trennung von Anionen unter Verwendung einer 4-mm-AS-11-Säule getestet. [Fig. 18](#) zeigt das repräsentative Chromatogramm, wenn die IRD bei einem Strom von 25 mA betrieben wurde, um 15,5 mM KOH bei 1,0 ml/min zu erzeugen.

Beispiel 12

[0121] Es wurde eine Salzbrückenvorrichtung, wie in [Fig. 15](#) gezeigt, gebaut und getestet. Die KOH-Erzeugungselektrodenkammer (4 mm ID × 45 mm Länge) wurde mit sulfoniertem 18- μ m-Harz in K⁺-Form gefüllt und an ihrem Auslass mit einer perforierten Pt-Kathode versehen. Die Säule **42** (4 mm ID × 80 mm Länge) enthielt ein stromauf gelegenes Bett (45 mm Länge) aus sulfoniertem 18- μ m-Harz in K⁺-Form und ein stromab gelegenes Bett (35 mm Länge) aus einem sulfonierten 18- μ m-Harz in H⁺-Form. Die Säule **42** war an ihrem Auslass mit einer perforierten Pt-Kathode versehen. Die KOH-Erzeugungssäule war mit dem stromauf gelegenen Bett (K⁺-Ionenform) der Säule **42** unter Verwendung einer Salzbrücke (0,31 cm (1/8 Zoll) ID × 40 mm Länge) ver-

bunden, die mit einer gesättigten Lösung von Kaliumoxalat gefüllt und an beiden Enden mit Kationen-Austauschmembranstöpfen versehen war.

[0122] Die Vorrichtung wurde unter einem Strom von 10 mA und einem Strom von 0,5 ml/min getestet. Die angelegte Spannung betrug 110 V. [Fig. 19](#) zeigt die Trennung von Fluorid, Chlorid, Nitrat und Sulfat auf einer AS-11-Säule unter Verwendung der Salzbrückenvorrichtung.

Patentansprüche

1. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger für die Ionen-Chromatographie mit:
 - (a) einem Durchfluss-Suppressorbett aus einem Ionenaustauschharz mit austauschbaren Ionen einer Ladung, positiv oder negativ, mit einem Einlass- und einem Auslassabschnitt in Fluidverbindung mit einer Fluideinlass- bzw. einer Fluidauslassleitung,
 - (b) einer angrenzend an den Suppressorbett-Einlassabschnitt angeordneten Elutionsmittelgenerator-Elektrodenkammer mit einer Fluideinlass- und einer Fluidauslassöffnung,
 - (c) einer in Fluidverbindung mit der Elektrodenkammer-Einlassöffnung stehenden Quelle einer strömenden wässrigen Flüssigkeit,
 - (d) einer ersten in der Elektrodenkammer angeordneten Elektrode,
 - (e) einer ersten geladenen, das Suppressorbett von der Elektrodenkammer trennenden Barriere, die einen beachtlichen Flüssigkeitsstrom verhindert, jedoch den Transport nur solcher Ionen gestattet, die die gleiche Ladung wie die austauschbaren Ionen des Suppressorbettharzes haben, und
 - (f) einer zweiten, mit dem Auslassabschnitt des Suppressorbetts in elektrischer Verbindung stehenden Elektrode.
2. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 1, ferner mit (g) in einer Verbindungskammer angeordnetem überbrückendem Ionenaustauschharz der gleichen Ladung wie die geladene Barriere, das einen Zwischen-Ionenpfad zwischen der geladenen Barriere und der Elektrodenkammer bildet.
3. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 1, ferner mit in der Elektrodenkammer angeordnetem und mit der ersten Elektrode in Kontakt stehendem Elektrodenkammer-Ionenaustauschharz.
4. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 1, ferner mit (g) einer zweiten geladenen, das Suppressorbett von der Elektrodenkammer trennenden Barriere der gleichen Ladung wie die erste geladene Barriere, wobei die zweite geladene Barriere einen beachtlichen Flüssigkeitsstrom verhindert, jedoch den Transport nur solcher Ionen gestattet, die die gleiche Ladung wie die austauschbaren Ionen des Suppressorbettharzes haben, wobei die erste Barriere angrenzend an das Suppressorbett und die zweite Barriere angrenzend an die Elektrodenkammer angeordnet sind, und wobei die erste und die zweite Barriere eine Fluidkammer begrenzen, und
 - (h) einer Salzlösung eines Ions der gleichen Ladung wie die geladene Barriere, wobei die Salzlösung zwischen erster und zweiter Barriere angeordnet ist.
5. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 1 in Kombination mit (g) einem Durchfluss-Separatorbett aus Ionenaustauschharz mit austauschbaren Ionen mit der der austauschbaren Ionen des Suppressorbetts entgegengesetzter Ladung, wobei das Separatorbett eine Probeneinlassöffnung und eine Ausfluss-Auslassöffnung aufweist, die Elektrodenkammer-Auslassöffnung in Fluidverbindung mit der Separatorbett-Einlassöffnung und der Separatorbettauslass in Fluidverbindung mit der Suppressorbett-Einlassöffnung steht.
6. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 5, ferner mit einem in Fluidverbindung mit dem Suppressorbett-Auslassabschnitt stehenden Detektor.
7. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 1, in dem das Suppressorbett- und das Elutionsmittelerzeugerbett-Ionenaustauschharz ein Kationen-Austauschharz ist, und wobei die erste Elektrode eine Kathode und die zweite Elektrode eine Anode ist.
8. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 1, in dem das Suppressorbett- und das Elutionsmittelerzeugerbett-Ionenaustauschharz ein Anionen-Austauschharz ist, wobei die erste Elektrode eine Anode und die zweite Elektrode eine Kathode ist.
9. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 1, in dem die Quelle für eine wässrige Lösung

eine unabhängige Quelle für nicht rückgeführtes Wasser aufweist.

10. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger-Kombination nach Anspruch 1, ferner mit
(g) einem Durchflussdetektor und
(h) einer Fluidverbindung zwischen dem Auslass des Durchflussdetektors und der Elektrodenkammer-Einlassöffnung darstellenden Leitung.

11. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger für die Ionen Chromatographie mit:
(a) einem Durchfluss-Suppressorbett aus einem Ionenaustauschharz mit austauschbaren Ionen einer Ladung, positiv oder negativ, mit einem Einlass- und einem Auslassabschnitt in Fluidverbindung mit einer Fluideinlass- bzw. und einer Fluidauslassleitung,
(b) einer ersten angrenzend an den Suppressorbett-Einlassabschnitt angeordneten Elektrodenkammer mit einer Fluideinlass- und einer Fluidauslassöffnung,
(c) einer zweiten angrenzend an den Suppressorbett-Auslassabschnitt angeordneten Elektrodenkammer mit einer Fluideinlass- und einer Fluidauslassöffnung,
(d) einer ersten und einer zweiten in der ersten bzw. zweiten Elektrodenkammer angeordneten Elektrode,
(e) einer in Fluidverbindung mit der Einlassöffnung der ersten Elektrodenkammer stehenden Quelle einer strömenden wässrigen Flüssigkeit, und
(f) einer ersten und einer zweiten geladenen Barriere, die das Suppressorbett von der ersten bzw. zweiten Elektrodenkammer trennen, wobei die erste und die zweite Barriere einen beachtlichen Flüssigkeitsstrom verhindern, jedoch den Transport nur solcher Ionen gestatten, die die gleiche Ladung wie die austauschbaren Ionen des Suppressorbettharzes haben.

12. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 11, ferner mit (g) einem in einer Verbindungskammer angeordneten überbrückenden Ionenaustauschharz der gleichen Ladung wie die erste geladene Barriere, das einen Zwischen-Ionenpfad zwischen der ersten geladenen Barriere und der ersten Elektrodenkammer bildet.

13. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 11, ferner mit (g) einem in einer Verbindungskammer angeordneten überbrückenden Ionenaustauschharz der gleichen Ladung wie die zweite geladene Barriere, das einen Zwischen-Ionenpfad zwischen der zweiten geladenen Barriere und der zweiten Elektrodenkammer bildet.

14. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 11, ferner mit in der ersten Elektrodenkammer angeordnetem und mit der ersten Elektrode in Kontakt stehendem Elektrodenkammer-Ionenaustauschharz.

15. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 11, ferner mit
(g) einer dritten, die gleiche Ladung wie die erste geladene Barriere aufweisenden Barriere, die das Suppressorbett von der ersten Elektrodenkammer trennt und die einen beachtlichen Flüssigkeitsstrom verhindert, jedoch den Transport nur solcher Ionen gestattet, die die gleiche Ladung wie die austauschbaren Ionen des Suppressorbettharzes haben, wobei die erste Barriere angrenzend an das Suppressorbett und die dritte Barriere angrenzend an die Elektrodenkammer angeordnet ist und die erste und die dritte Barriere eine Fluidkammer bilden, und
(i) einer Salzlösung eines Ions der gleichen Ladung wie die geladene Barriere zwischen der ersten und der zweiten geladenen Barriere.

16. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 11 in Kombination mit:
(g) einem Durchfluss-Separatorbett aus Ionenaustauschharz mit austauschbaren Ionen mit der austauschbaren Ionen des Suppressorbetts entgegengesetzter Ladung, wobei das Separatorbett eine Probeneinlassöffnung und eine Ausfluss-Auslassöffnung aufweist, die Elektrodenkammer-Auslassöffnung in Fluidverbindung mit der Separatorbett-Einlassöffnung und der Separatorbettauslass in Fluidverbindung mit der Suppressorbett-Einlassöffnung steht.

17. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 11, ferner mit
(h) einer dritten, angrenzend an den Suppressorbett-Einlassabschnitt angeordneten dritten Elektrodenkammer mit einer Einlass- und einer Auslassöffnung,
(i) einer dritten, in der dritten Elektrodenkammer angeordneten Elektrode,
(j) einer dritten geladenen Barriere, die das Suppressorbett von der dritten Elektrodenkammer trennt und die einen beachtlichen Flüssigkeitsstrom verhindert, jedoch den Transport nur solcher Ionen gestattet, die die gleiche Ladung wie die austauschbaren Ionen des Suppressorbettharzes haben,

- (k) einer ersten Fluidleitung zwischen der Auslassöffnung der ersten Elektrodenkammer und der Einlassöffnung der dritten Elektrodenkammer, und
- (l) einer zweiten Fluidleitung zwischen der Auslassöffnung der dritten Elektrode und der Probeneinlassöffnung des Separatorbetts.

18. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 11, ferner mit einem Detektor mit einer Einlass- und einer Auslassöffnung, wobei der Detektoreinlass mit dem Auslassabschnitt des Suppressorbettes in Fluidverbindung steht.

19. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 18, wobei die Detektor-Auslassöffnung in Fluidverbindung mit der Einlassöffnung der zweiten Elektrodenkammer steht, wobei die Quelle strömender wässriger Flüssigkeit eine aus der Detektor-Auslassöffnung fließende wässrige Flüssigkeit enthält.

20. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 11, wobei die Auslassöffnung der zweiten Elektrodenkammer in Fluidverbindung mit der Einlassöffnung der ersten Elektrodenkammer steht.

21. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 11, wobei das Suppressorbett-Ionenaustauschharz ein Kationen-Austauschharz ist, wobei die erste Elektrode eine Kathode und die zweite Elektrode eine Anode ist.

22. Suppressor und Elutionsmittelerzeuger nach Anspruch 11, wobei das Suppressorbett-Ionenaustauschharz ein Anionen-Austauschharz ist, wobei die erste Elektrode eine Anode und die zweite Elektrode eine Kathode ist.

23. Verfahren zur Anionen-Analyse mit den Schritten:

- (a) Strömenlassen eines zu erfassende Anionen und Kationen-Hydroxid enthaltenden Probestroms einer wässrigen Flüssigkeit durch ein Separatorbett aus Anionen-Austauschharz mit austauschbaren Anionen zur Bildung eines flüssigen, getrennte Anionen und das Kationen-Hydroxid enthaltenden Ausflusses,
- (b) Strömenlassen des wässrigen Ausflusses vom Separatorbett durch ein ein Kationen-Austauschharz mit austauschbaren Wasserstoff-Ionen enthaltendes Durchstrom-Suppressorbett, derart, dass das Kationen-Hydroxid in eine schwach ionisierte Form überführt wird und einige der austauschbaren Wasserstoff-Ionen durch Kationen aus dem Kationen-Hydroxid verdrängt werden, wobei das Suppressorbett einen Einlass- und einen Auslass-Abschnitt und eine Einlass- und eine Auslassöffnung aufweist, so dass flüssiger Ausfluss aus dem Suppressorbett durch die Auslassöffnung fließt,
- (c) Strömenlassen einer wässrigen Flüssigkeit durch eine Kathodenkammer in der Nähe zum Suppressorbett-Einlassabschnitt und von diesem durch eine Barriere getrennt, die einen Flüssigkeitsstrom zwischen der Kathodenkammer und dem Suppressorbett-Einlassabschnitt im wesentlichen verhindert und eine Kationen-Transportbrücke zwischen diesen darstellt,
- (d) Anlegen eines elektrischen Potentials zwischen einer Kathode in der Kathodenkammer und einer in elektrischer Verbindung mit dem Suppressorbett-Auslassabschnitt stehenden Anode, wodurch Wasser an der Anode elektrolysiert und Wasserstoff-Ionen erzeugt werden, so dass Kationen auf dem Kationen-Austauschharz zum Wandern zur Barriere gebracht und über die Barriere zur Kathode in der Kathodenkammer transportiert werden, während Wasser in der Kathodenkammer elektrolysiert wird und Hydroxid-Ionen erzeugt werden, die sich mit den transportierten Kationen vereinigen und Kationen-Hydroxid in der Kathodenkammer bilden,
- (e) Strömenlassen des Kationen-Hydroxids aus der Kathodenkammer zum Einlass der Trennsäule, und
- (f) Strömenlassen der ausfließenden Flüssigkeit aus dem Suppressorbett an einem Detektor vorbei, in dem die getrennten Anionen erfasst werden.

24. Verfahren nach Anspruch 23, bei dem die ausströmende Flüssigkeit nach dem Passieren des Detektors im Schritt (f) zur Kathodenkammer rückgeleitet wird, wobei die wässrige Flüssigkeit im Schritt (c) rückgeführte ausfließende Flüssigkeit enthält.

25. Verfahren zur Anionen-Analyse mit den Schritten:

- (a) Strömenlassen eines zu erfassende Anionen und ein Kationen-Hydroxid enthaltenden Probestroms einer wässrigen Flüssigkeit durch ein Separatorbett aus einem Anionen-Austauschharz mit austauschbaren Anionen zur Bildung eines getrennte Anionen und das Kationen-Hydroxid enthaltenden flüssigen Ausflusses,
- (b) Strömenlassen des wässrigen flüssigen Ausflusses aus dem Separatorbett durch ein Durchfluss-Suppressorbett mit einem austauschbare Wasserstoff-Ionen enthaltenden Kationen-Austauschharz, so dass das Kationen-Hydroxid in eine schwach ionisierte Form überführt wird und einige der austauschbaren Wasserstoff-Ionen durch Kationen aus dem Kationen-Hydroxid verdrängt werden, wobei das Suppressorbett einen Einlass-

und einen Auslassabschnitt und eine Einlass- und eine Auslassöffnung aufweist, wobei flüssiger Ausfluss aus dem Suppressorbett durch die Auslassöffnung strömt,

(c) Strömenlassen einer wässrigen Flüssigkeit durch eine Anodenkammer in der Nähe zum Suppressorbett-Auslassabschnitt und von diesem durch eine erste Barriere getrennt, die einen Flüssigkeitsstrom zwischen der Anodenkammer und dem Suppressorbett-Auslassabschnitt im wesentlichen verhindert und eine Anionen-Transportbrücke zwischen diesen darstellt, wobei die wässrige Flüssigkeit die Anodenkammer als wässriger, flüssiger Anodenkammer-Ausfluss verlässt,

(d) Strömenlassen einer wässrigen Flüssigkeit durch eine Kathodenkammer in der Nähe zum Suppressorbett-Einlassabschnitt und von diesem durch eine zweite Barriere getrennt, die einen Flüssigkeitsstrom zwischen der Kathodenkammer und dem Suppressorbett-Einlassabschnitt im wesentlichen verhindert und eine Kationen-Transportbrücke zwischen diesen darstellt,

(e) Anlegen eines elektrischen Potentials zwischen einer Anode in der Anodenkammer und einer Kathode in der Kathodenkammer, wodurch Wasser an der Anode elektrolysiert und Wasserstoff-Ionen erzeugt werden, die über die erste Barriere transportiert werden, so dass Kationen auf dem Kationen-Austauschharz zum Wandern zur zweiten Barriere gebracht und über die zweite Barriere zur Kathode in der Kathodenkammer transportiert werden, während Wasser in der Kathodenkammer elektrolysiert und Hydroxid-Ionen erzeugt werden, die sich mit den transportierten Kationen zu Kationen-Hydroxid in der Kathodenkammer vereinigen,

(f) Strömenlassen des Kationen-Hydroxids aus der Kathodenkammer zum Einlass des Separatorbetts, und

(g) Strömenlassen des Ausflusses aus dem Suppressorbett an einem Detektor vorbei, in dem die getrennten Anionen erfasst werden.

26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei der wässrige, flüssige Anodenkammer-Ausfluss durch die Kathodenkammer rückgeleitet wird, wobei die durch die Kathodenkammer in Schritt (d) strömende wässrige Flüssigkeit eine rückgeleitete Anodenkammer-Ausflussflüssigkeit enthält.

27. Verfahren nach Anspruch 25, bei dem nach der Erfassung in Schritt (g) der Suppressorbett-Ausfluss durch die Anodenkammer rückgeleitet wird, wobei die wässrige Flüssigkeit in Schritt (c) den rückgeleiteten Ausfluss enthält.

28. Verfahren zur Kationen-Analyse mit den Schritten

(a) Strömenlassen eines zu erfassende Kationen und eine Säure enthaltenden wässrigen flüssigen Probestroms durch ein Separatorbett aus Kationen-Austauschharz mit austauschbaren Kationen zur Bildung eines flüssigen, getrennte Kationen und die Säure enthaltenden Ausflusses,

(b) Strömenlassen des wässrigen Ausflusses vom Separatorbett durch ein Durchfluss-Suppressorbett mit einem Anionen-Austauschharz mit austauschbaren Hydroxid-Ionen, so dass die Säure in eine schwach ionisierte Form überführt wird und einige der austauschbaren Wasserstoff-Ionen durch Anionen aus der Säure verdrängt werden, wobei das Suppressorbett einen Einlass- und einen Auslassabschnitt und eine Einlass- und eine Auslassöffnung aufweist, wobei flüssiger Ausfluss aus dem Suppressorbett durch die Auslassöffnung strömt,

(c) Strömenlassen einer wässrigen Flüssigkeit durch eine Anodenkammer in der Nähe zum Suppressorbett-Einlassabschnitt und von diesem durch eine Barriere getrennt, die einen Flüssigkeitsstrom zwischen der Anodenkammer und dem Suppressorbett-Einlassabschnitt im wesentlichen verhindert und eine Anionen-Transportbrücke zwischen diesen darstellt,

(d) Anlegen eines elektrischen Potentials zwischen einer Anode in der Anodenkammer und einer in elektrischer Verbindung mit dem Suppressorbett-Auslassabschnitt stehenden Kathode, wodurch Wasser an der Kathode elektrolysiert und Hydroxid-Ionen erzeugt werden, so dass Anionen auf dem Anionen-Austauschharz zur Barriere wandern und über die Barriere zur Anode in der Anodenkammer transportiert werden, während Wasser in dieser Kammer elektrolysiert und Wasserstoff-Ionen erzeugt werden, die sich mit den transportierten Anionen zu Säure in der Anodenkammer vereinigen,

(e) Strömenlassen der Säure aus der Anodenkammer zum Einlass der Trennsäule, und

(f) Strömenlassen der ausfließenden Flüssigkeit aus dem Suppressorbett an einem Detektor vorbei, in dem die getrennten Kationen erfasst werden.

29. Verfahren nach Anspruch 28, bei dem nach dem Schritt (f) die ausfließende Flüssigkeit zur Anodenkammer rückgeleitet wird, wobei die wässrige Flüssigkeit in Schritt (c) die rückgeleitete ausfließende Flüssigkeit enthält.

30. Verfahren zur Kationen-Analyse mit den Schritten

(a) Strömenlassen eines zu erfassende Kationen und eine Säure enthaltenden wässrigen flüssigen Probestroms durch ein Separatorbett aus Kationen-Austauschharz mit austauschbaren Kationen zur Bildung eines flüssigen, getrennte Kationen und die Säure enthaltenden Ausflusses,

- (b) Strömenlassen des wässrigen flüssigen Ausflusses aus dem Separatorbett durch ein Durchfluss-Suppressorbett mit einem austauschbaren Hydroxid-Ionen enthaltenden Anionen-Austauschharz, derart, dass die Säure in eine schwach ionisierte Form überführt wird und einige der austauschbaren Hydroxid-Ionen durch die Anionen aus der Säure verdrängt werden, wobei das Suppressorbett einen Einlass- und einen Auslassabschnitt und eine Einlass- und eine Auslassöffnung aufweist, wobei flüssiger Ausfluss aus dem Suppressorbett durch die Auslassöffnung strömt,
- (c) Strömenlassen einer wässrigen Flüssigkeit durch eine Kathodenkammer in der Nähe zum Suppressorbett-Auslassabschnitt und von diesem durch eine erste Barriere getrennt, die einen Flüssigkeitsstrom zwischen der Kathodenkammer und dem Suppressorbett-Auslassabschnitt im wesentlichen verhindert und eine Anionen-Transportbrücke zwischen diesen darstellt, wobei die wässrige Flüssigkeit die Kathodenkammer als wässriger flüssiger Kathodenkammer-Ausfluss verlässt,
- (d) Strömenlassen einer wässrigen Flüssigkeit durch eine Anodenkammer in der Nähe zum Suppressorbett-Einlassabschnitt und von diesem durch eine zweite Barriere getrennt, die einen Flüssigkeitsstrom zwischen der Anodenkammer und dem Suppressorbett-Einlassabschnitt im wesentlichen verhindert und eine Anionen-Transportbrücke zwischen diesen darstellt,
- (e) Anlegen eines elektrischen Potentials zwischen einer Anode in der Anodenkammer und einer Kathode in der Kathodenkammer, wodurch an der Kathode Wasser elektrolysiert und Hydroxid-Ionen erzeugt werden, so dass Anionen aus dem Anionen-Austauschharz zum Wandern zur zweiten Barriere gebracht und über die zweite Barriere zur Anode in der Anodenkammer transportiert werden, während Wasser in der Kathodenkammer zu Wasserstoffionen elektrolysiert wird, die sich mit den transportierten Anionen in der Anodenkammer zu Säure vereinigen,
- (f) Strömenlassen der Säure von der Anodenkammer zum Einlass des Separatorbetts, und
- (g) Strömenlassen des Ausflusses vom Suppressorbett an einem Detektor vorbei, in dem die getrennten Kationen erfasst werden.

31. Verfahren nach Anspruch 30, bei dem der wässrige flüssige Kathodenkammerausfluss durch die Anodenkammer geleitet wird, wobei die im Schritt (d) durch die Anodenkammer strömende wässrige Flüssigkeit die geleitete ausfließende Flüssigkeit aus der Kathodenkammer enthält.

32. Verfahren nach Anspruch 30, bei dem nach der Erfassung im Schritt (g) der Suppressorbett-Ausfluss durch die Kathodenkammer rückgeführt wird, wobei die wässrige Flüssigkeit im Schritt (c) den rückgeführten Ausfluss enthält.

Es folgen 15 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

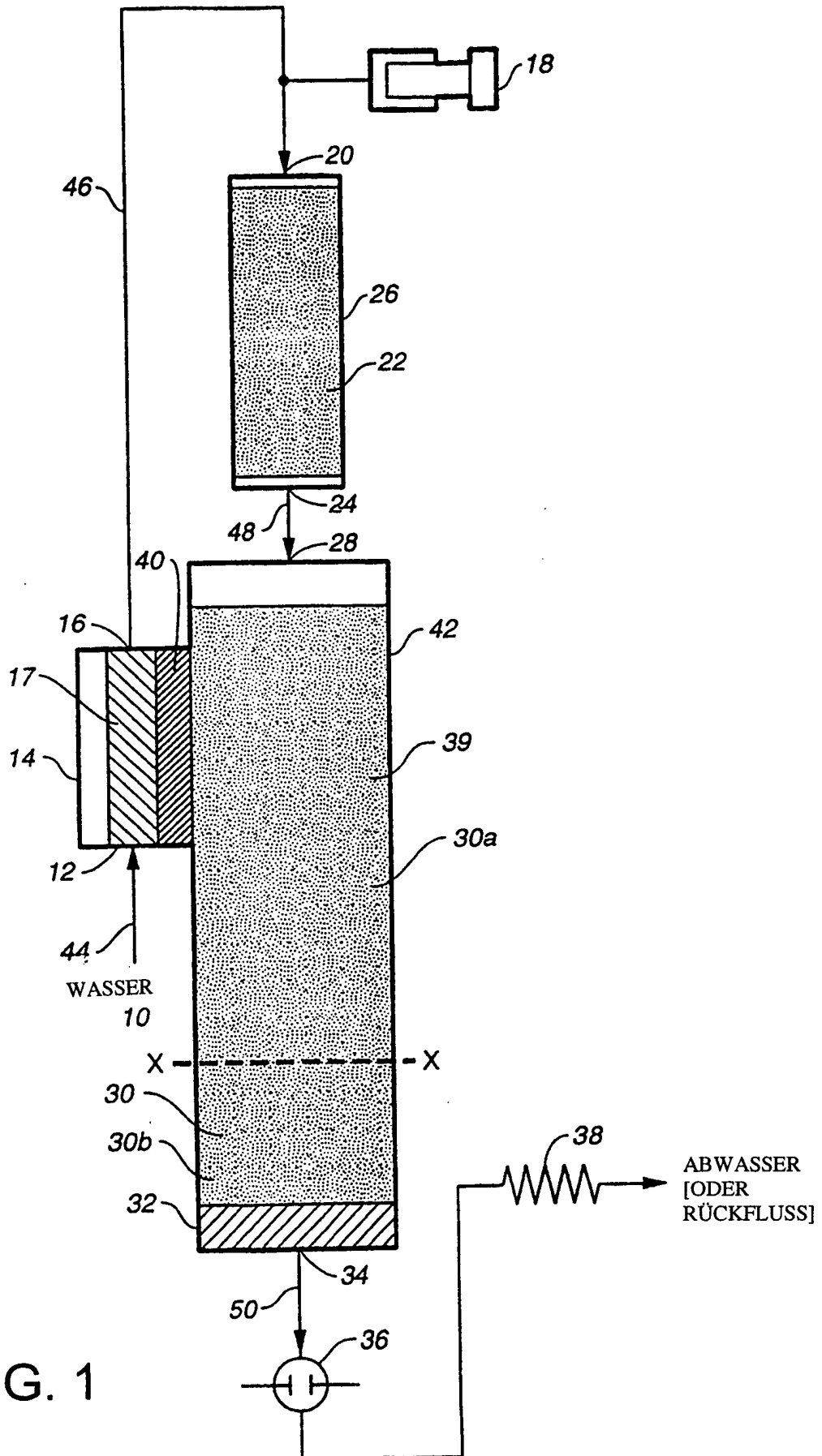


FIG. 1

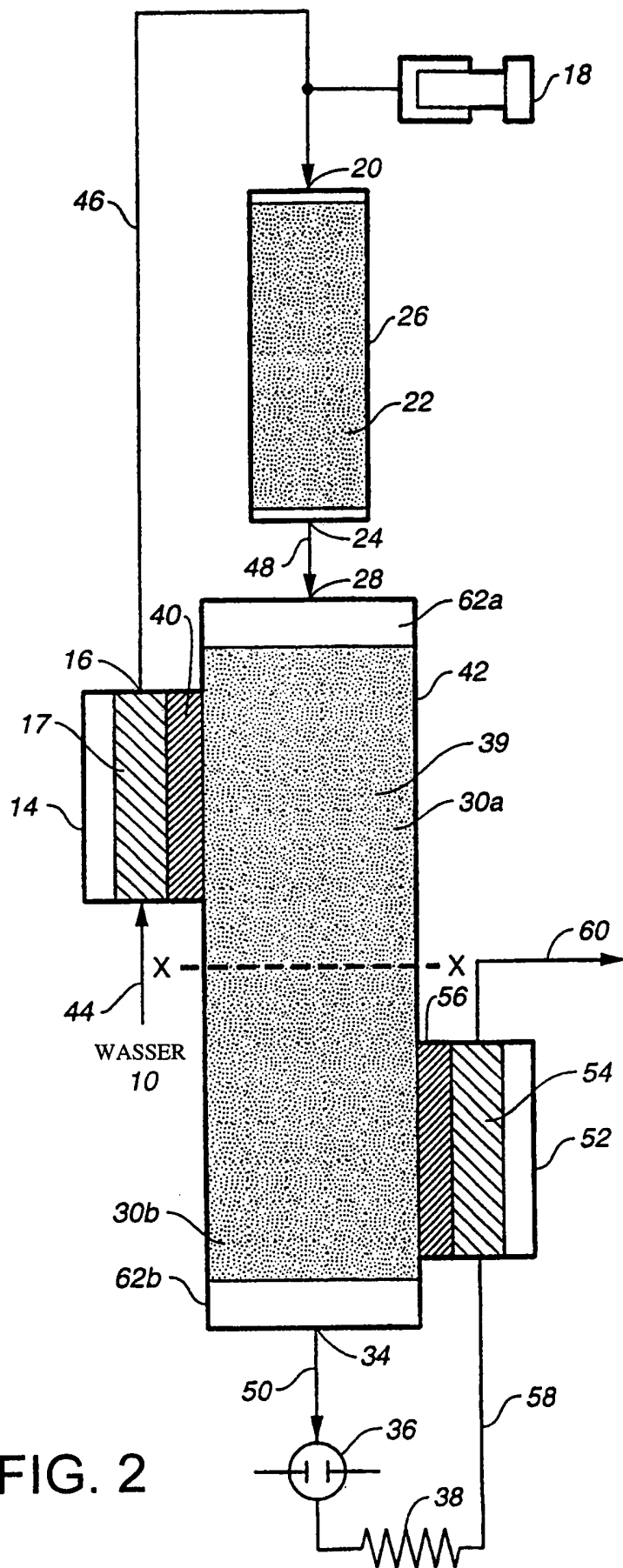


FIG. 2

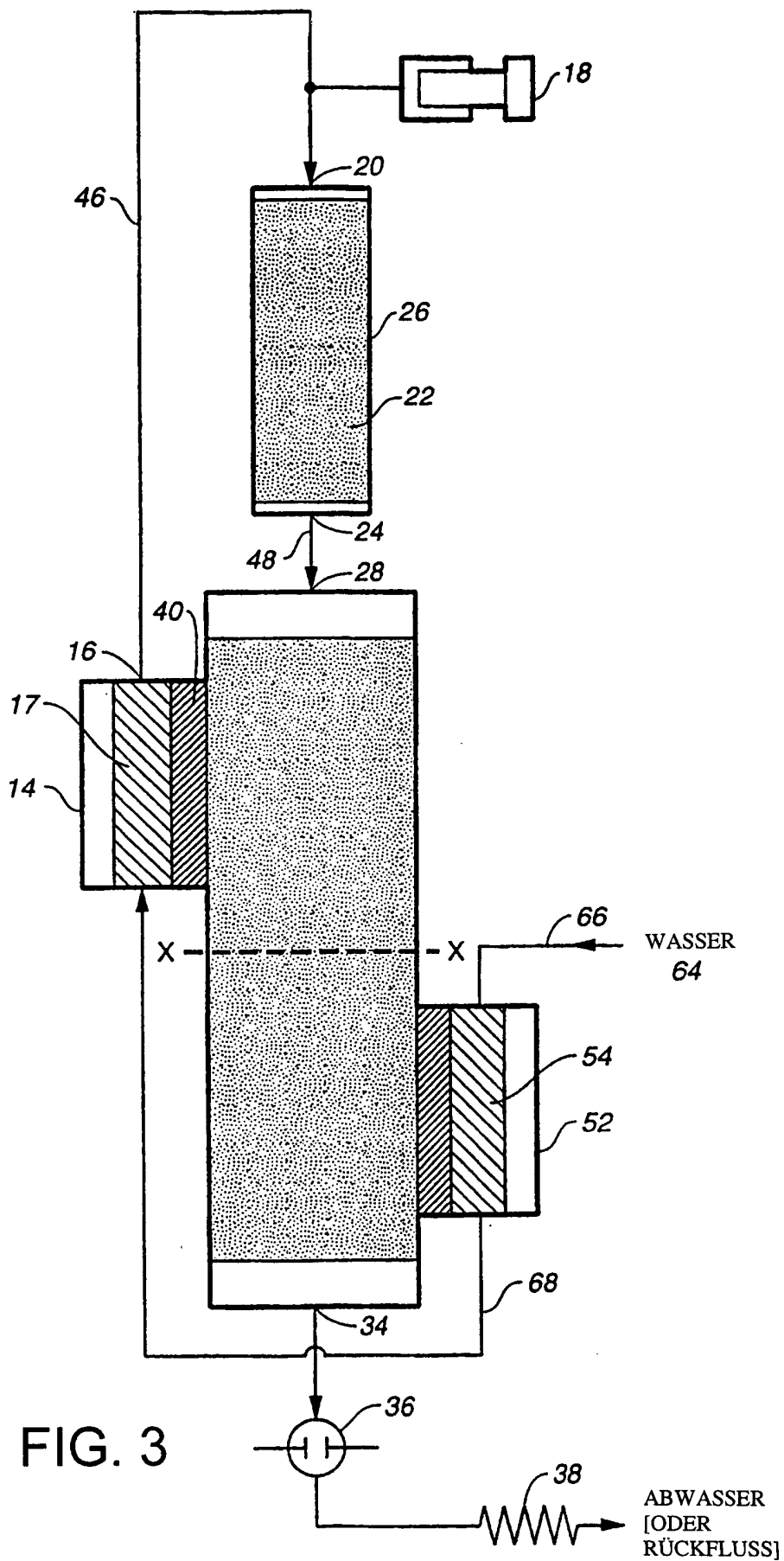
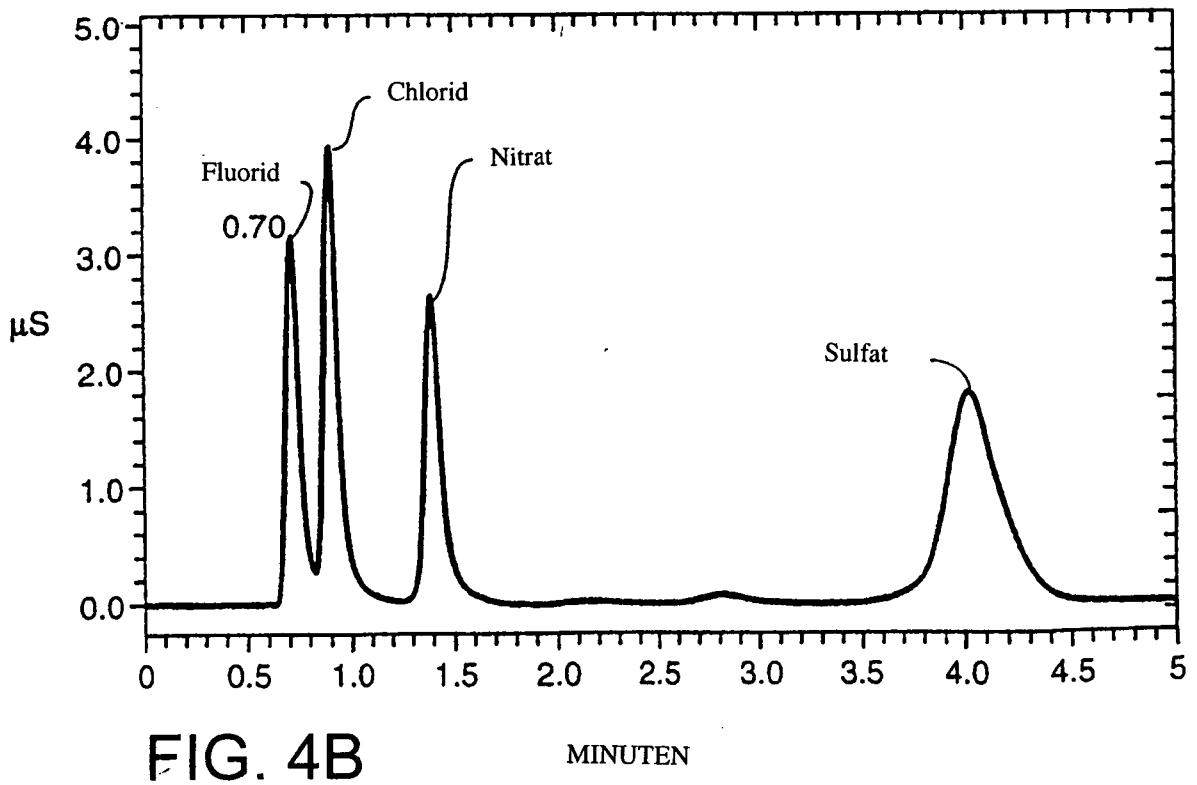
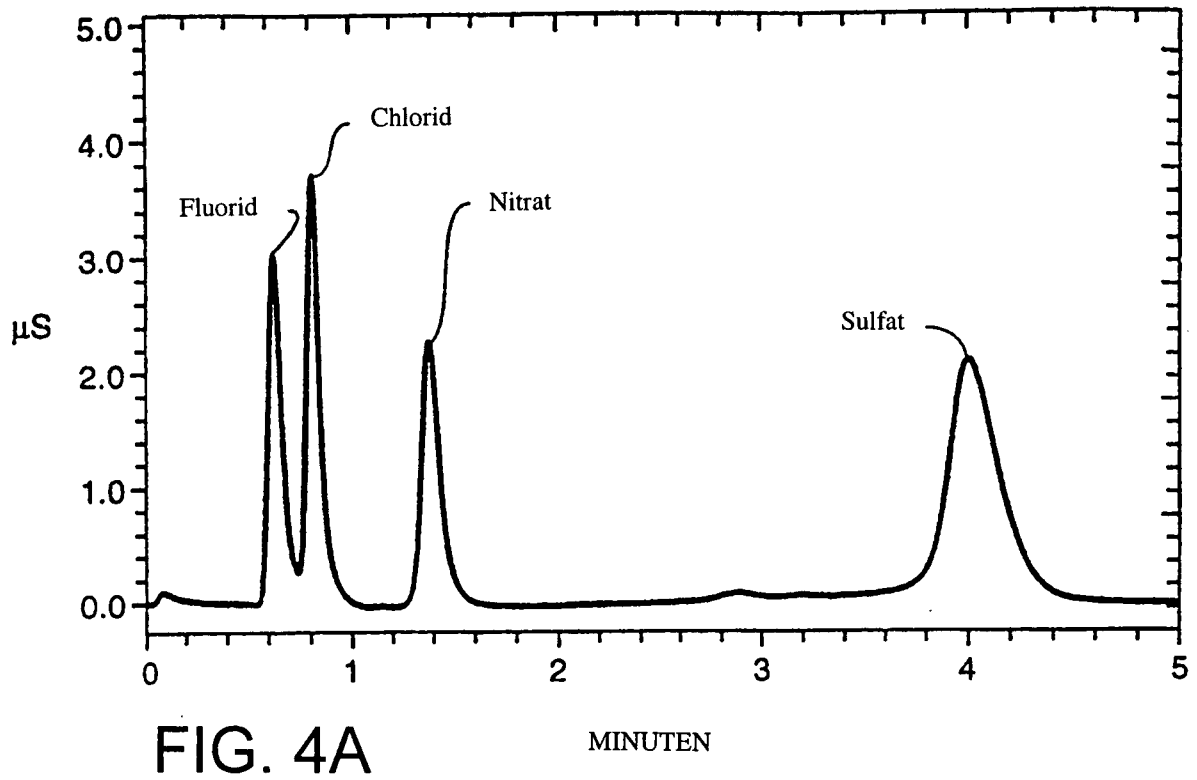


FIG. 3



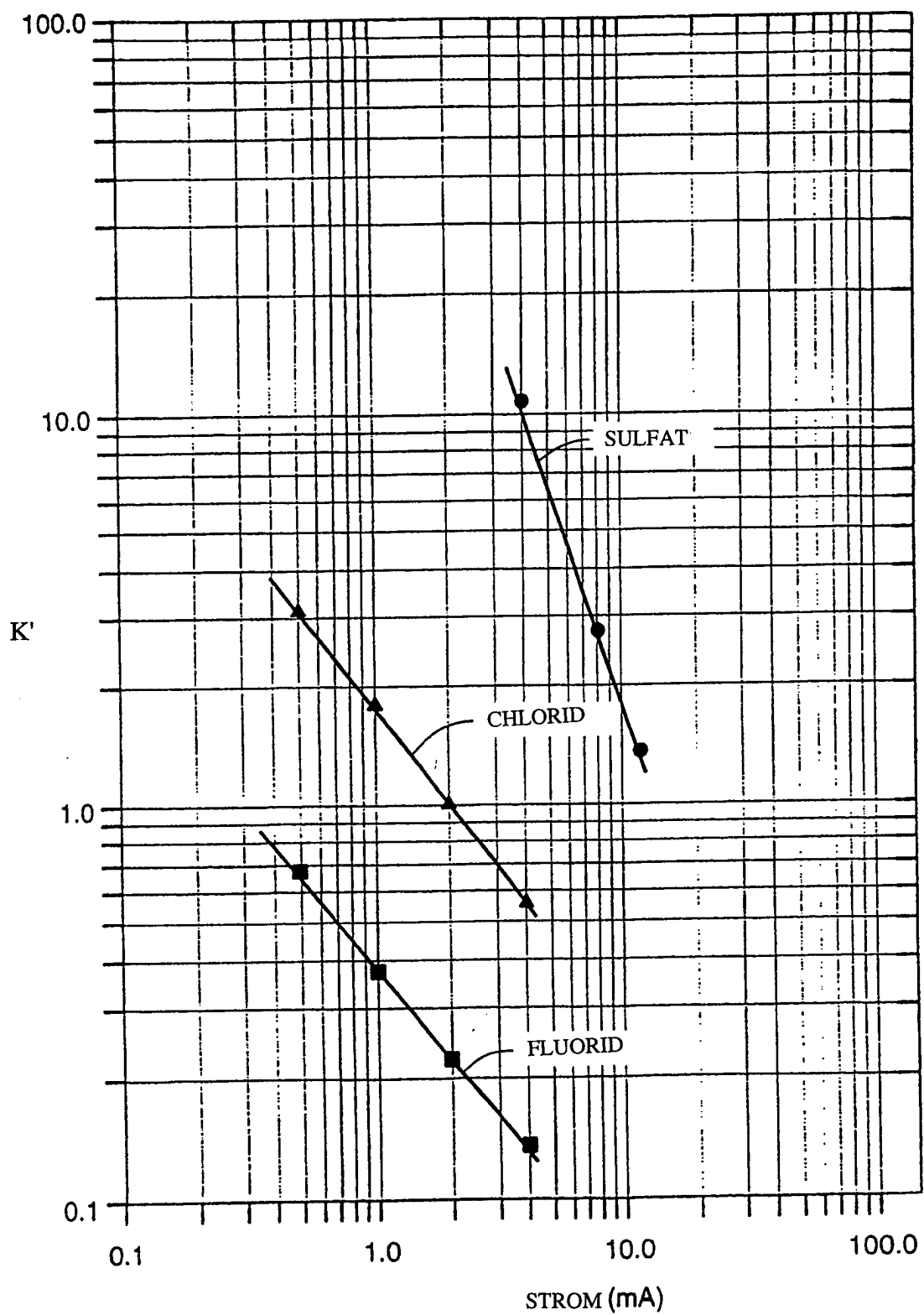


FIG. 5

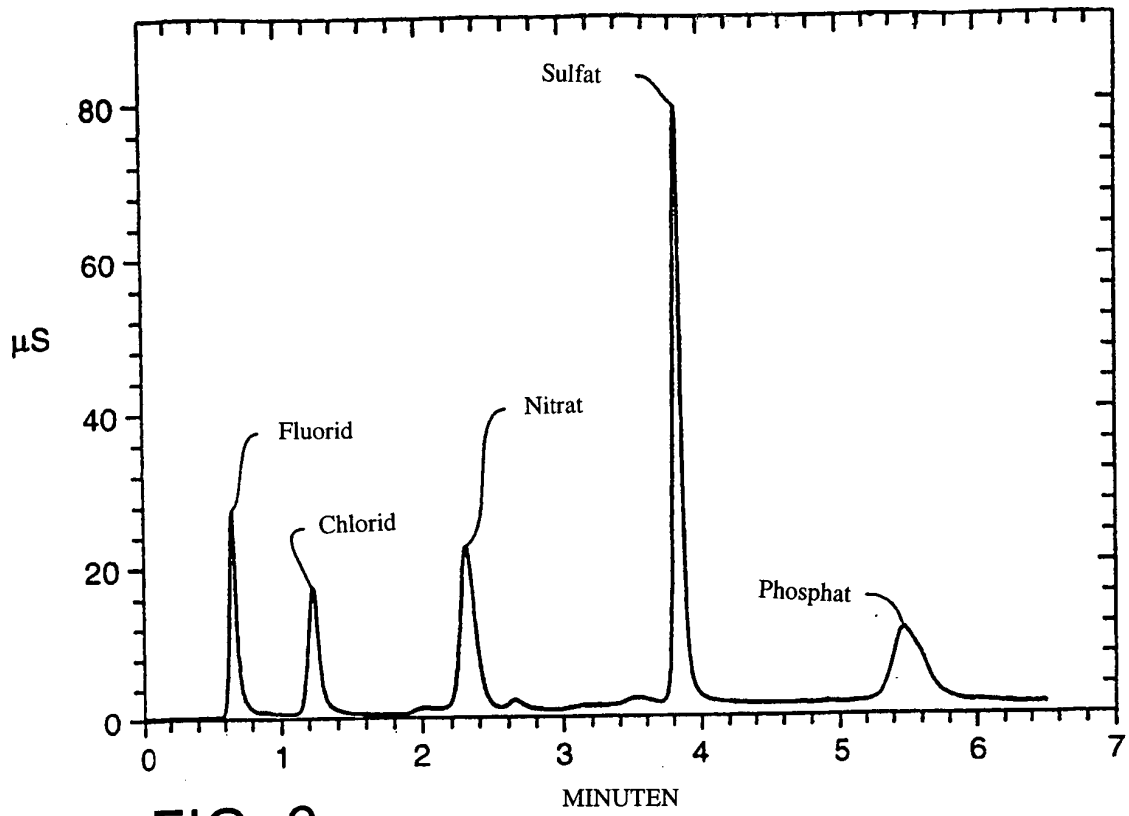


FIG. 6

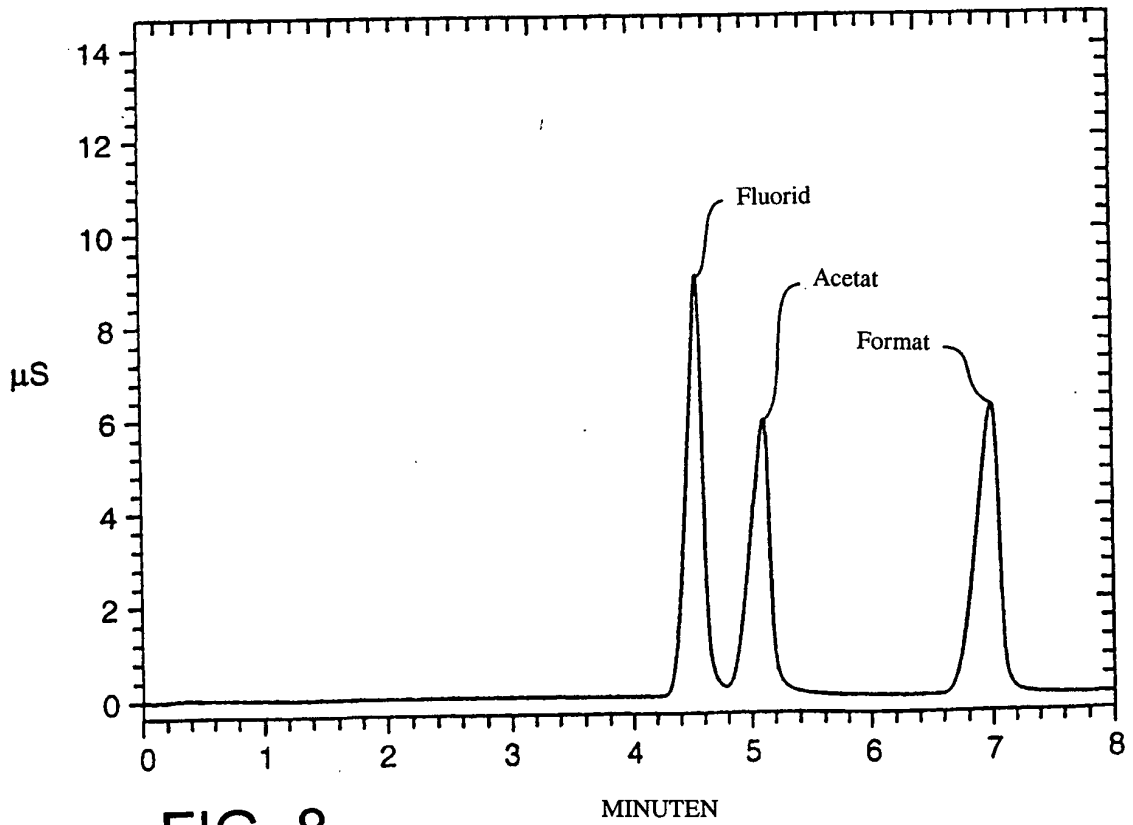


FIG. 8

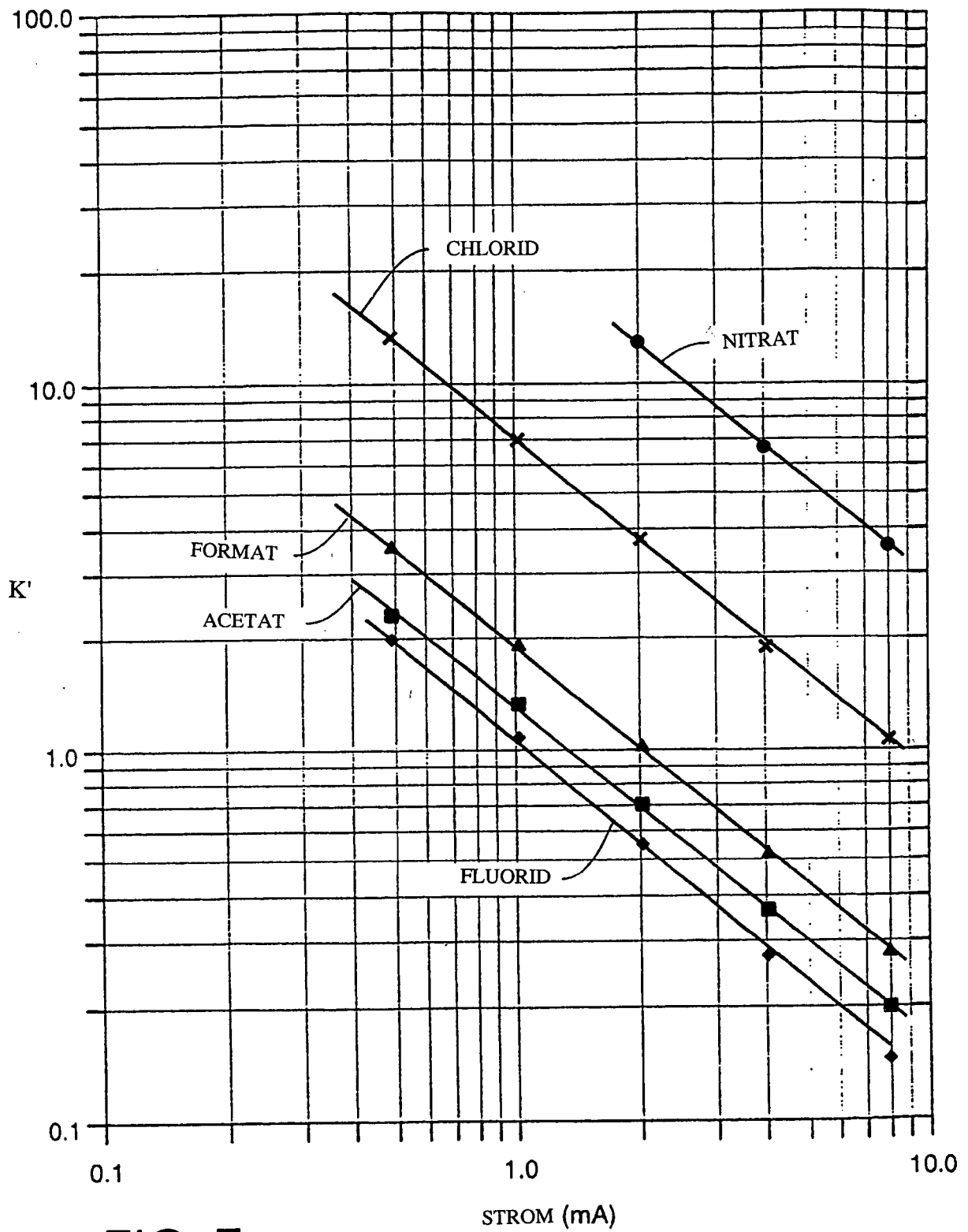


FIG. 7

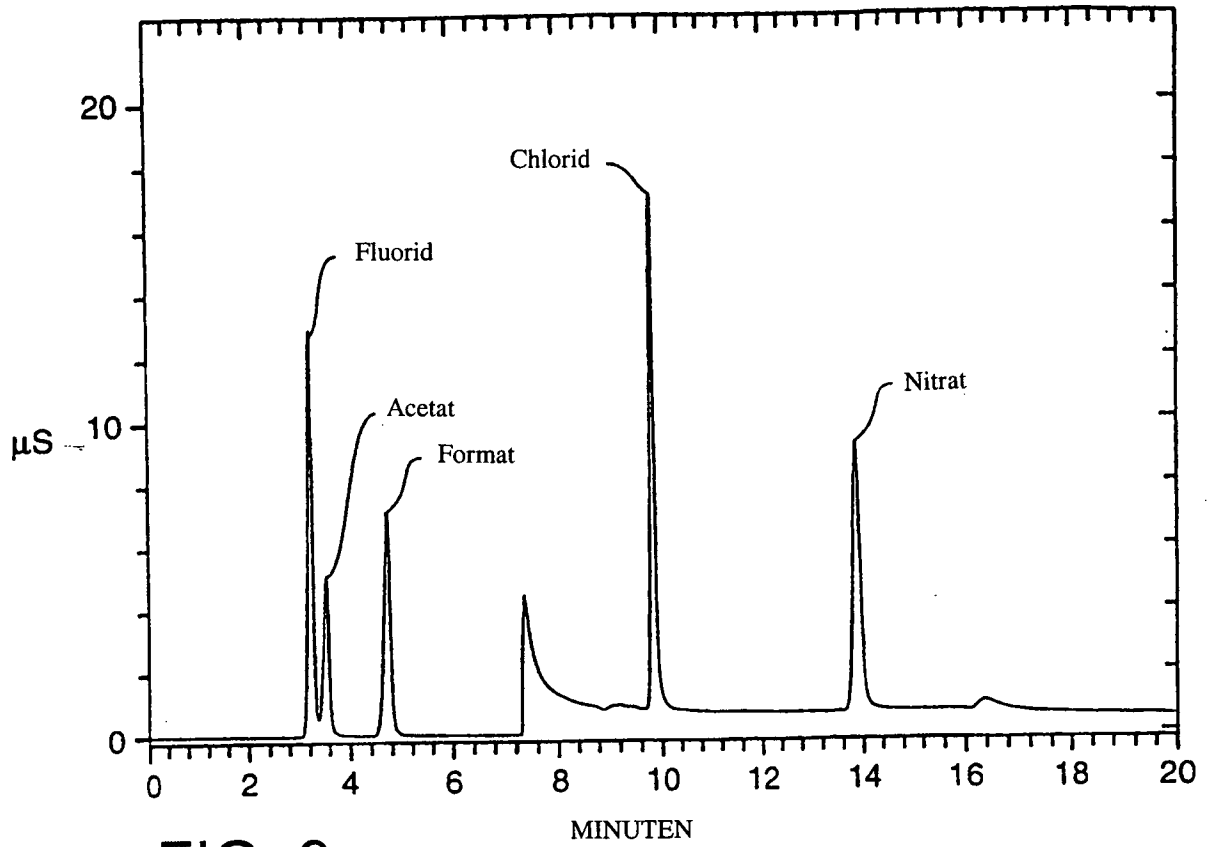


FIG. 9

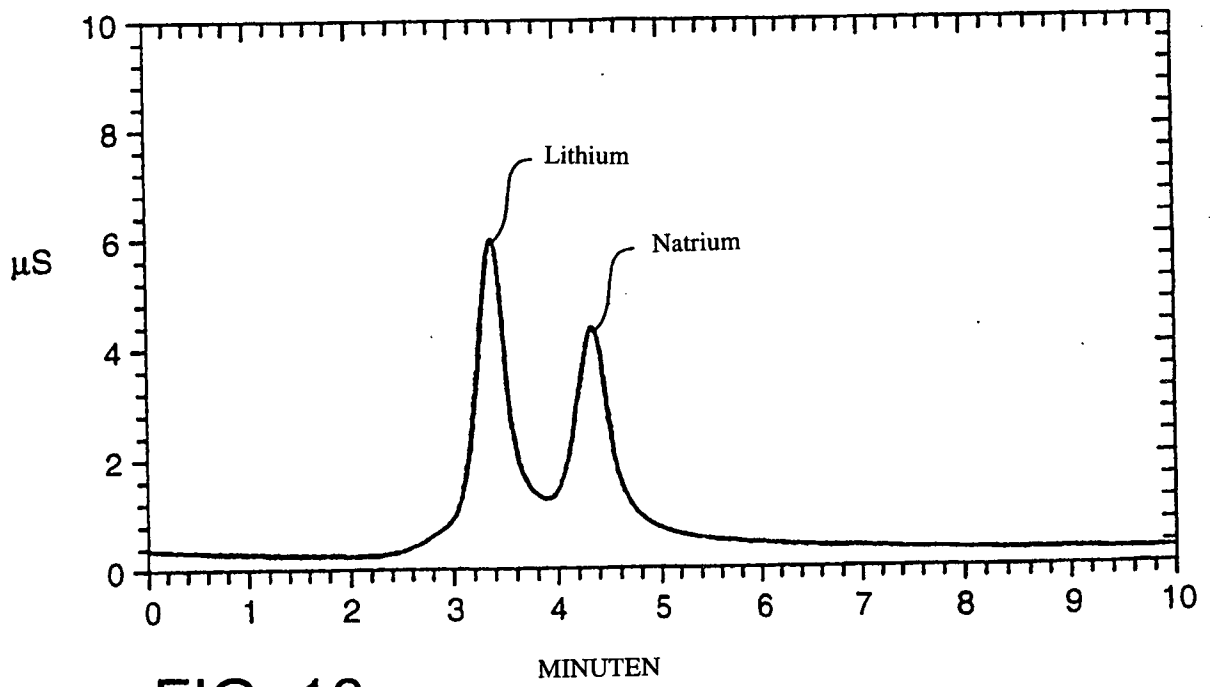


FIG. 10

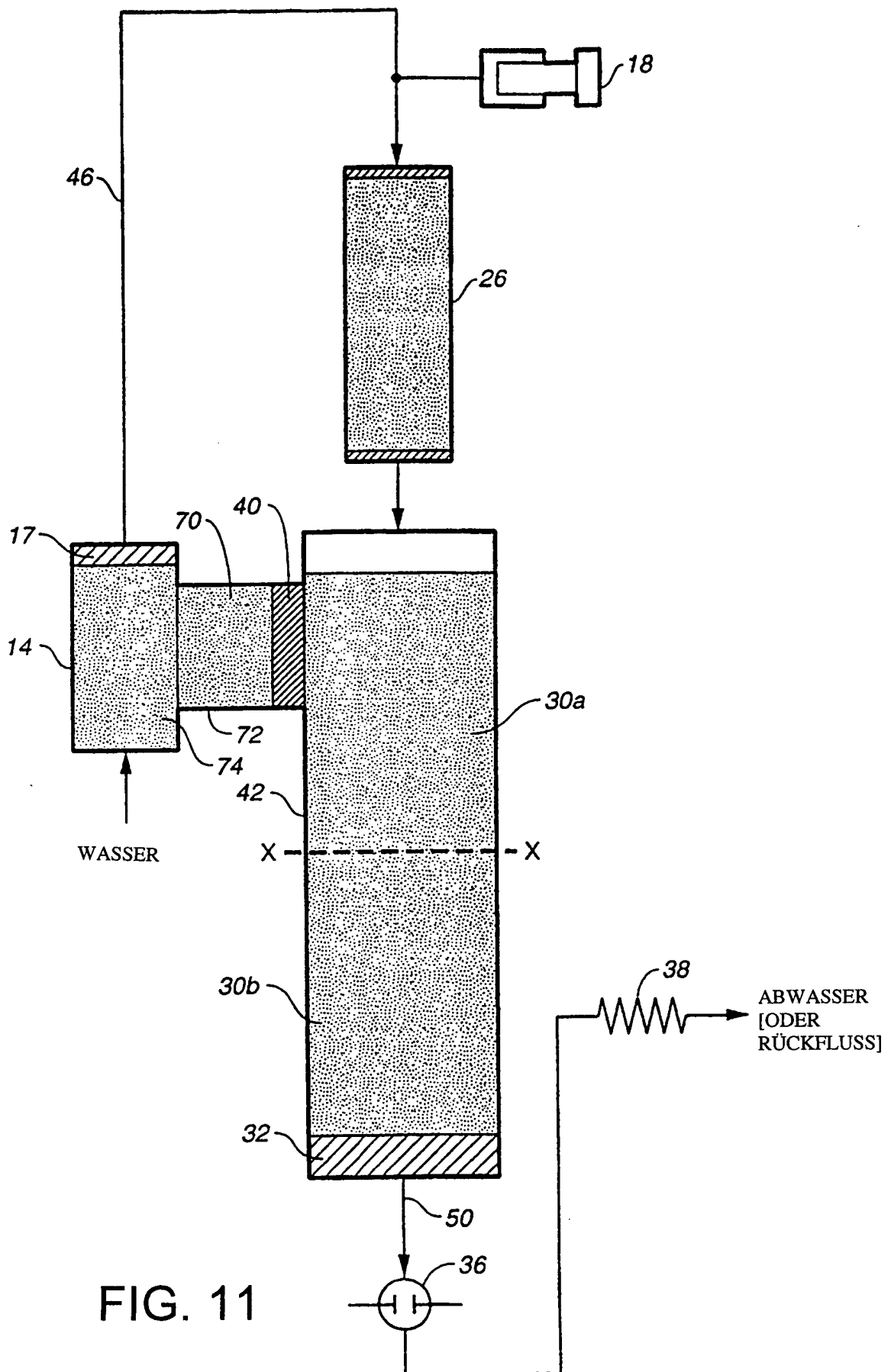


FIG. 11

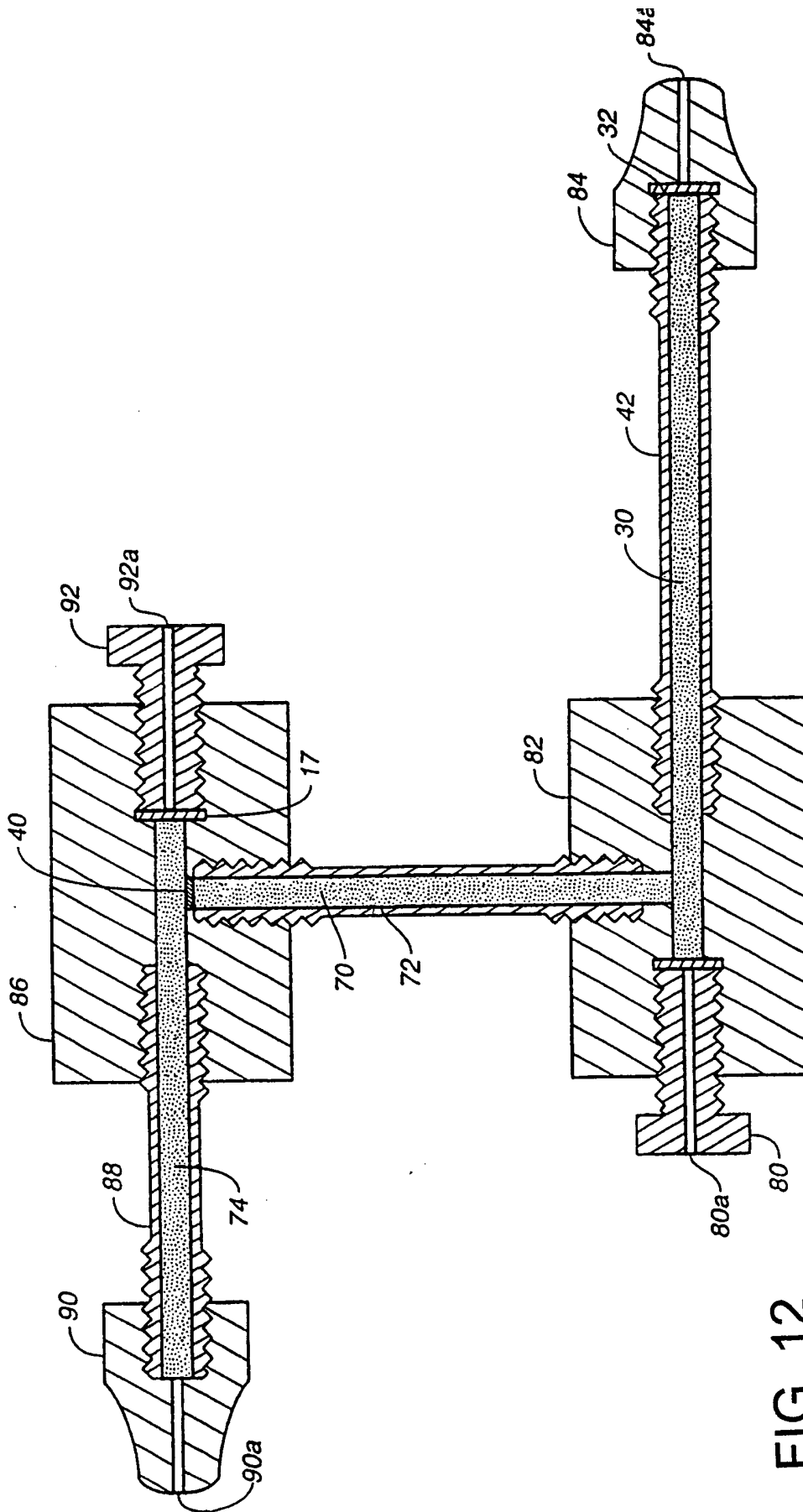


FIG. 12

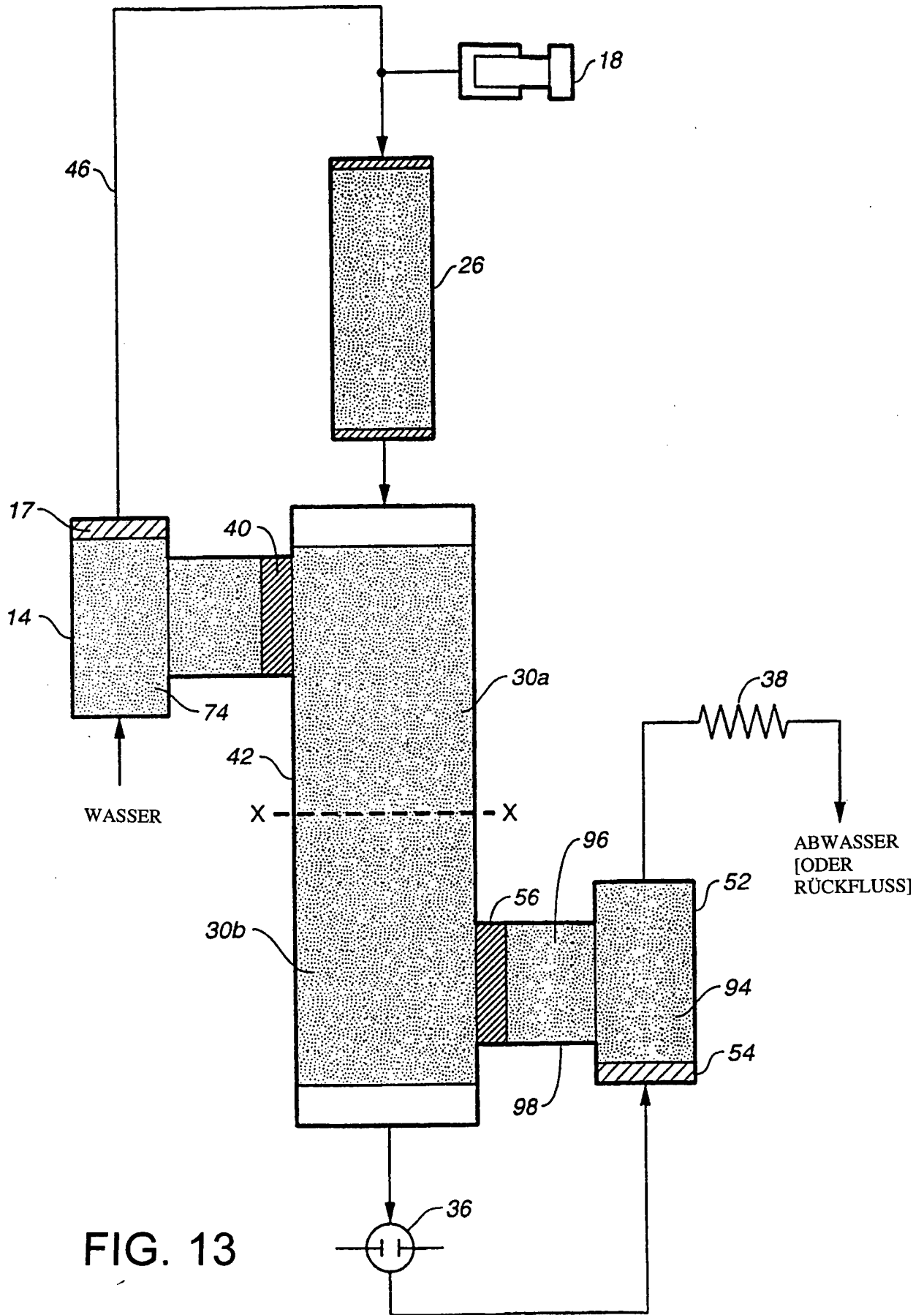
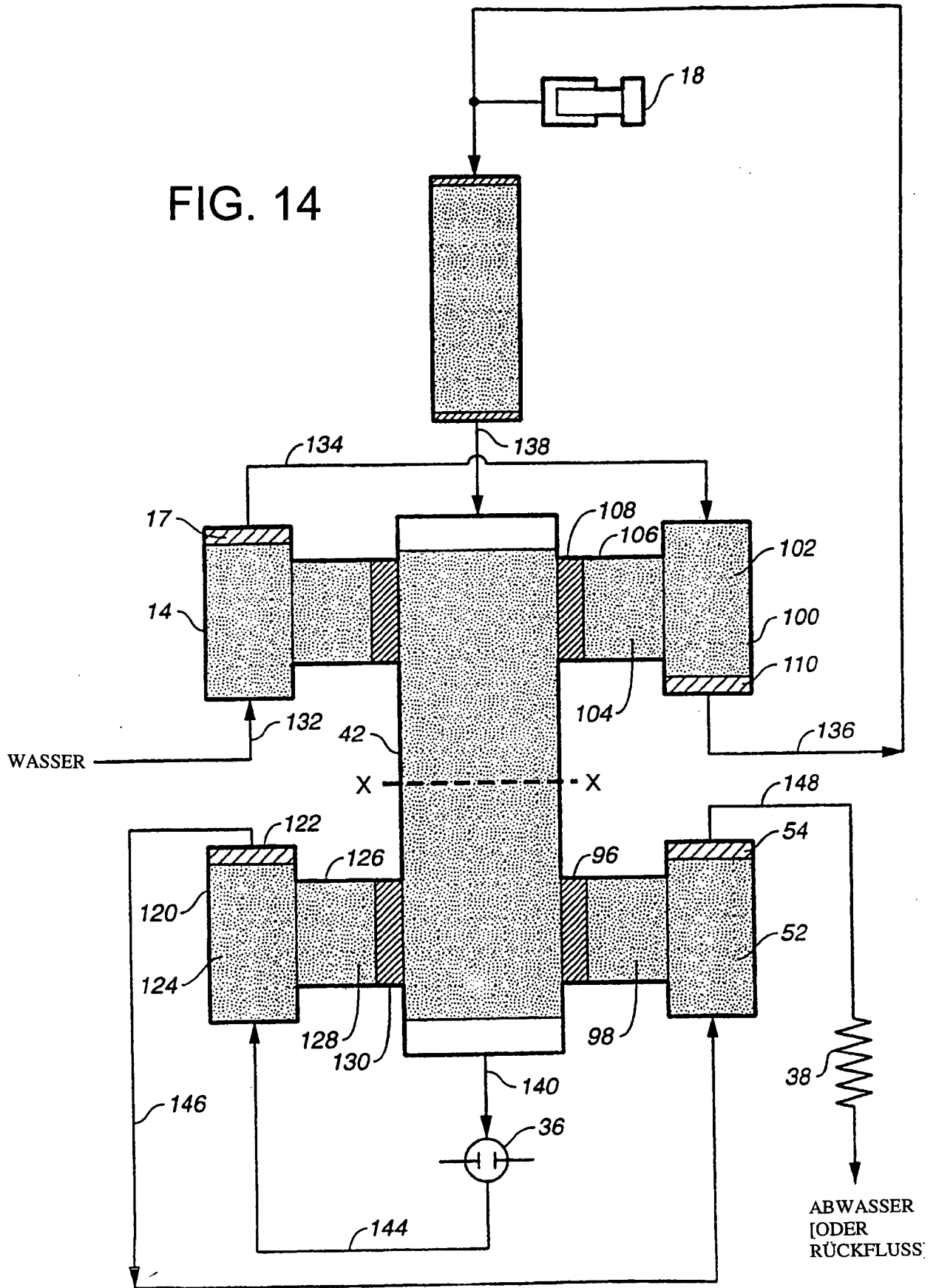


FIG. 13

FIG. 14



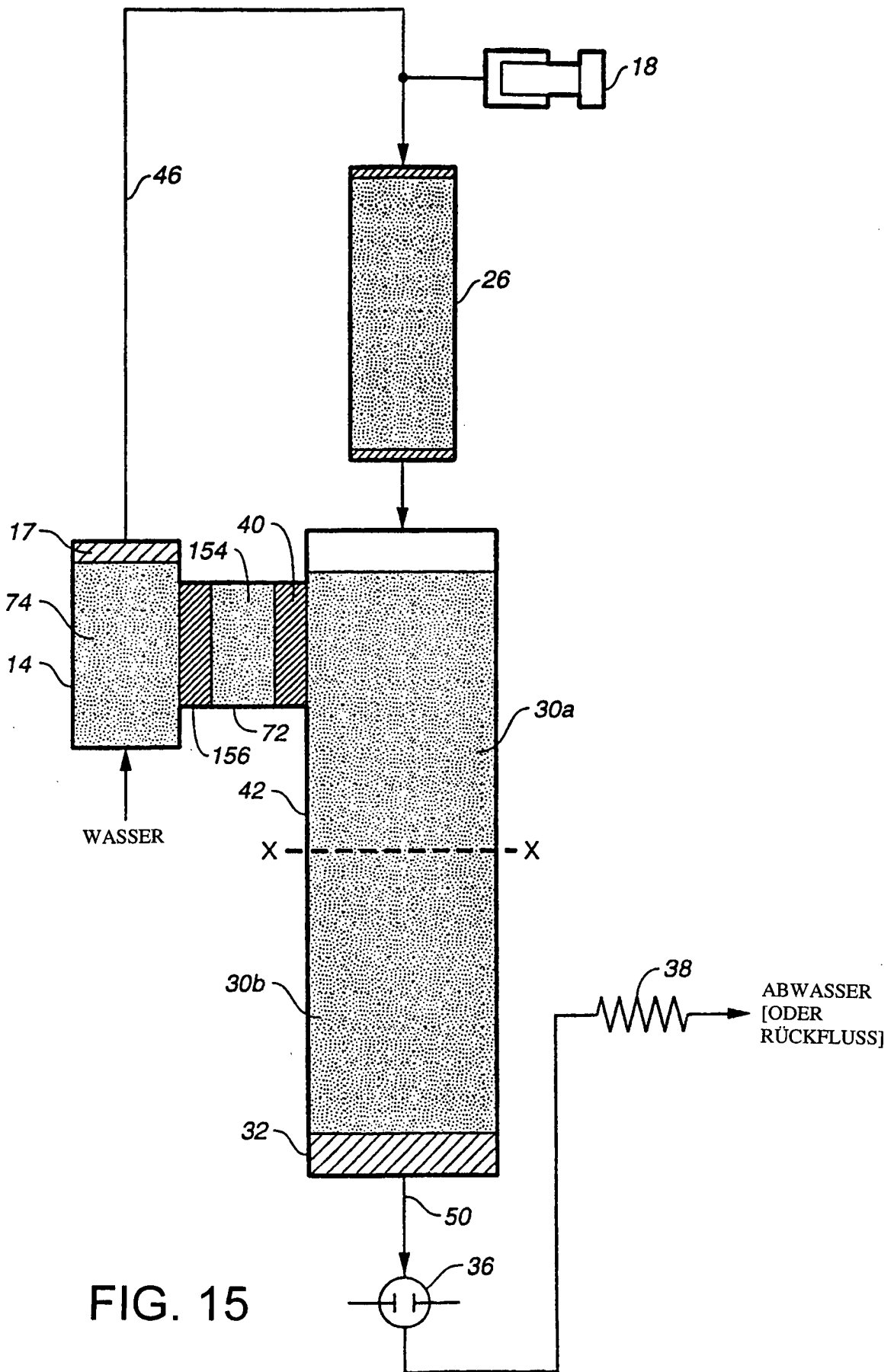


FIG. 15

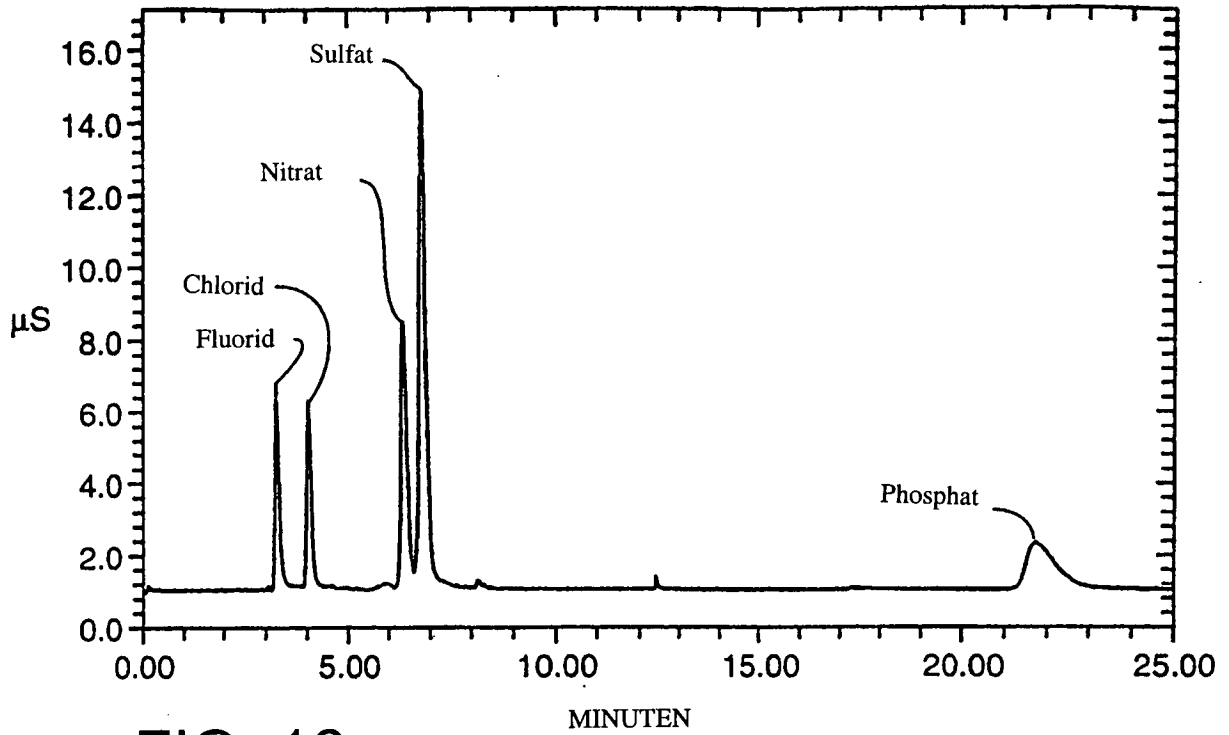


FIG. 16

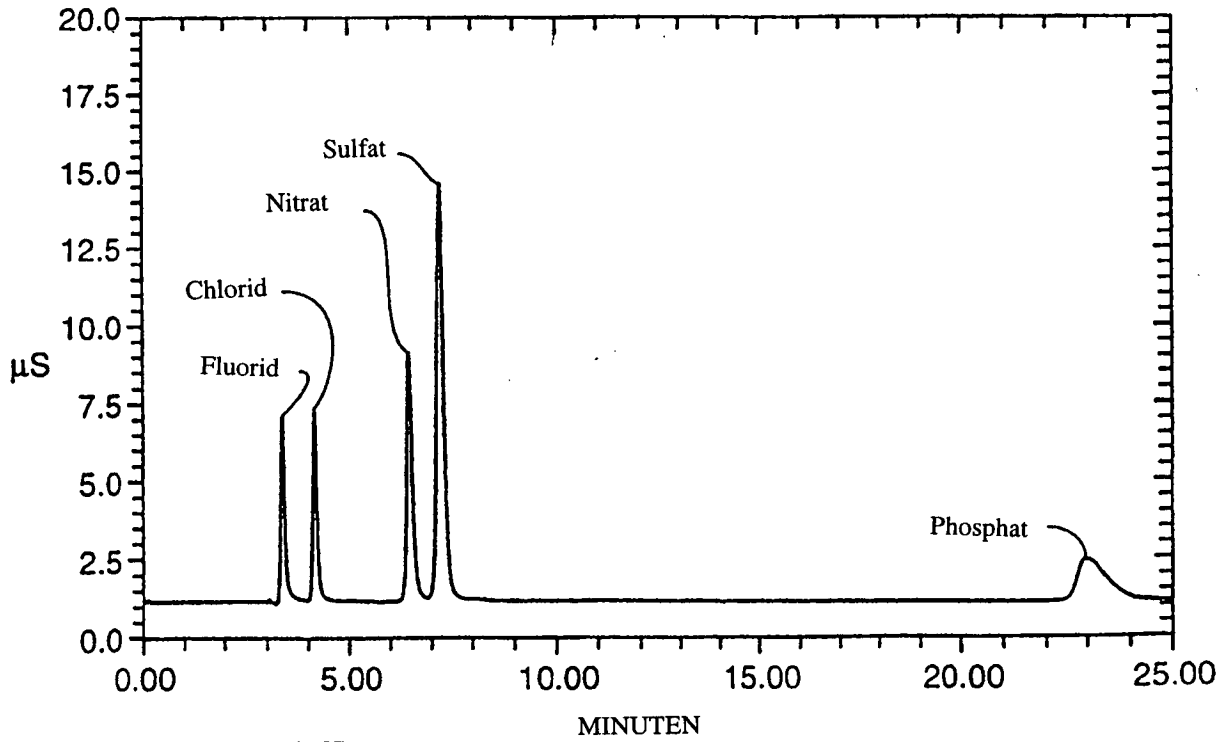


FIG. 17

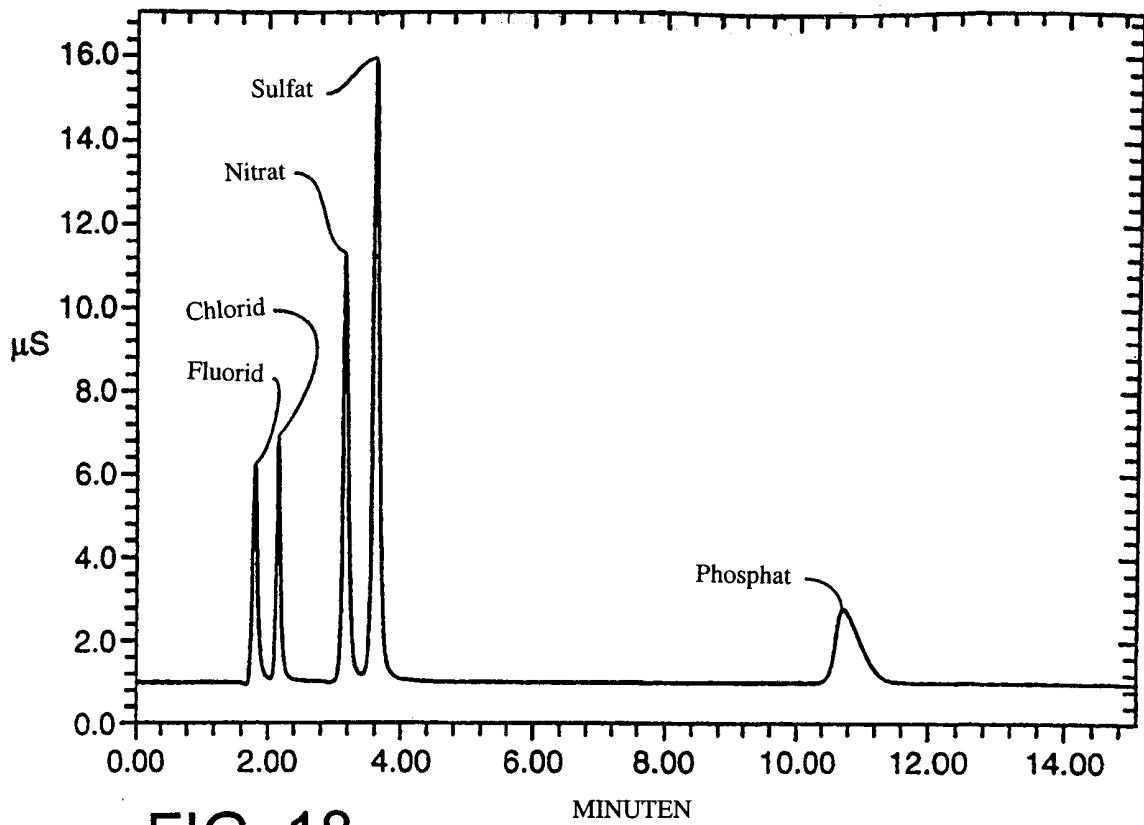


FIG. 18

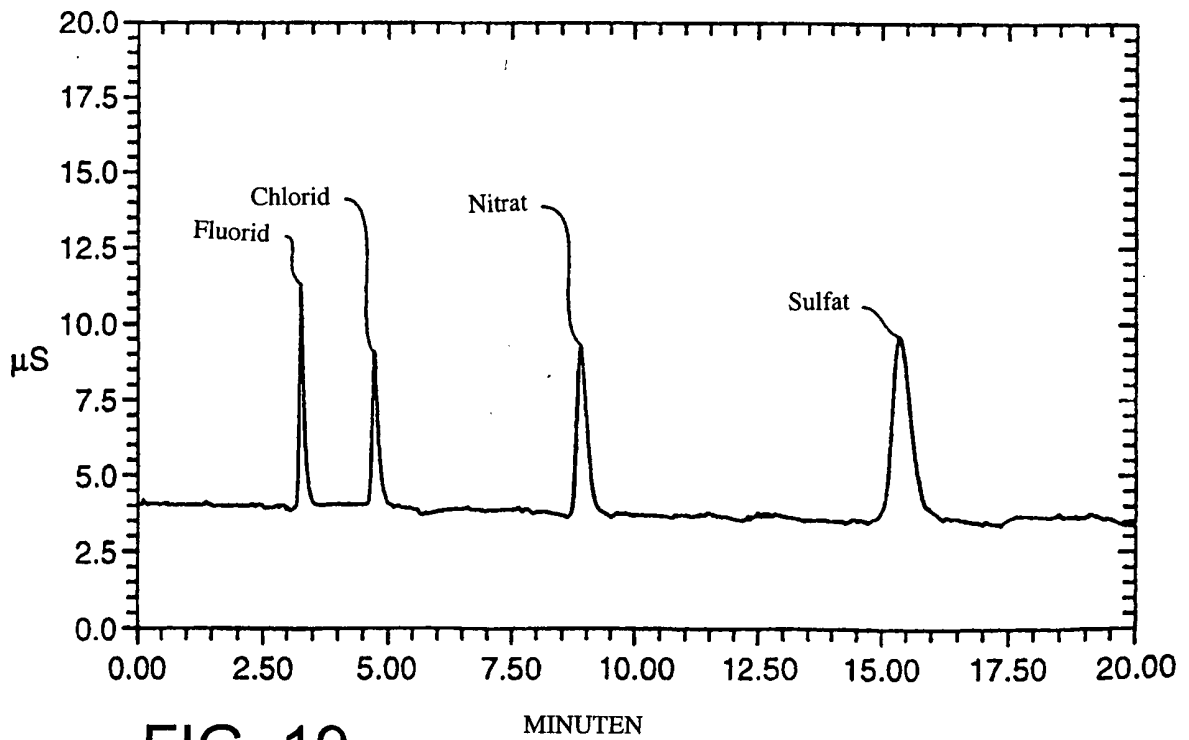


FIG. 19