



(45)授权公告日 2018.11.09

审查员 詹晨希

代理人 沙永生 乐洪咏

权利要求书4页 说明书15页 附图13页

1. 一种用于色谱分离的用于从液体溶液中去除挥发性组分的方法,该方法包括:
使包含该挥发性组分的液体溶液流过第一室;
将该挥发性组分从该第一室输送通过第一离子交换屏障到第二室中,其中该第一离子交换屏障至少部分地布置在该第一室与该第二室之间,其中该第一离子交换屏障具有第一电荷,允许具有与该第一电荷相反电荷的离子流动,并且不允许该液体溶液的主体流动,并且该第二室包括离子交换填料,该离子交换填料具有与该第一电荷相反极性的第二电荷;
使该挥发性组分与该离子交换填料反应以便在该第二室中产生带电组分,该带电组分具有与该第一电荷相同极性的第三电荷,通过电解产生水合氢离子或氢氧根再生该离子交换填料,其中该水合氢离子或该氢氧根与该离子交换填料处于电联通。
2. 如权利要求1所述的方法,其中该离子交换填料与该第一离子交换屏障处于物理接触。
3. 如权利要求1所述的方法,其中该电解产生的水合氢离子在阳极处形成并且该电解产生的氢氧根在阴极处形成。
4. 如权利要求3所述的方法,其中该挥发性组分包括选自下组的弱电离的物种,该组由以下各项组成:二氧化碳、碳酸、以及其组合,其中该液体溶液包含分析物,其中该分析物包含阴离子并且该第一离子交换屏障的第一电荷是负的。
5. 如权利要求4所述的方法,其中该离子交换填料是处于氢氧化物形式,其中该碳酸与该氢氧化物形式反应以便产生结合到该离子交换填料上的带负电的离子。
6. 如权利要求5所述的方法,进一步包括:将该电解产生的氢氧根输送通过该第二室以便再生该离子交换填料并且将该带负电的离子从该第二室中去除。
7. 如权利要求5所述的方法,其中该带负电的离子包括选自下组的离子物种,该组由以下各项组成:碳酸根、碳酸氢根、以及其组合。
8. 如权利要求4所述的方法,进一步包括:在使该液体溶液流过该第一室之前,用交换带正电的离子的抑制器抑制该液体溶液,其中该液体溶液含有分析物,该分析物具有与该第一离子交换屏障相同的电荷。
9. 如权利要求8所述的方法,其中该液体溶液的抑制包括将水合氢离子添加到该液体溶液中。
10. 如权利要求6所述的方法,进一步包括:
使该液体溶液从该第一室流到检测器中;
测量信号,该信号与分析物浓度成比例;
使该液体溶液从该检测器流到该第二室中;
使该液体溶液流过该离子交换填料并且流出该第二室到阴极室中,并且然后到阳极室中。
11. 如权利要求10所述的方法,其中该阴极室包括该阴极,并且第二离子交换屏障至少部分地布置在该阴极室与该第二室之间,该第二离子交换屏障具有正电荷,允许带负电的离子从该阴极室流到该第二室中,并且不允许该液体溶液的主体流动,该方法进一步包括:
将该氢氧根输送通过该第二离子交换屏障到该第二室中。
12. 如权利要求11所述的方法,其中该阳极室包括该阳极,并且第三离子交换屏障至少部分地布置在该阳极室与该第二室之间,该第三离子交换屏障具有正电荷,允许带负电的

离子从该第二室流到该阳极室中,并且不允许该液体溶液的主体流动,该方法进一步包括:将该氢氧根从该第二室输送到该阳极室中。

13.如权利要求1所述的方法,其中在该第一离子交换屏障的第一电荷是正的时,该挥发性组分包括氨。

14.如权利要求1所述的方法,其中该第一离子交换屏障包括离子交换毛细管。

15.如权利要求1所述的方法,其中该第一离子交换屏障包括近似平面的膜。

16.如权利要求1所述的方法,其中该液体溶液进一步包含分析物和洗脱液,该方法进一步包括:在该第一室中将该分析物转化成盐形式。

17.如权利要求16所述的方法,其中该洗脱液包含氢氧化钠。

18.一种用于色谱分离的用于从液体溶液中去除挥发性组分的装置,该装置包括:

I) 第一室,其包括配置成接收包含该挥发性组分的液体溶液的入口,以及配置成输出其中实质性部分的挥发性组分被去除的液体溶液的出口;

II) 包括离子交换填料的第二室,该第二室与第一阴极和第一阳极处于电联通,其中该第一阴极被配置成电解产生氢氧根,并且该第一阳极被配置成电解产生水合氢离子;

III) 至少部分地布置在该第一室与该第二室之间的第一离子交换屏障,该第一离子交换屏障具有第一电荷,允许该挥发性组分和具有与该第一电荷相反电荷的离子流动,并且不允许该液体溶液的主体流动,该离子交换填料具有与该第一电荷相反极性的第二电荷;并且

其中该离子交换填料被配置成与该挥发性组分反应以便产生具有与该第一离子交换屏障的第一电荷相同极性的带电组分,并且该离子交换填料也被配置成结合该带电组分。

19.如权利要求18所述的装置,其中该离子交换填料与该第一离子交换屏障处于物理接触。

20.如权利要求18所述的装置,其中该挥发性组分选自下组,该组由以下各项组成:二氧化碳、碳酸、以及其组合,其中该液体溶液包含分析物,其中该分析物包括阴离子并且该第一离子交换屏障的第一电荷是负的。

21.如权利要求20所述的装置,其中该离子交换填料是处于氢氧化物形式。

22.如权利要求20所述的装置,其中该带负电的离子包括选自下组的离子物种,该组由以下各项组成:碳酸根、碳酸氢根、以及其组合。

23.如权利要求20所述的装置,进一步包括:

IV) 包括该第一阴极的阴极室,其中第二离子交换屏障至少部分地布置在该阴极室与该第二室之间,该第二离子交换屏障具有与该第一电荷相反极性的第三电荷,该第二离子交换屏障被配置成不允许该液体溶液的主体流动,并且允许具有与该第三电荷相反电荷的离子从该阴极室流到该第二室中;

V) 包括该第一阳极的阳极室,其中第三离子交换屏障至少部分地布置在该阳极室与该第二室之间,该第三离子交换屏障具有与该第一电荷相反极性的第四电荷,该第三离子交换屏障被配置成不允许该液体溶液的主体流动,并且允许具有与该第四电荷相反电荷的离子从该第二室流到该阳极室中。

24.如权利要求23所述的装置,其中该第一室的出口流体性地连接到检测器的入口上,该检测器的出口流体性地连接到该第二室的入口上,该第二室的出口流体性地连接到该阴

极室的入口上,该阴极室的出口流体性地连接到该阳极室的入口上,该阳极室的出口流体性地连接到废物室上。

25. 如权利要求23所述的装置,其中该阴极室和该阳极室布置在该第二室的相对端上。

26. 如权利要求18所述的装置,其中在该第一离子交换屏障的第一电荷是正的时,该挥发性组分包括氨。

27. 如权利要求18所述的装置,其中该第一离子交换屏障包括离子交换毛细管。

28. 如权利要求18所述的装置,其中该第一离子交换屏障包括第一近似平面的膜,其中该第一阳极和该第一阴极至少部分地布置在该第二室中,该第一阳极和该第一阴极各自具有平面式表面,其中该第一平面膜的平面与该第一阴极和该第一阳极的平面式表面大致垂直。

29. 如权利要求28所述的装置,进一步包括:

IV) 包括该离子交换填料的第三室,其中第二阴极和第二阳极至少部分地布置在该第三室中,该第二阴极被配置成电解产生氢氧根,并且该第二阳极被配置成电解产生水合氢离子;

V) 至少部分地布置在该第一室与该第三室之间的第四离子交换屏障,该第四离子交换屏障具有与该第一离子交换屏障相同的电荷,允许该挥发性组分和具有与该第一电荷相反电荷的离子流动,并且不允许该液体溶液的主体流动,该离子交换填料具有该第二电荷,其中该第四离子交换屏障包括第二近似平面的膜,该第二阳极和该第二阴极各自具有平面式表面,其中该第二近似平面的膜的平面与该第二阴极和该第二阳极的平面式表面大致垂直。

30. 如权利要求18所述的装置,其中该第一离子交换屏障包括第一近似平面的膜,其中该第一阳极和该第一阴极至少部分地布置在该第二室中,该第一阳极和该第一阴极各自具有平面式表面,其中该第一平面膜的平面与该第一阴极和该第一阳极的平面式表面大致平行。

31. 如权利要求28所述的装置,进一步包括:

IV) 包括该离子交换填料的第三室,其中第二阴极和第二阳极至少部分地布置在该第三室中,该第二阴极被配置成电解产生氢氧根,并且该第二阳极被配置成电解产生水合氢离子;

V) 至少部分地布置在该第一室与该第三室之间的第四离子交换屏障,该第四离子交换屏障具有与该第一离子交换屏障相同的电荷,允许该挥发性组分和具有与该第一电荷相反电荷的离子流动,并且不允许该液体溶液的主体流动,该离子交换填料具有该第二电荷,其中该第四离子交换屏障包括第二近似平面的膜,该第二阳极和该第二阴极各自具有平面式表面,其中该第二近似平面的膜的平面与该第二阴极和该第二阳极的平面式表面大致平行。

32. 如权利要求18所述的装置,其中该离子交换填料包括选自下组的材料,该组由以下各项组成:离子交换填料、离子交换筛网、离子交换整料、以及其组合。

33. 如权利要求23所述的装置,其中该第二和第三离子交换屏障各自包括膜。

34. 如权利要求18所述的装置,其中该第一离子交换屏障包括近似平面的膜。

35. 一种用于分析含有挥发性组分的样品的系统,该系统包括:

挥发性组分去除装置,该装置包括:

I) 第一室,其包括配置成接收包含该挥发性组分的液体溶液的入口,以及配置成输出其中实质性部分的挥发性组分被去除的液体溶液的出口;

II) 包括离子交换填料的第二室,该第二室与阴极和阳极处于电联通,其中该阴极被配置成电解产生氢氧根,并且该阳极被配置成电解产生水合氢离子;以及

III) 至少部分地布置在该第一室与该第二室之间的第一离子交换屏障,该第一离子交换屏障具有第一电荷,允许该挥发性组分和具有与该第一电荷相反电荷的离子流动,并且不允许该液体溶液的主体流动,该离子交换填料具有与该第一电荷相反极性的第二电荷并且其中该挥发性组分包括弱电离的物种,并且该离子交换填料被配置成与该挥发性组分反应以便产生具有与该第一离子交换屏障的第一电荷相同极性的带电组分,并且该离子交换填料也被配置成结合该带电组分;以及

至少一个选自下组的色谱部件,该组由以下各项组成:

配置成去除洗脱液抗衡离子的抑制器,其中这些洗脱液抗衡离子具有与分析物离子相反的电荷,其中该抑制器布置在该挥发性组分去除装置的上游,

布置在该挥发性组分去除装置的上游的泵,

流体性地连接到该挥发性组分去除装置上的色谱柱,

布置在该挥发性组分去除装置的下流的检测器,以及
其组合。

用于离子色谱法的基于离子交换的挥发性组分去除装置

[0001] 背景

[0002] 离子色谱法(IC)是用于带电分子的化学分析和分离的广泛使用的分析技术。IC涉及从存在于样品中的基质组分中分离一种或多种分析物物种。这些分析物典型地是离子的以使得它们可以具有与固定相的离子相互作用。在IC中,该固定相包括将以不同亲和力水平理想地结合这些带电分析物的离子部分。使洗脱液渗透穿过该固定相并且与分析物 and 任何基质组分竞争结合这些离子部分。该洗脱液是一个用于描述被泵入到色谱柱中的液体溶液或缓冲溶液的术语。在此竞争过程中,这些分析物和任何基质组分将通过随着时间变化从该固定相上洗脱出来彼此分离并且然后随后在检测器上进行检测。一些典型检测器的实例是电导率检测器、UV-VIS分光光度计以及质谱仪。多年以来,IC已经发展成适用于为如水质、环境监测、食品分析、药学以及生物技术的各种行业建立更健康、更干净以及更安全的环境的强大的分析工具,在该环境下可以分离和分析复杂样品混合物。

[0003] 二氧化碳是存在于空气中的气体并且当进行IC时可能潜在地污染该样品或洗脱液。二氧化碳气体可以溶解于液体中以便形成碳酸、碳酸氢盐和碳酸盐物种。具体地,来自溶解的二氧化碳的碳酸盐的存在已经是对于用IC进行的阴离子分析的干扰源。二氧化碳的溶解可能升高观察到的背景电导率,甚至在洗脱液的抑制之后。这不仅影响峰值响应,而且使得峰积分困难,因为背景不是稳定的和恒定的。二氧化碳或碳酸盐在样品中的存在可能还是麻烦的,因为对应于碳酸盐的峰可能与色谱图中的其他的分析物峰重叠。

[0004] 透气膜可以用于将溶解的二氧化碳从该样品和/或洗脱液中去除。然而,透气膜可能是易碎的并且具有相对差的压力容限。当前,存在使用渐增的系统压力与较小尺寸的色谱介质的趋势以便获得更快和更高分辨率的样品分离。除了是易碎的之外,透气膜可能是昂贵的并且难以以精确的尺寸制造。应注意使用相对厚壁的膜可以提高膜的强度,但是将可能降低气体去除的效率并且显著地增加费用。透气装置典型地要求试剂如碱流(来自储器或真空装置)用于推动挥发性组分的去除,这增加了该装置的复杂性。这样,申请人相信对挥发性组分去除装置存在需求,这些装置对高的操作压力是稳健的,使用由相对低成本材料制成的膜,并且有效地去除挥发性气体像二氧化碳而不需要任何外部试剂或施加真空。

[0005] 概述

[0006] 描述了一种用于色谱分离的用于从液体溶液中去掉挥发性组分的方法。该方法包括使包括该挥发性组分的液体溶液流过第一室。可以将该挥发性组分从该第一室输送穿过第一离子交换屏障到第二室中,其中该第一离子交换屏障是至少部分地布置在该第一室与该第二室之间。该第一离子交换屏障可以具有第一电荷,允许具有与该第一电荷相反电荷的离子流动,并且不允许该液体溶液的主体流动(bulk flow)。该第二室可以包括离子交换填料,该离子交换填料具有与该第一电荷相反极性的第二电荷。该挥发性组分可以与该离子交换填料反应以便在该第二室中产生带电组分。该带电组分具有与该第一电荷相同极性的第三电荷。该离子交换填料可以通过电解产生水合氢离子或氢氧根再生,其中该水合氢离子或氢氧根与该离子交换填料处于电联通。

[0007] 关于以上方法,该离子交换填料可以与该第一离子交换屏障处于物理接触。

[0008] 关于以上方法中任一种,该电解产生的水合氢离子在阳极处形成并且该电解产生的氢氧根在阴极处形成。

[0009] 关于以上方法中任一种,该挥发性组分可以包括选自下组的弱电离的物种,该组由以下各项组成:二氧化碳、碳酸、以及其组合。该液体溶液可以包括分析物,其中该分析物包括阴离子并且该第一离子交换屏障的第一电荷是负的。

[0010] 关于以上方法中任一种,该离子交换填料是处于氢氧化物形式,其中该碳酸与该氢氧化物形式反应以便产生结合到该离子交换填料上的带负电的离子。

[0011] 关于以上方法中任一种,将该电解产生的氢氧根输送通过该第二室以便再生该离子交换填料并且将该带负电的离子从该第二室中去除。

[0012] 关于以上方法中任一种,该带负电的离子包括选自下组的离子物种,该组由以下各项组成:碳酸根、碳酸氢根、以及其组合。

[0013] 关于以上方法中任一种,该方法进一步包括,在使该液体溶液流过该第一室之前,用交换带正电的离子的抑制器抑制该液体溶液,其中该液体溶液含有分析物。该分析物具有与该第一离子交换屏障相同的电荷。

[0014] 关于以上方法,该液体溶液的抑制包括将水合氢离子添加到该液体溶液中。

[0015] 关于以上方法中任一种,该方法进一步包括使该液体溶液从该第一室流到检测器中。可以测得与分析物浓度成比例的信号。该液体溶液可以从该检测器流到该第二室中。该液体溶液可以流过该离子交换填料并且流出该第二室到阴极室中,并且然后到阳极室中。

[0016] 关于以上方法,该阴极室包括阴极,并且第二离子交换屏障至少部分地布置在该阴极室与该第二室之间。该第二离子交换屏障可以具有正电荷,这允许带负电的离子从该阴极室流到该第二室中,并且不允许该液体溶液的主体流动。该方法进一步包括将该氢氧根输送通过该第二离子交换屏障到该第二室中。

[0017] 关于以上方法,该阳极室包括阳极,并且第三离子交换屏障至少部分地布置在该阳极室与该第二室之间。该第三离子交换屏障可以具有正电荷,这允许带负电的离子从该第二室流到该阳极室中,并且不允许该液体溶液的主体流动。该方法进一步包括将该氢氧根从该第二室输送到该阳极室中。

[0018] 关于以上方法中任一种,在该第一离子交换屏障的第一电荷是正的时,该挥发性组分可以包括氨。

[0019] 关于以上方法中任一种,该第一离子交换屏障包括离子交换毛细管或近似平面的膜。

[0020] 关于以上方法中任一种,该液体溶液进一步包括分析物和洗脱液。该方法进一步包括在该第一室中将该分析物转化成盐形式。

[0021] 关于以上方法中的任一种,该洗脱液包括氢氧化钠。

[0022] 描述了用于色谱分离的用于从液体溶液中去除挥发性组分的装置的第一实施例。该装置的第一实施例可以包括第一室、第二室、以及第一离子交换屏障。该第一室包括配置成接收包括该挥发性组分的液体溶液的入口,以及配置成输出其中实质性部分的挥发性组分被去除的液体溶液的出口。该第二室包括离子交换填料。该第二室是与第一阴极和第一阳极处于电联通。该第一阴极被配置成电解产生氢氧根,并且该第一阳极被配置成电解产

生水合氢离子。该第一离子交换屏障至少部分地布置在该第一室与该第二室之间。该第一离子交换屏障可以具有第一电荷,允许该挥发性组分和具有与该第一电荷相反电荷的离子流动,并且不允许该液体溶液的主体流动。该离子交换填料可以具有与该第一电荷相反极性的第二电荷。该离子交换填料被配置成与该挥发性组分反应以便产生具有与该第一离子交换屏障的第一电荷相同极性的带电组分,并且该离子交换填料也被配置成结合该带电组分。

[0023] 关于该装置的实施例中的任一个,该离子交换填料是与该第一离子交换屏障处于物理接触。

[0024] 关于该装置的实施例中的任一个,该挥发性组分选自下组,该组由以下各项组成:二氧化碳、碳酸、以及其组合。该液体溶液包括分析物,其中该分析物包括阴离子并且该第一离子交换屏障的第一电荷是负的。

[0025] 关于该装置的实施例中的任一个,该离子交换填料是处于氢氧化物形式。

[0026] 关于该装置的实施例中的任一个,该带负电的离子包括选自下组的离子物种,该组由以下各项组成:碳酸根、碳酸氢根、以及其组合。

[0027] 关于该装置的实施例中的任一个,该离子交换填料包括选自下组的材料,该组由以下各项组成:离子交换填料、离子交换筛网、离子交换整料、以及其组合。

[0028] 关于该装置的实施例中的任一个,该第二和第三离子交换屏障各自包括膜。

[0029] 关于该装置的实施例中的任一个,该第一离子交换屏障包括近似平面的膜。

[0030] 描述了用于色谱分离的用于从液体溶液中去除挥发性组分的装置的第二实施例。该第二实施例可以包括该装置的以上实施例中的任一个的特征,其中该第二实施例进一步包括阴极室和阳极室。该阴极室包括第一阴极,其中第二离子交换屏障至少部分地布置在该阴极室与该第二室之间。该第二离子交换屏障可以具有与该第一电荷相反极性的第三电荷。该第二离子交换屏障被配置成不允许该液体溶液的主体流动,并且允许具有与该第三电荷相反电荷的离子从该阴极室流到该第二室中。该阳极室包括第一阳极,其中第三离子交换屏障至少部分地布置在该阳极室与该第二室之间。该第三离子交换屏障可以具有与该第一电荷相反极性的第四电荷。该第三离子交换屏障被配置成不允许该液体溶液的主体流动,并且允许具有与该第四电荷相反电荷的离子从该第二室流到该阳极室中。

[0031] 关于该装置的第二实施例,该第一室的出口可以流体性地连接到检测器的入口。该检测器的出口可以流体性地连接到该第二室的入口。该第二室的出口可以流体性地连接到该阴极室的入口。该阴极室的出口流体性地连接到该阳极室的入口。该阳极室的出口可以流体性地连接到废物室。

[0032] 关于该装置的第二实施例,该阴极室和该阳极室可以布置在该第二室的相对端。

[0033] 关于以上装置中任一个,在该第一离子交换屏障的第一电荷是正的时,该挥发性组分可以包括氨。

[0034] 关于以上装置中任一个,该第一离子交换屏障包括离子交换毛细管。

[0035] 描述了用于色谱分离的用于从液体溶液中去除挥发性组分的装置的第三实施例。该第三实施例可以包括以上装置的特征,其中该第一离子交换屏障包括第一近似平面的膜。该第一阳极和该第一阴极至少部分地布置在该第二室中。该第一阳极和该第一阴极可以各自具有平面式表面,其中该第一平面膜的平面与该第一阴极和该第一阳极的平面式表

面大致垂直。

[0036] 描述了用于色谱分离的用于从液体溶液中去除挥发性组分的装置的第四实施例。该第四实施例可以包括该第三实施例的特征,其中该第四实施例进一步包括第三室和第四离子交换屏障。该第三室包括离子交换填料。第二阴极和第二阳极至少部分地布置在该第三室中。该第二阴极被配置成电解产生氢氧根,并且该第二阳极配置成电解产生水合氢离子。该第四离子交换屏障至少部分地布置在该第一室与该第三室之间。该第四离子交换屏障可以具有与该第一离子交换屏障相同的电荷,允许该挥发性组分和具有与该第一电荷相反电荷的离子流动,并且不允许该液体溶液的主体流动。该离子交换填料可以具有第二电荷,其中该第四离子交换屏障包括第二近似平面的膜。该第二阳极和该第二阴极可以各自具有平面式表面,其中该第二近似平面的膜的平面与该第二阴极和该第二阳极的平面式表面大致垂直。

[0037] 描述了用于色谱分离的用于从液体溶液中去除挥发性组分的装置的第五实施例。该第五实施例可以包括装置的以上第一或第二实施例的特征,其中该第一离子交换屏障包括第一近似平面的膜。该第一阳极和该第一阴极至少部分地布置在该第二室中。该第一阳极和该第一阴极可以各自具有平面式表面,其中该第一平面膜的平面与该第一阴极和该第一阳极的平面式表面大致平行。

[0038] 描述了用于色谱分离的用于从液体溶液中去除挥发性组分的装置的第六实施例。该第六实施例可以包括该第五实施例的特征,其中该第六实施例包括第三室,该第三室包括离子交换填料。第二阴极和第二阳极至少部分地布置在该第三室中。该第二阴极被配置成电解产生氢氧根,并且该第二阳极被配置成电解产生水合氢离子。第四离子交换屏障至少部分地布置在该第一室与该第三室之间。该第四离子交换屏障可以具有与该第一离子交换屏障相同的电荷,允许该挥发性组分和具有与该第一电荷相反电荷的离子流动,并且不允许该液体溶液的主体流动。该离子交换填料可以具有第二电荷,其中该第四离子交换屏障包括第二近似平面的膜。该第二阳极和该第二阴极可以各自具有平面式表面,其中该第二近似平面的膜的平面与该第二阴极和该第二阳极的平面式表面大致平行。

[0039] 描述了一种分析含有挥发性组分的样品的系统。该系统包括如以上所描述的挥发性组分去除装置和至少一个选自下组的色谱部件,该组由以下各项组成:配置成去除洗脱液抗衡离子的抑制器,其中这些洗脱液抗衡离子具有与分析物离子相反的电荷,其中该抑制器布置在该挥发性组分去除装置的上游;布置在该挥发性组分去除装置的上游的泵;流体性地连接到该挥发性组分去除装置上的色谱柱;布置在该挥发性组分去除装置的下流的检测器;以及其组合。

[0040] 附图的简要说明

[0041] 结合在此并构成本说明书的一部分的附图说明了本发明当前优选的实施例,并且与上文给出的一般说明和下文给出的详细说明一起用于解释本发明的特征(其中相似数字代表相似元件)。

[0042] 图1展示了用于色谱法的挥发性组分去除装置的示意实施例。

[0043] 图2是根据图1的挥发性组分去除装置的简化的示意实施例,其示意性地展示了气体和离子流动。

[0044] 图3展示了不具有分开的阳极室和阴极室的挥发性组分去除装置的另一个示意实

施例。

[0045] 图4是样品的色谱图,该样品含有氟离子(1)、氯离子(2)、以及碳酸根(3)并且不使用挥发性组分去除装置。

[0046] 图5是样品的色谱图,该样品含有氟离子(1)、氯离子(2)、以及碳酸根(3),其中根据图1使用挥发性组分去除装置。

[0047] 图6是七种阴离子测试混合物的色谱图,该测试混合物含有氟离子(1)、氯离子(2)、碳酸根(3)、亚硝酸根(4)、硫酸根(5)、溴离子(6)、硝酸根(7)、以及磷酸根(8),不使用挥发性组分去除装置。

[0048] 图7是七种阴离子测试混合物的色谱图,该测试混合物含有氟离子(1)、氯离子(2)、亚硝酸根(4)、硫酸根(5)、溴离子(6)、硝酸根(7)、以及磷酸根(8),其中根据图1使用挥发性组分去除装置。

[0049] 图8展示适用于与在此所述的挥发性组分去除装置一起使用的示例性色谱系统。

[0050] 图9展示用于色谱分析的组合装置的示意实施例,该组合装置被配置成抑制洗脱液流并且去除挥发性组分。

[0051] 图10展示挥发性组分去除装置的另一个示意实施例,该装置是基于平坦的膜构型,其中电解产生的氢氧根在被电场影响的方向上流动,该电场与含有该挥发性组分的液体流平行。

[0052] 图11展示挥发性组分去除装置的另一个示意实施例,该装置是基于平坦的膜构型,其中电解产生的氢氧根在被电场影响的方向上流动,该电场与含有该挥发性组分的液体流垂直。

[0053] 图12展示了挥发性组分去除装置的另一个示意实施例,该装置与图10的装置类似,除了它仅具有一个侧通道。

[0054] 图13展示了挥发性组分去除装置的另一个示意实施例,该装置与图11的装置类似,除了它仅具有一个侧通道。

[0055] 实施例的详细说明

[0056] 以下详细说明应参考附图来阅读,其中在不同附图中的相似元件相同地进行编号。不必按比例绘制的这些附图描绘了多个选择的实施例并且不旨在限制本发明的范围。该详细说明通过举例的方式而不是限制的方式来说明本发明的原理。本说明将清楚地使得本领域技术人员能够制造并使用本发明,并且描述本发明的若干实施例、改编、变化、替代方案以及用途,包括目前被认为是执行本发明的最好模式。如在此使用的,用于任何数值或范围的术语“约”或“近似”指示出于其在此所述的预期目的允许组分的部分或集合起作用的一个适合的尺寸公差。

[0057] 碳酸盐污染可能起源于样品或洗脱液。来自样品的碳酸盐的存在可能导致相当宽的色谱峰,其可能潜在地与所关心的分析物共洗脱,使得定量困难。碳酸盐在洗脱液中的存在,特别是在梯度条件下,可能是一个问题,其中碳酸盐表现为干扰所关心的其他峰的色谱峰。当使用手动地制备的洗脱液如氢氧化物时,暴露于空气导致二氧化碳以洗脱液中的碳酸盐表现它本身。当用经抑制的电导检测进行阴离子分析时,碳酸盐的存在导致升高的碳酸背景。在等度洗脱的情况下,来自这种类型的污染的较高背景可能影响峰值响应,因为用于阴离子分析的抑制后的背景将是碳酸。该碳酸背景将降低来自酸的峰信号,因此导致对

于所有分析物的较低的响应。

[0058] 在梯度洗脱的情况下,除了较高的背景之外,还有以下可能性,即,对应于该洗脱液中的残留碳酸盐的峰可能干扰特定离子如硫酸根的定量。在阴离子分析过程中,在分析柱上的梯度的过程中在该洗脱液中的残留碳酸盐可能得到集中并且作为碳酸根峰洗脱。由于抑制后的碳酸盐是弱酸,它以宽峰洗脱并且可能干扰在很多柱中在碳酸盐的附近洗脱的物种如硫酸盐。碳酸盐洗脱液污染的另一个方面是较高的背景,在梯度的过程中,该背景随着离子强度的增加而增加。净效应是改变基线,这使得积分困难。

[0059] 以下将说明适用于与在此所述的挥发性组分去除装置一起使用的通用色谱系统。图8展示了色谱系统800的实施例,该色谱系统包括泵802、电解洗脱液产生装置804、脱气组件810、注射阀812、色谱分离装置814、抑制器813、挥发性组分去除装置815、检测器816、以及微处理器818。再循环管线820可以用于将来自检测器816的输出端的液体传递到挥发性组分去除装置815的再生物部分。

[0060] 泵802可被配置为泵送来自液体源的液体并且流体性地连接至电解洗脱液产生装置804。在一个实施例中,该液体源可以是去离子水、或具有一种或多种电解质的水性溶液。在某些情况下,其中用于泵802的液体源具有含有电解质的水性溶液,色谱系统800可以在不使用洗脱液产生装置804和脱气组件810下操作。泵802可以被配置成在范围从约20磅/平方英寸 (PSI) 至约6000PSI的压力下输送该液体。在某些情况下,大于6000PSI的压力也可以实施。应注意,在此表示的压力是相对于周围压力(13.7PSI至15.2PSI)而列出的。泵802可处于高压液相色谱 (HPLC) 泵的形式。此外,还可以配置泵802以使得液体仅接触泵802的惰性部分,这样使得不渗漏显著量的杂质。在此背景下,显著意指会干扰预期测量的杂质的量。例如,该惰性部分可由聚醚醚酮 (PEEK) 制成或者至少涂覆有PEEK衬里,该PEEK在暴露于液体时不会沥滤出显著量的离子。

[0061] 电解洗脱液产生装置804被配置成产生洗脱液如像KOH或甲磺酸。洗脱液是含有酸、碱、盐、或其混合物的液体并且可以用于通过色谱柱洗脱分析物。关于电解洗脱液产生装置的细节可以见于美国专利号6,225,129和6,682,701中,这些专利特此通过引用结合在此。

[0062] 脱气组件810可以用于去除在该洗脱液流中的任何电解气体。在一个实施例中,残留气体可能是二氧化碳、氢气、和氧气。可以使用流过脱气组件810的低压通道的洗涤流体将该气体从脱气组件810中清除,如在美国专利号8,414,684 (特此通过引用结合在此) 中描述的。脱气组件810可以包括管道区域,该管道区域是透气的并且不透液体的如像,无定形的氟聚合物或拉伸的聚四氟乙烯 (在商品名Teflon AF和Gore-Tex下可商购的)。该流动的液体可以从脱气组件810输出到注射阀812中,其中实质性部分的气体被去除。虽然图8示出洗脱液产生器和脱气器模块是在泵的高压侧,可能的是将该洗脱液产生器和脱气器模块安装在该泵的低压侧 (未示出)。在此实施例中,所产生的洗脱液被泵送通过该泵并且然后到色谱分离装置中。

[0063] 在某些情况下,其中该洗脱液流中的电解气体具有氧气和氢气,任选的催化气体消除柱可以用于将氧气和氢气转化成水。关于催化气体消除装置的细节可以见于美国专利号7,329,346和8,043,507中,这些专利特此通过引用结合在此。

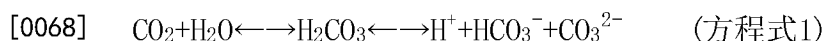
[0064] 可使用注射阀812来将一团液体样品注入到洗脱液流中。该液体样品可包含多种

化学成分(即,多种基质组分)和一种或多种所关心的分析物。样品注射阀812将典型地具有至少两个位置。在第一位置中,洗脱液将简单地流过注射阀812到色谱分离装置814中并且液体样品可以装载到注射阀812中具有预定体积的样品环路中。一旦将注射阀812切换到第二位置中,洗脱液便将流动穿过该样品环路并随后将该液体样品引入到色谱分离装置814中。在一个实施例中,进样阀812可处于六通阀的形式。

[0065] 色谱分离装置814可用于从所关心的分析物中分离存在于液体样品中的各种基质组分。这种分离提供了有关存在于样品中的化学组分和浓度水平的信息。典型地,色谱分离装置814可处于含有固定相的空心圆柱体形式。在液体样品流动穿过色谱分离装置814时,这些基质组分和目标分析物可具有随着其洗脱出色谱分离装置814的一系列保留时间。根据多种目标分析物和基质组分的特征,它们对色谱分离装置814中的固定相可具有不同的亲和力。色谱分离装置814的输出端可流体连接至检测器816,以便测量液体样品的分离的化学成分的存在和量。如图8中展示的,抑制器813和挥发性组分去除装置815在色谱分离装置814与检测器816之间。

[0066] 抑制器813可以用于抑制洗脱液的电导率并且增加完全解离的分析物的电导率。在一个实施例中,该洗脱液可以是氢氧化钠(被中和成水)并且分析物可以是氯阴离子(被转化成更导电的盐酸)。抑制器的实施例描述于美国专利号4,999,098、5,248,426和5,352,360中,这些专利特此通过引用结合在此。色谱分离装置814的输出端可以流体性地连接至抑制器813。

[0067] 挥发性组分去除装置815被配置成从流出物流中去除挥发性组分如二氧化碳或氨。具体地,挥发性组分去除装置815可以尤其很好地适用于去除二氧化碳和碳酸,这对于在流出物流到检测器816之前,降低流出物流的背景电导率是重要的。二氧化碳被称为挥发性组分,因为它是气体。碳酸也被称为挥发性组分,因为它与二氧化碳气体和水处于平衡,如由方程式1表示的。此外,碳酸可以解离成氢离子、碳酸氢根离子(HCO_3^-)、以及碳酸根离子(CO_3^{2-})。



[0069] 检测器816可处于以下形式:电化学检测器、电导检测器、光学检测器、电荷检测器、或其组合。关于基于带电屏障和两个电极的电荷检测器的细节可在美国专利号8,293,099中找到,该专利特此通过引用完全结合在此。

[0070] 电子线路可包括微处理器818和存储器部分。微处理器818可用于控制色谱系统800的运行。微处理器818可以被整合到色谱系统800中或者可以是与色谱系统800相联通的个人计算机的一部分。微处理器818可被配置成与色谱系统的一个或多个部件如泵802、电解除洗脱液产生装置804、注射阀812、抑制器813、挥发性组分去除装置815以及检测器816相联通并控制它们。注意色谱系统800是用于分析标准溶液和样品溶液以便识别化学成分和相关浓度值的特定机器。

[0071] 既然已经描述了包括挥发性组分去除装置的通用色谱系统,以下将更详细地描述该挥发性组分去除装置。图1展示了用于色谱法的挥发性组分去除装置815的示意实施例。挥发性组分去除装置815可以包括第一室102、第二室104、阳极室106、阴极室108、第一离子交换屏障110、第二离子交换屏障112、第三离子交换屏障114、以及离子交换填料116。应注意,包括入口和出口的室还可以称为通道。

[0072] 参考图1,第一室102包括配置成接收包括挥发性组分的液体溶液的入口118、以及配置成输出其中实质性部分的挥发性组分被去除的液体溶液的出口120。进入入口118的该液体溶液可以是抑制器、注射阀、或洗脱液产生器的输出。该挥发性组分可以是溶解在该液体溶液中的化学品和/或与该液体溶液相关的气体,如像二氧化碳、碳酸、和氨。该去除的挥发性组分的该实质部分可以是大于约50%、优选大于约75%、更优选大于约90%、并且还更优选大于约95%。

[0073] 返回参考图1,第二室104包括离子交换填料116。离子交换填料116可以处于以下形式:树脂、筛网、整料、或其组合。第二室104与阴极122和阳极124处于电联通。电联通包括在阴极122到阳极124之间的电子和/或离子经由第二室104的流动。阴极122被配置成电解产生氢氧根。阳极124被配置成电解产生水合氢离子。注意术语水合氢离子(H_3O^+)和氢离子(H^+)可互换地使用。阴极122在电化学还原过程中将水电解地裂解成氢氧根和氢气。阳极124在电化学氧化过程中将水电解地裂解成水合氢离子和氧气。如图1中展示的,对于阴离子分析,靠近第二室104的出口125产生氢氧根。这种构型确保室104中的阴离子交换填料116的出口部分完全再生并且不暴露于任何残留碳酸盐。另外,这种构型确保在阳极产生的任何碳酸不暴露于流出该挥发性组分去除装置的水性流。参考图1,阴极122被表示为带负电的电极并且阳极124被表示为带正电的电极。恒定的电流或电压源可以用于推动在阴极122和阳极124的电解反应。

[0074] 在替代性实施例中,该电压或电流极性可能是相反的,其中在挥发性组分去除装置815上转换如图1中展示的阴极和阳极的位置。在这种构型中,存在将去除的挥发性组分输送返回到如上讨论的水性流中的可能性并且因此不是优选的构型。

[0075] 第一离子交换屏障110至少部分地布置在第一室102与第二室104之间。如图1中展示的,第一离子交换屏障110的入口部分和出口部分在第二室104的外面并且第一离子交换屏障110的中间部分在第二室104之内并且与离子交换填料116处于物理接触。当第一离子交换屏障110是阳离子交换膜时,它可能具有如磺化的四氟乙烯(例如Nafion)或其他氟聚合物-共聚物的材料。第一离子交换屏障110可以处于离子交换毛细管的形式。该离子交换毛细管的内部部分可以形成第一室102。在一个实施例中,该离子交换毛细管可以是处于盘绕的安排这样使得它可以足够长并且安装在第二壳体内。该离子交换毛细管可以具有范围从约0.001英寸至0.1英寸的内径(id.)和范围从0.005英寸至0.2英寸的外径(od.)。与色谱的操作格式成比例地选择该直径。例如对于毛细管操作格式(format),膜尺寸是0.004英寸id.和0.01英寸od.。选择该膜尺寸以便确保良好的挥发性组分去除和可接受的带分散,特别是当该挥发性组分去除装置安装在该抑制器与该检测器池之间时。对于样品预处理应用,带分散可能不是考虑的事项,因此仅从挥发性组分去除角度选择尺寸。可替代地,第一离子交换屏障可以包括基本上平坦的片材。

[0076] 第一离子交换屏障110应该具有正或负电荷以便降低挥发性组分返回到第一室102中的反向扩散的可能性。例如,在去除二氧化碳或碳酸的情况下,中性部分将自由地输送通过具有负电荷(源于固定的磺化官能度)的阳离子交换膜。在该膜的另一侧该去除的碳酸与阴离子交换材料的反应导致形成碳酸根阴离子作为该阴离子交换材料的抗衡离子。在这种情况下,该碳酸根阴离子将被该阳离子交换膜上的负电荷排斥,因此最小化该去除的挥发性组分阴离子扩散回到该水性流中。

[0077] 第一离子交换屏障110具有第一电荷并且通过设计允许具有与该第一电荷相反电荷的离子流动,并且不允许该液体溶液的主体流动。因为所关心的挥发性组分是弱电离的物种,所以主要比例的该弱电离的物种是中性的并且可以容易地输送通过第一离子交换屏障110。弱电离的物种是指以下情况,其中仅小比例的挥发性组分是电离的(HCO_3^- 或 CO_3^{2-})并且主要比例具有中性电荷(H_2CO_3)。在一个实施例中,主要比例可以是指为90%或更多的 H_2CO_3 的情况。离子交换填料116具有与该第一电荷相反极性的第二电荷。在一个实施例中,第一离子交换屏障110可以具有第一电荷,该第一电荷为负的并且交换带正电的离子。注意当该第一电荷是负的时,则带负电的分析物将不能穿过第一离子交换屏障110。中性分子和气态分子可以输送通过第一离子交换屏障110。例如,在阴离子分析过程中,第一离子交换屏障110可以是带负电的阳离子交换膜(由于该膜上的磺化电荷)。适合的膜将通过辐射接枝方法制备的磺化膜,如在美国专利号4,999,098的实例1和2以及美国专利号6,077,434的实例1中描述的,这些专利特此通过引用完全结合在此。这种膜将允许阳离子部分的输送,这些阳离子部分是该膜上的固定电荷的抗衡离子。带负电的部分将被该阳离子交换膜上的固定负电荷排斥。中性分子可以输送通过该膜。离子交换填料116是阴离子交换剂,其具有固定的带正电的基质材料。这种材料能够交换和保留阴离子。适合的材料包括伯、仲、叔、或季胺官能化的无机或有机颗粒。最优的阴离子交换填料材料包括季胺官能化的无机或有机颗粒。

[0078] 可以选择用于该第一离子交换屏障的基质材料这样使得装置背压弹性是高的。例如,在使用聚乙烯、聚丙烯、或聚四氟乙烯基质的情况下,该装置可以容易地以超过200 PSI或更高的背压运行,只要该基质是足够厚的。该聚乙烯或聚丙烯可以处于编织的单丝形式。该聚乙烯、聚丙烯、或聚四氟乙烯基质然后可以使用辐射接枝以离子交换官能团进行衍生。在基本上平坦的膜(即,平面膜)的情况下,挥发性组分去除装置可以可靠地运行最高达800 PSI。此较高的压力弹性允许具有基本上平坦的膜的装置与多个检测器一起使用。其他挥发性组分去除装置已经使用CELGARD®膜(聚乙烯和/或聚丙烯),这些膜是微孔的并且相对薄的。使用CELGARD®膜的此类装置不能在高于100 PSI下可靠地运行。

[0079] 中性的挥发性组分如二氧化碳或碳酸可以输送通过该阳离子交换膜,其中该挥发性组分然后与存在于该阴离子交换填料上的氢氧根离子反应并且变得被转化成碳酸根或碳酸氢根阴离子,这些阴离子被保留在该阴离子交换剂上。将在阴极产生的电解产生的氢氧根离子输送通过第二室104以便再生阴离子交换填料116。在阴离子交换填料上的阴离子通过外加电压被驱动到阳极并且与电解产生的水合氢离子结合以便形成水或碳酸,将该水或碳酸从装置中去除。因此,挥发性组分去除在本发明装置中是可行的。由于该阴离子交换填料是连续地再生的,因此不存在对另外的试剂或另外的外部泵的需要。电解所要求的水可以通过再循环来自检测器的水性流得到并且因此,该装置可以在没有任何添加的再生试剂的情况下运行。应注意,对于阴离子分析,该膜必须具有阴离子固定电荷与可交换的阳离子。当该第一离子交换屏障具有与该阴离子分析物相反的电荷时,该装置将不能适当地运行用于阴离子分析。例如,具有阳离子固定电荷与可交换的阴离子的第一离子交换屏障将保留所关心的阴离子分析物。

[0080] 对于阳离子分析,相反的构型对于阳离子分析将良好地工作,其中该第一离子交换屏障具有阳离子固定电荷与可交换的阴离子。在此情况下,挥发性组分可以是与铵离子

(NH_4^+) 处于平衡的氨, 其中该铵离子将被作为阳离子交换剂的离子交换填料保留。阳离子交换填料的再生确保该装置将连续运行。因此, 在此描述的这些装置可以提供a) 从液体流中去除挥发性组分, b) 在带相反电荷的离子交换填料上保留该去除的挥发性组分, c) 连续操作以便再生该带相反电荷的离子交换填料, 以及d) 具有电解产生氢氧根和水合氢离子的再循环模式消除添加再生试剂的需要。

[0081] 离子交换填料116被配置成与该挥发性组分反应以便产生具有与第一离子交换屏障110的第一电荷相同极性的带电组分。这种构型确保处于离子形式的去除的物种被排斥离开离子交换屏障110并且因此被永久地去除。离子交换填料116还配置成结合该带电组分。在一个实施例中, 离子交换填料116包括离子交换树脂并且与第一离子交换屏障110处于物理接触。

[0082] 例如, 如图2中展示的, 二氧化碳或者碳酸可以扩散通过第一离子交换屏障110。注意在第一室102或者第二室104内, 二氧化碳可以与水水合以便形成碳酸。当离子交换填料116是处于氢氧化物形式的阴离子交换填料时, 碳酸可以与该阴离子交换填料上的氢氧根离子反应以便形成带电组分如碳酸盐或碳酸氢盐。产生的碳酸盐或碳酸氢盐可以然后被离子交换填料116结合。注意这些带电组分碳酸盐和碳酸氢盐具有与第一离子交换屏障110相同极性的负电荷。因此, 挥发性组分转化成带电形式以及将这些带负电的组分结合到离子交换填料116上并且第一离子交换屏障110的唐南斥力(repulsive Donnan force)降低了挥发性组分扩散回到第一室102中的可能性。申请人相信当与使用中性膜如硅酮的脱气组件相比时, 增加的唐南力结合离子交换填料与第一离子交换屏障之间的紧密的相互作用提供挥发性组分去除的效率提高的出人意料的结果。硅酮基二氧化碳去除装置的实例描述于美国专利号7,306,720中, 该专利特此通过引用完全结合在此。申请人还相信离子交换填料116的氢氧化物形式比溶液中的氢氧化物更有效地捕获碳酸盐和碳酸氢盐。此外, 离子交换填料116的容易的电解再生还允许连续操作而不打断该去除功能。

[0083] 在一个实施例中, 挥发性组分包括二氧化碳、碳酸、或其组合, 液体溶液包括阴离子作为分析物, 并且第一离子交换屏障110的第一电荷是负的。在此实施例中, 该阴离子分析物不结合到带负电的第一离子交换屏障110上。

[0084] 在另一个实施例中, 该挥发性组分包括氨, 液体溶液包括阳离子作为分析物, 并且第一离子交换屏障的第一电荷是正的。在此实施例中, 该阳离子分析物不结合到带正电的第一离子交换屏障上。

[0085] 返回参考图1, 阴极室108包括阴极122, 并且阳极室106包括阳极124。在一个实施例中, 阴极室108和阳极室106布置在第二室104的相对端。第二离子交换屏障112至少部分地布置在阴极室108与第二室104之间。第二离子交换屏障112具有与该第一电荷相反极性的第三电荷。第二离子交换屏障112被配置成不允许该液体溶液的主体流动, 并且允许具有与该第三电荷相反电荷的离子从阴极室108流到第二室104中。例如, 当该第一电荷是负的, 对应于阳离子交换屏障(例如第一离子交换屏障110)时, 该第三电荷可以是正的, 对应于阴离子交换屏障(例如, 第二离子交换屏障112)。

[0086] 第三离子交换屏障114至少部分地布置在阳极室106与第二室104之间。第三离子交换屏障114具有与该第一电荷相反极性的第四电荷。第三离子交换屏障114被配置成不允许该液体溶液的主体流动, 并且允许具有与该第四电荷相反电荷的离子从第二室104流到

阳极室106中。例如,当该第一电荷是负的,对应于阳离子交换屏障(例如第一离子交换屏障110)时,该第四电荷可以是正的,对应于阴离子交换屏障(例如,第三离子交换屏障114)。适合用于第二离子交换屏障112和第三离子交换屏障114的材料可以见于美国专利号4,999,098和6,077,434中,这些专利特此通过引用完全结合在此。

[0087] 以下将描述挥发性组分去除装置815的流体连接。返回参考图1,第一室102的出口120流体性地连接到检测器816的入口上。检测器816的出口经由再循环管线820流体性地连接到第二室104的入口121上。第二室104的出口125流体性地连接到阴极室108的入口126上。阴极室108的出口128流体性地连接到阳极室106的入口130上。阳极室106的出口132流体性地连接到废物室上或任选地作为再生物液体路由到其他电解装置(根据需要)。应注意,可以配置第二室104的入口121和出口125使得液体相对于第一室102中的液体流动并行地或反向地流动。逆流流动具有以下优点,即,在120附近的装置的出口具有实质性减少量的挥发性组分。

[0088] 在替代性实施例中,图3展示了与图1中的装置815类似的挥发性组分去除装置315的示意实施例。挥发性组分去除装置315是更简单的,因为它不具有阳极室和阴极室,以及对应地相关的第二和第三离子交换屏障(112和114)。其结果是,电极122和124与第二室104处于直接接触,从而允许电解产生的氢氧根和水合氢离子流过第二室104。不同于图1的挥发性组分去除装置815,不存在第三离子交换屏障来阻止第二室104内的阳极处产生的水合氢离子的流动,其中该第三离子交换屏障是阴离子交换膜。因此,水合氢离子可以使靠近第一离子交换屏障110的入口部分118的区域带电。也不存在第二离子交换屏障来阻止第二室104内的阴极处产生的氢氧根离子的流动,其中该第二离子交换屏障是阴离子交换膜。因此,氢氧根离子可以使靠近第一离子交换屏障110的出口部分120的区域带电。任选地,第二室104可以具有与挥发性组分去除装置815类似的入口121和出口125,其中该入口靠近阳极124并且该出口靠近阴极122。此装置315也能够去除挥发性组分并且再生室104内的离子交换填料116。如以上所描述的,具有仅带有一个室用于两个电极的挥发性组分去除装置,如像装置315是可行的。

[0089] 既然已经描述了该挥发性组分去除装置,以下将描述使用此类装置的方法。一种用于色谱分离的用于从液体溶液去除挥发性组分的方法包括使包括该挥发性组分的液体溶液流过第一室。该液体溶液可以来自液体源,该液体源在泵之前、在泵之后、在洗脱液产生器之后、在催化气体消除装置之后、在注射阀之后、或在抑制器之后。对于其中该抑制器是该挥发性组分去除装置的上游并且分析物是阴离子的实施例,在使该液体溶液流过第一室之前,用抑制器抑制该液体溶液,该抑制器去除带正电的离子并且酸化该液体溶液。

[0090] 将挥发性组分从第一室102传递通过第一离子交换屏障110到第二室104中。该挥发性组分可以与离子交换填料116反应以便在第二室104中产生带电组分。该带电组分具有与第一电荷相同极性的第三电荷,这导致该带电组分不能流过第一离子交换屏障110。离子交换填料116可以通过电解产生水合氢离子或氢氧根再生,其中该水合氢离子或氢氧根与离子交换填料116处于电联通。该水合氢离子或氢氧根可以从阴极室108流过第一离子交换屏障110到第二室104中。

[0091] 对于其中离子交换填料116是阴离子交换填料的实施例,电解产生的氢氧根流过第二室以便再生离子交换填料116的氢氧化物形式并且将带负电的离子从该第二室去除。

该电解产生水合氢离子或氢氧根提供产品特征,其中另外的化学试剂不需要添加到该挥发性组分去除装置中,使得该系统更容易使用和维护,尤其在分析需要的延长的时间过程中。电解所要求的水源自以上设置中的检测器816的废物并且允许容易的连续操作。

[0092] 在使液体溶液从第一室102流到检测器816之后,可以测量信号,该信号与分析物浓度成比例。从检测器816,该液体溶液流到第二室104。在第二室104中,该液体溶液流过离子交换填料116并且流出第二室104到阴极室108中,并且然后到阳极室106中。在其中第二离子交换屏障112是阴离子交换屏障的实施例中,将在阴极室108中产生的氢氧根输送通过第二离子交换屏障112到第二室104中。带负电的氢氧根可以朝向带正电的阳极124迁移并且在该过程中遍及第二室104再生离子交换填料116。在再生过程中,碳酸根和碳酸氢根从离子交换填料116中被去除并且朝向带正电的阳极124迁移。带负电的氢氧根、碳酸根和碳酸氢根可以从第二室104输送通过第三离子交换屏障114到阳极室106中,并且然后到废物。

[0093] 在另一个实施例中,该方法进一步包括在该第一室中将分析物转化成盐形式。因此,挥发性组分去除装置不仅去除挥发性组分,而且它还可以起盐转化器的作用。在此实施例中,第一离子交换屏障110可以处于钠形式,通过将氢氧化钠碱供应到第二室104中。处于钠形式的第一离子交换屏障110将盐酸转化成氯化钠。使用电导率检测器检测呈盐形式的离子可以提供线性响应(作为浓度曲线的函数),其中分析物是弱解离的物种。

[0094] 在另一个实施例中,组分去除装置可以被配置成从样品流中去除挥发性的物种如碳酸并且还抑制洗脱液和样品。在这种情况下,洗脱液的抑制是指去除 Na^+ 离子并且将 OH^- 离子中和成水。样品的抑制是指将分析物阴离子转化成酸形式。图9展示了抑制洗脱液流并且去除挥发性组分的组合装置915,其中第二室104具有两种类型的离子交换填料。第二室104的第一区域包括阳离子交换填料917并且第二室104的第二区域包括阴离子交换填料916。该第一区域靠近阳极124并且该第二区域靠近阴极122。组合装置915提供的优点在于不需要单独的抑制器。在此实施例中,第一离子交换屏障110可以是阳离子交换膜,其中在该第一区域中的该阳离子交换膜的一部分具有可交换的水合氢离子,这些水合氢离子可以抑制洗脱液和样品流。通过与阳离子交换填料917组合将这些阳离子从第一室102转移到第二室104的第一区域中。在阳极124处产生的水合氢离子可以再生阳离子交换填料917。通过与阴离子交换填料916组合将挥发性组分从第一室102转移到第二室104的第二区域中。在阴极122处产生的氢氧根离子可以再生阴离子交换填料916。同时进行抑制和挥发性组分去除的多功能装置减少了管道连接的数目连同所测量的分析物峰的相关的带分散(来自连接和线路)。

[0095] 图10示出了挥发性组分去除装置1000的另一个实施例。在此实施例中,第一离子交换屏障是处于两个近似平面的膜140和142的形式并且用于挥发性组分去除功能。这两个近似平面的膜140和142形成第一室的至少一部分,该第一室是处于中心通道156的形式。平面膜是位于一个平面中并且近似平坦的膜。参考图10,这两个近似平面的膜140和142限定了三室装置。中心通道156是洗脱液通道并且类似于图1的第一室102。挥发性组分去除装置1000包括分别对应于侧通道152和154的第二室和第三室。侧通道152和154含有离子交换填充材料116。侧通道152和154各自类似于图1的第二室104,因为每个侧通道包括离子交换填料。

[0096] 如图10中展示的,这两个侧通道152和154各自与两个电极处于电联通。安排电极

144和146以便确保侧通道152中的离子交换填充材料的再生。类似地,安排电极148和150以便确保侧通道154中的离子交换填充材料的再生。电极144、146、148和150可以呈多孔或网状格式。在优选的实施例中,如图10中所示的,在该中心通道中的液体流动相对于这两个侧通道是逆流。此方向性有助于实质性去除挥发性组分。

[0097] 在操作中,当进行阴离子分析时,抑制器的出口流体性地连接到中心通道156的入口端口158上。中心通道156的出口端口160连接到检测器的入口(未示出)。检测器的出口分裂以便形成两个流,分别经由侧通道152和154的端口162和166提供水用于电解反应。分别从侧通道152和154的164和168的出口被路由到废物或可替代地作为再生物流到其他电解装置中。将来自中心通道156中的经抑制的洗脱液流的二氧化碳和/或碳酸输送通过离子交换屏障140和142分别到通道152和154中。该输送的碳酸然后可以与阴离子交换填充材料116反应并且变得被转化成碳酸氢根和/或碳酸根阴离子,这些阴离子然后被该阴离子交换填充材料保留。通过施加的电场强度驱动在电极146和150(被配置为阴极)处通过电解产生的氢氧根分别朝向阳极144和148。此氢氧根的输送再生侧通道152和154中的阴离子交换填充料116并且分别在电极144和148处形成水或碳酸。应注意图10中的电极定向允许再生的氢氧根流动发生在侧通道152和154中,方向为与中心通道156中的逆流洗脱液流动平行。阳极144和148被配置成产生水合氢离子,该水合氢离子与从树脂输送到该阳极的碳酸根和/或碳酸氢根阴离子组合并且作为碳酸从侧通道152和154中清除,当挥发物去除装置1000具有逆流洗脱液流动时。阳极144和阴极146可以各自具有近似平面的表面。平面膜140的平面与阴极146和阳极144的平面式表面大致垂直。在一个实施例中,大致垂直可为约80度至约100度的角度。当侧通道152和154中的填充材料填充有基于离子交换筛网的填充材料时,则电极144和146可以平行于筛网定向。申请人发现由于基本上平坦的膜的相对高的弹性,挥发物去除装置1000可以在约高达800PSI的相对较高的压力下运行。

[0098] 返回参考图10,侧通道154(即第三室)包括离子交换填充料116。阴极150和阳极148至少部分地布置在侧通道154中。平面膜142(即,第四离子交换屏障)至少部分地布置在中心通道156与侧通道154之间。平面膜142具有与平面膜140相同的电荷。阴极150和阳极148可以各自具有近似平面的表面。在一个优选的实施例中,近似平面的膜142的平面与阴极150和阳极148的平面式表面大致垂直。

[0099] 图11示出了挥发性组分去除装置1100的另一个实施例。所有元件类似于图10的挥发性组分去除装置1000,除了电极的定向之外。电极144和146被定向成使得侧通道152和154中的液体流动与电极144和146各自的平面部分170基本上平行。阴极146和150以及阳极144和148各自具有平面式表面。近似平面的膜140的平面与阴极146和阳极144的平面式表面大致平行。类似地,近似平面的膜142的平面与阴极150和阳极148的平面式表面大致平行。在去除二氧化碳的一个优选的实施例中,配置这些平面膜和阴极的平行格式使得电解产生的氢氧根靠近这些平面膜的表面。这有助于确保靠近这些平面膜的阴离子交换填充料用氢氧根再生。

[0100] 对于阴离子分析,电极146和150是阴极而电极144和148是阳极,如图11中展示的。电极144、146、148和150可以呈多孔或网状格式。侧通道152和154中的流动方向是与中心通道156中的经抑制的洗脱液流动相反,类似于图10中所示出的。申请人不仅发现挥发物去除装置1100可以像挥发物去除装置1000一样在相对较高的压力下运行,而且申请人还发现成

对的两个电极(144-146、和148-150)之间的总电阻降低,这与装置1000相比提供了改进的电解效率。该降低的电阻归因于电极之间的更小的路径。图10中示出的电极144与146之间以及电极148与150之间的距离优选地小于约7英寸,并且更优选地该距离是小于约4英寸。图11中示出的电极之间的距离,当用填充材料(包括筛网)实施时,由该筛网的厚度限定。在图11的实施例中,电极144与146之间以及电极148与150之间的优选距离是小于约0.1英寸,并且更优选地是小于约0.05英寸,并且还更优选地是小于约0.03英寸。

[0101] 应注意虽然以上的挥发性组分去除装置1000和1100以三通道设计展示,但是它们可以用仅一个侧通道并且不是两个侧通道来实施。另外,挥发性组分去除装置可以被结合在使用多通道的设计中。图12展示了挥发性组分去除装置1200,该装置与装置1000类似,除了装置1200仅具有一个侧通道之外。代替包括侧通道154,装置1200可以包括区块(block)(未示出)以便形成中心通道156的壁部分。近似平面的膜140限定侧通道152和中心通道156的边界部分。

[0102] 图13展示了挥发性组分去除装置1300,该装置与装置1100类似,除了装置1300仅具有一个侧通道之外。代替包括侧通道154,装置1300包括区块(未示出)以便形成中心通道156的壁部分。总体上,单一侧通道的装置具有较低的去挥发组分的能力,但是在某些情况下可能是足够的并且是构造更简单的。

[0103] 实例1

[0104] 挥发性组分去除装置815根据图1构造,其中第一离子交换屏障110是处于阳离子交换毛细管形式。该阳离子交换管由辐射接枝方法制备并且具有0.004英寸内径和0.010英寸外径的尺寸。该管的长度是10.62英寸。将挥发性组分去除装置815管接到离子色谱系统中,使得抑制器的输出端附接到该阳离子交换毛细管的入口端上,按与图8的色谱系统一致的方式。

[0105] 实例2

[0106] 通过注入包含30mg/L的碳酸根、5ppm的氟离子和3ppm的氯离子的样品测试实例1的装置对碳酸根峰的去除。使用阴离子交换色谱柱,在此情况下,该色谱柱是可商购的柱IonPac AS11-HC(美国加利福尼亚州森尼维耳市的赛默飞世尔科技戴安公司(Thermo Scientific Dionex, Sunnyvale, California, USA)),填充有9微米的颗粒。洗脱液浓度是在15 μ L/min的流速下的30mM KOH。将柱温设为30 $^{\circ}$ C并且其中放置注射阀、抑制器和挥发性组分去除装置的隔室温度设为15 $^{\circ}$ C。注射体积是0.4 μ L。首先在没有安装挥发性组分去除装置815的情况下进行对照试验以便测量碳酸根峰的峰值响应,如由图4的色谱图展示的,该图示出三个连续的色谱峰(峰1-氟离子、峰2-氯离子、以及峰3-碳酸根)。接着,安装来自实例1的挥发性组分去除装置815并且用该样品获得色谱图,如图5中展示的。将挥发性组分去除装置815连接到电源上并且使用17mA的恒定电流设置再生并且导致41伏的电压。当使用挥发性组分去除装置815时观察到碳酸根峰面积(图4和5的峰3)的91%的减少,表明优异的碳酸根去除。

[0107] 实例3

[0108] 用另一种样品类型(为7种阴离子测试混合物)测试该装置以便说明挥发性组分去除装置815在常见阴离子的存在下提供碳酸根的去除而不会不利地影响峰形状。色谱实验条件类似于实例1和2。对照试验在没有挥发性组分去除装置815的情况下进行并且由图6的

色谱图展示。就在亚硝酸根(峰4)之前观察到对应于碳酸根的峰3并且该峰影响峰4的积分。接着,在使用来自实例1的挥发性组分去除装置815的情况下完成色谱图并且将该色谱图展示在图7中。通过去除该碳酸根峰,亚硝酸根(峰4)的积分显著改进。峰效率的进一步比较示出在安装挥发性组分去除装置的情况下峰效率的最低损失。

[0109] 虽然在此已示出并描述了本发明的多个优选实施例,但是本领域技术人员将清楚此类实施例仅通过举例的方式来提供。本领域技术人员现在将想到许多变化、改变和替代而不背离本发明。虽然已根据多个具体变化和说明性附图描述了本发明,但是本领域普通技术人员将认识到本发明并不限于所述的这些变化或附图。另外,在以上描述的多种方法和步骤指明某些事件以特定顺序发生时,本领域普通技术人员将认识到可以修改某些步骤的排序并且此类修改是根据本发明的变化来进行的。另外,可能时可以在一个平行过程中同时进行以及如上所述地依次进行某些步骤。因此,在本发明存在处于本披露的精神内或等同于权利要求书中找到的这些发明的多种变化的程度上,意图是本专利也将覆盖那些变化。

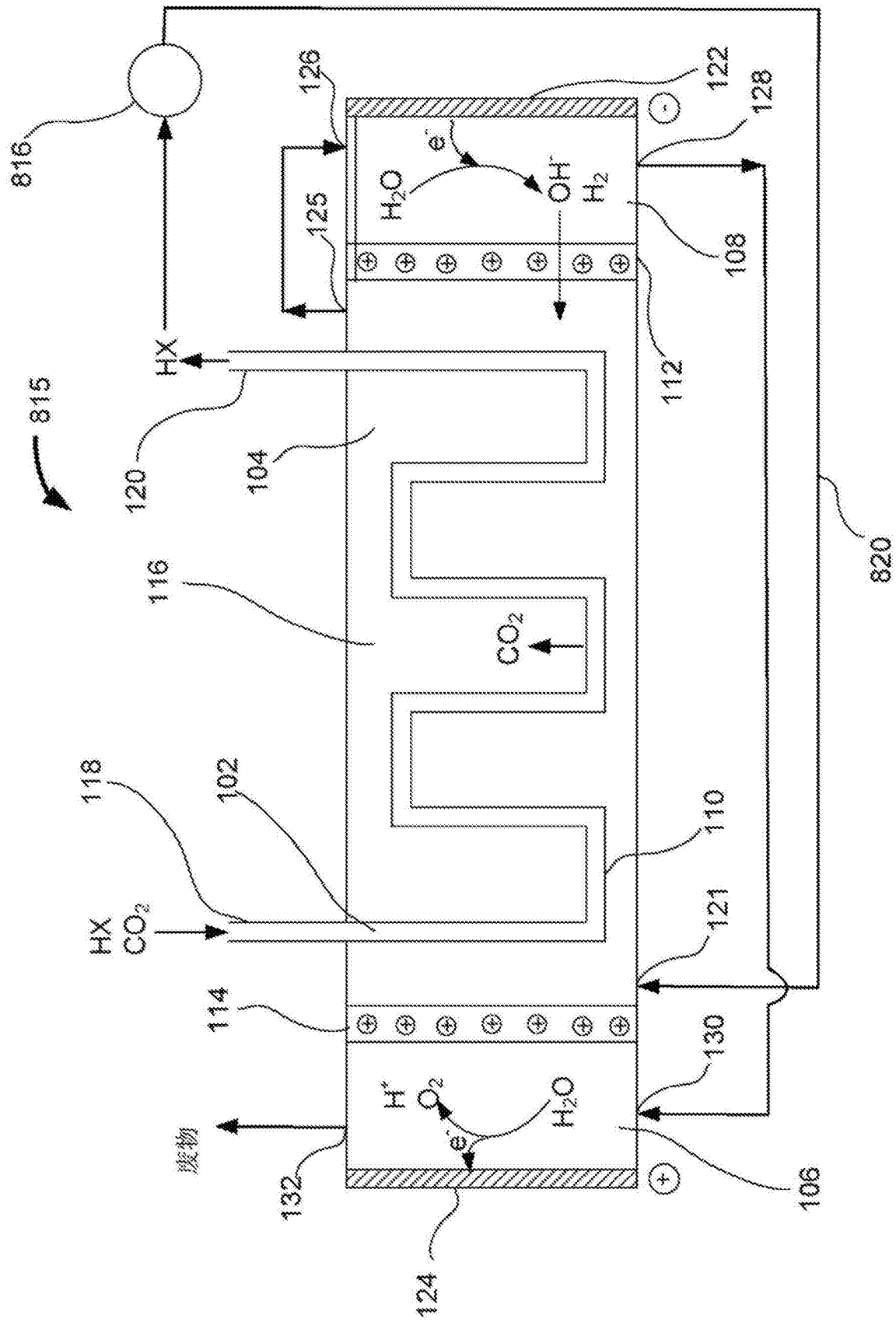


图1

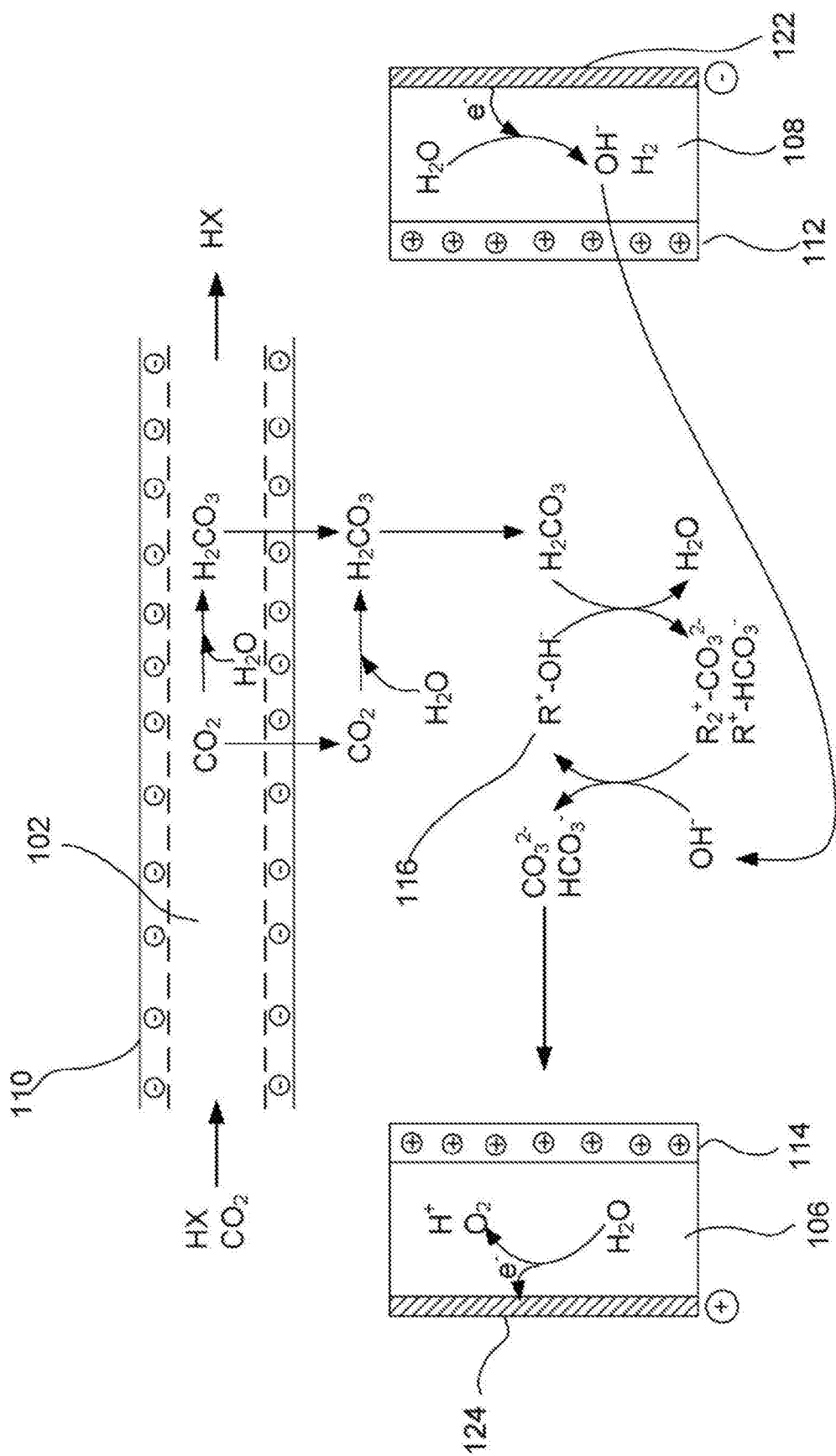


图2

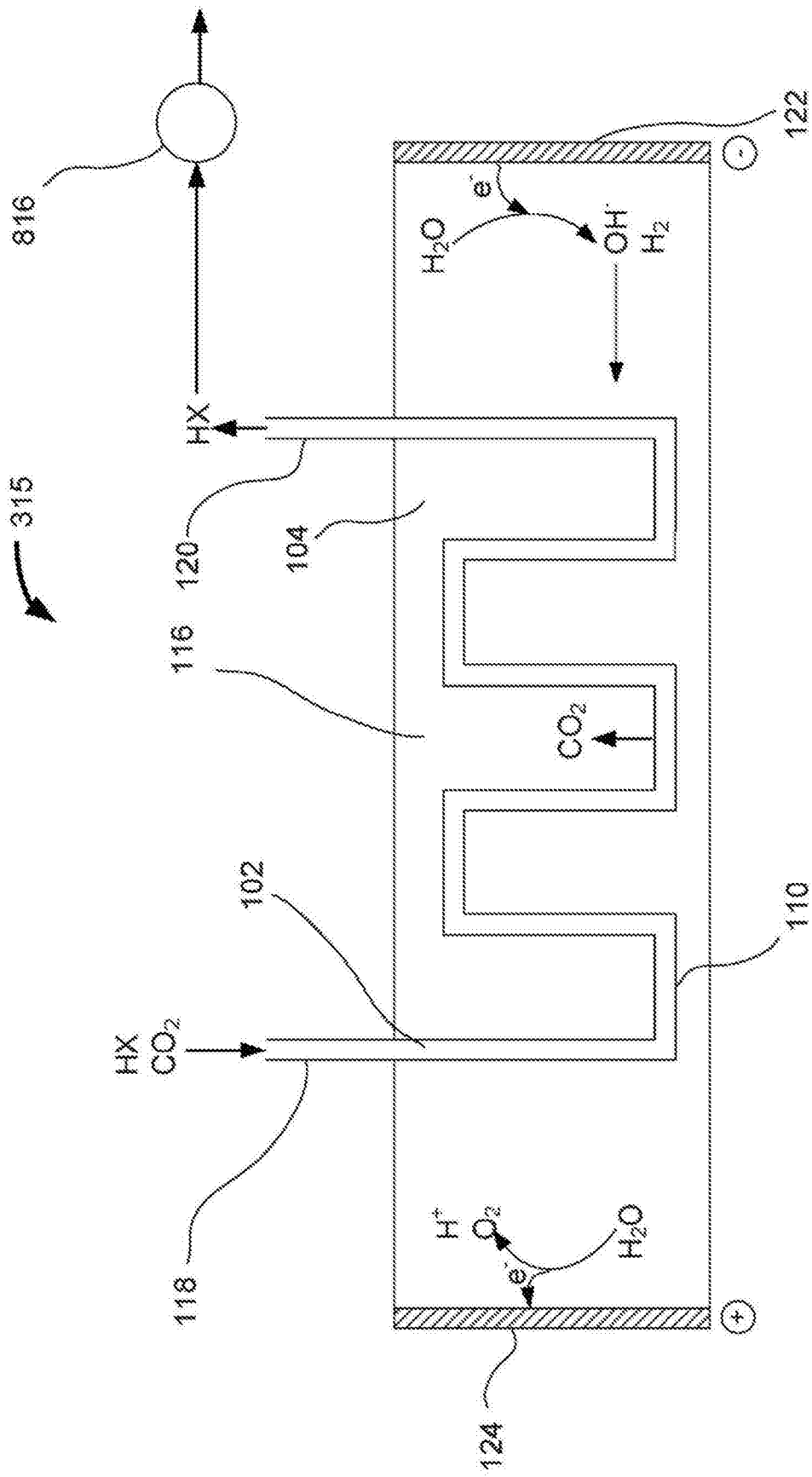


图3

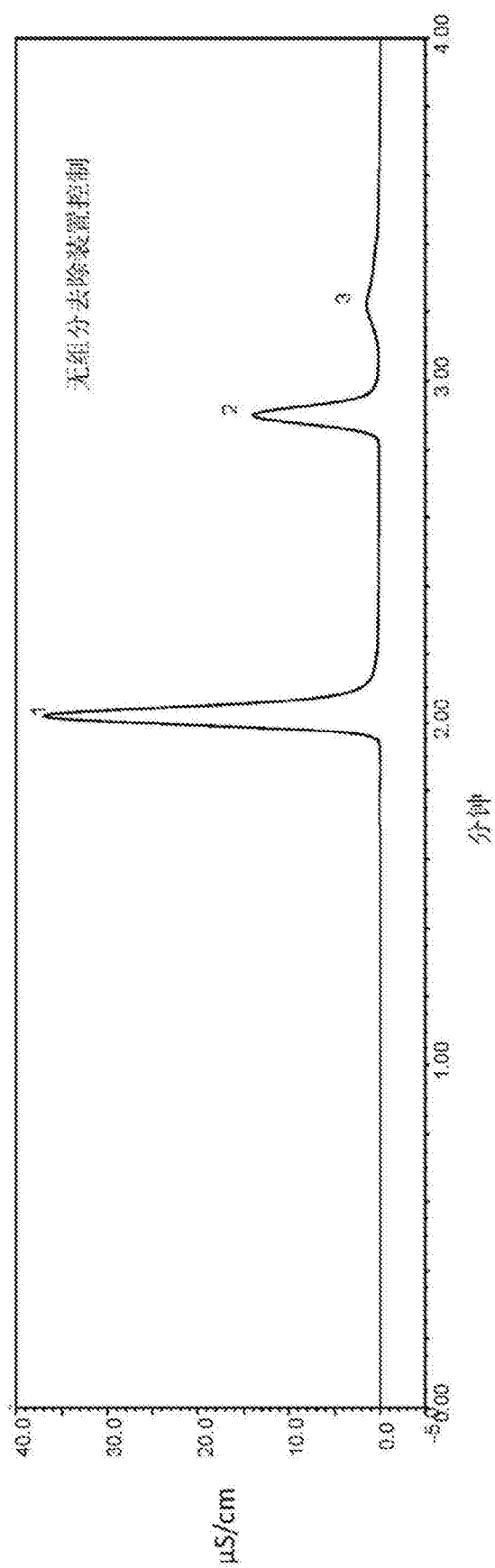


图4

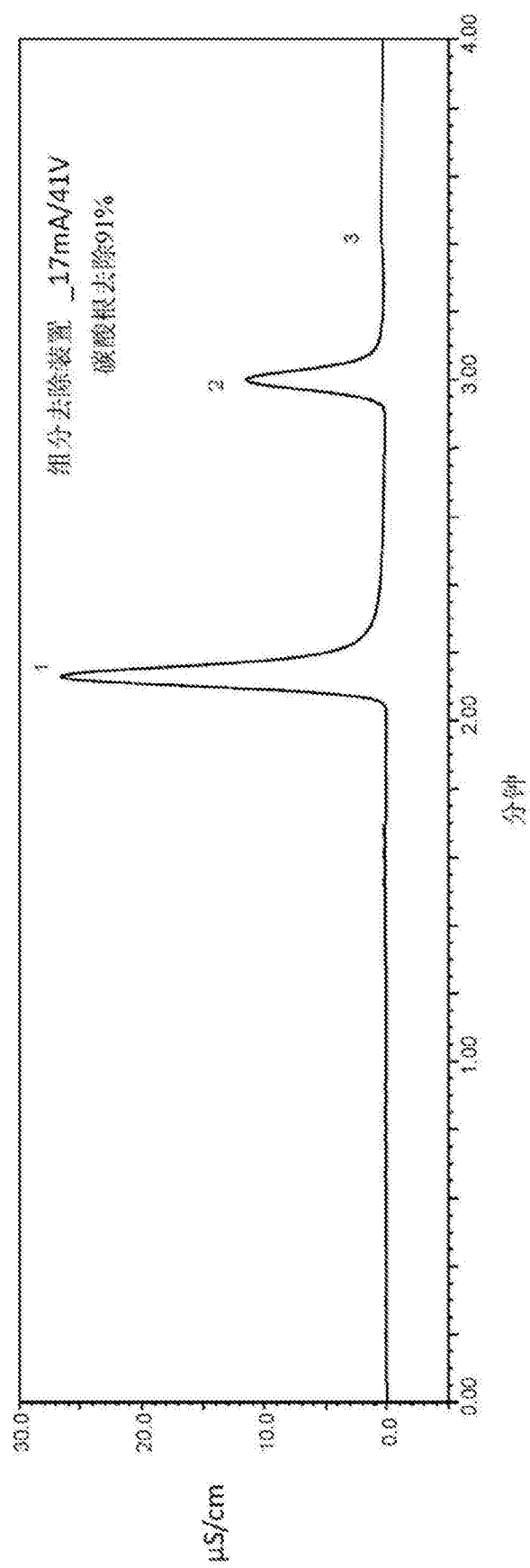


图5

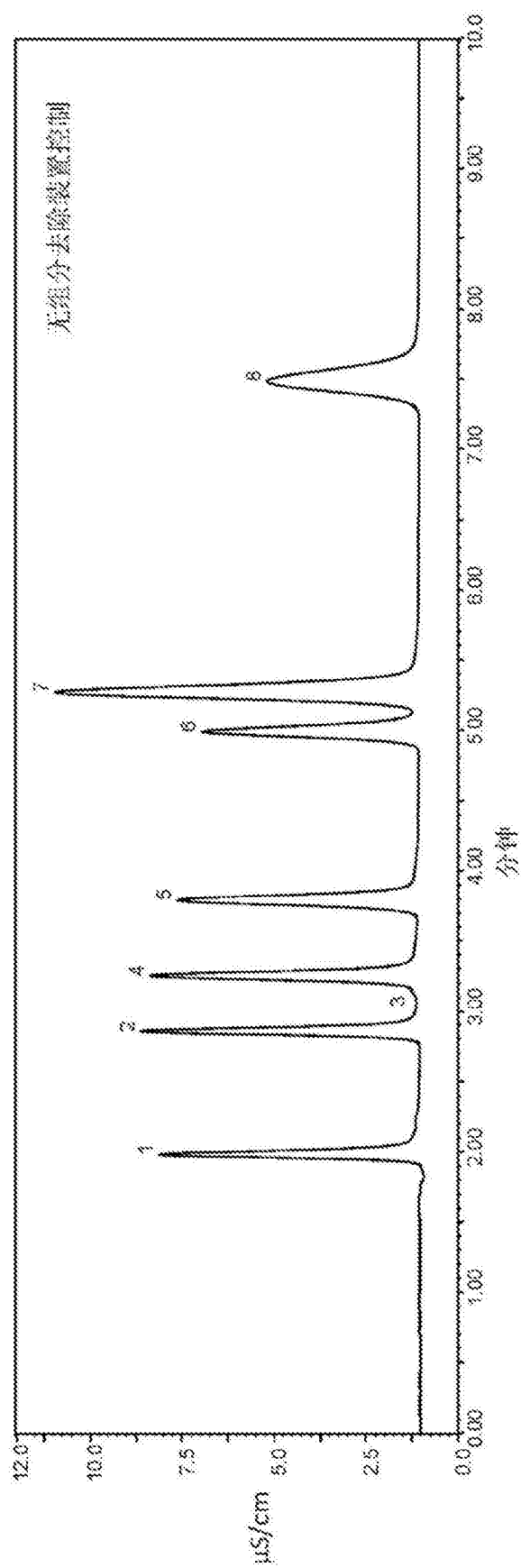


图6

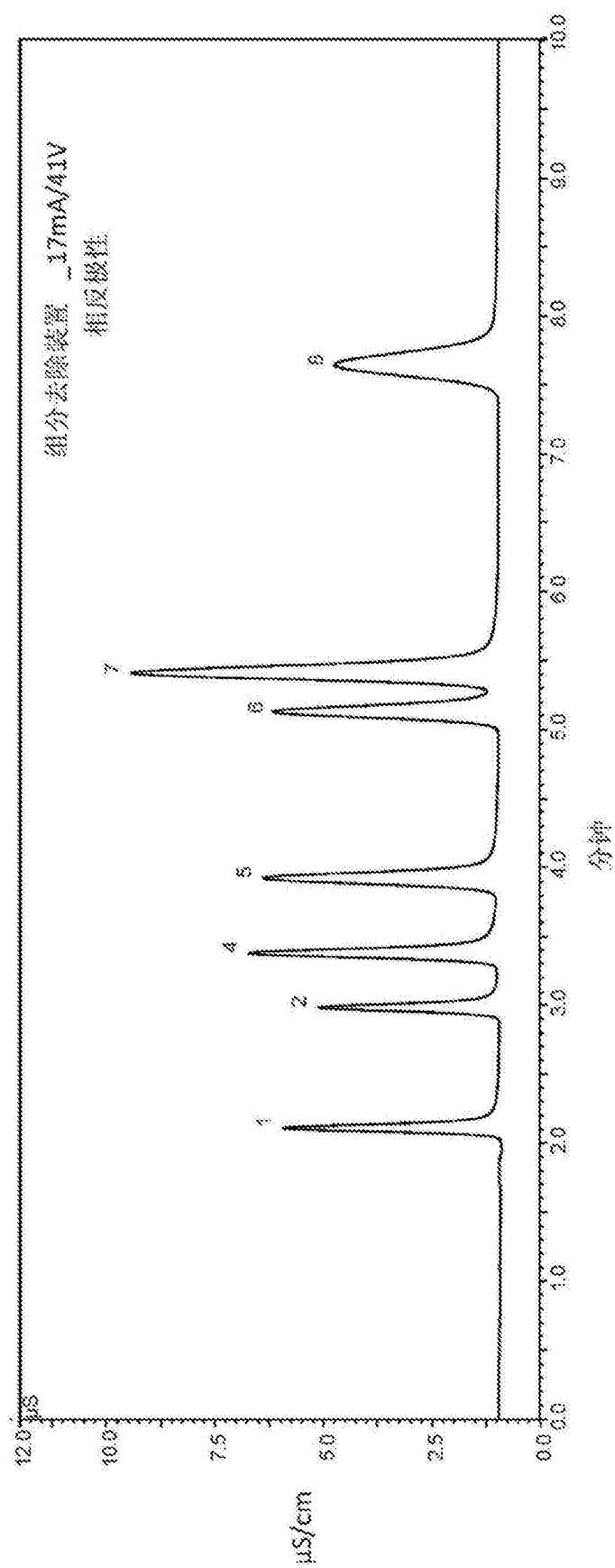


图7

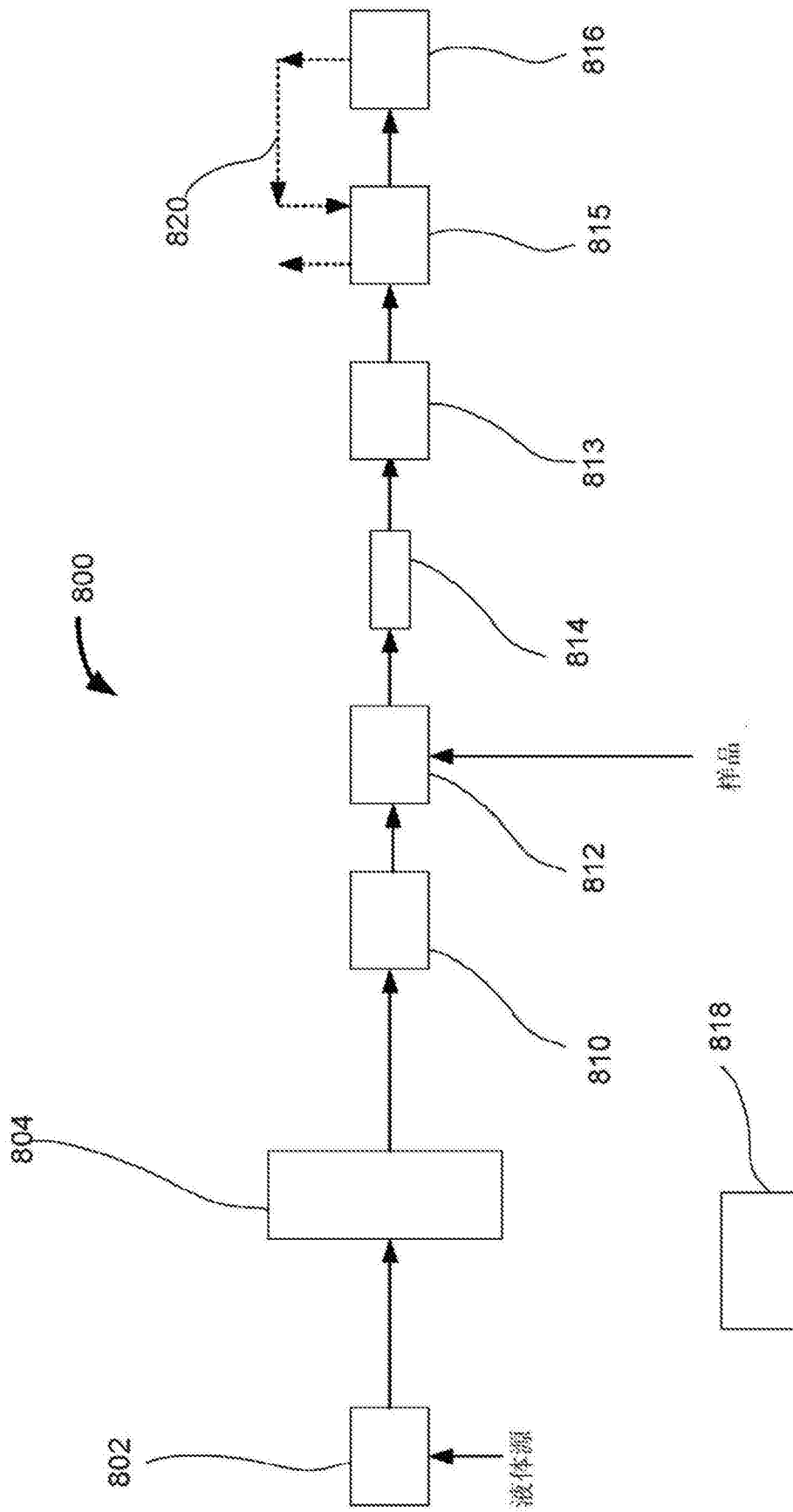


图8

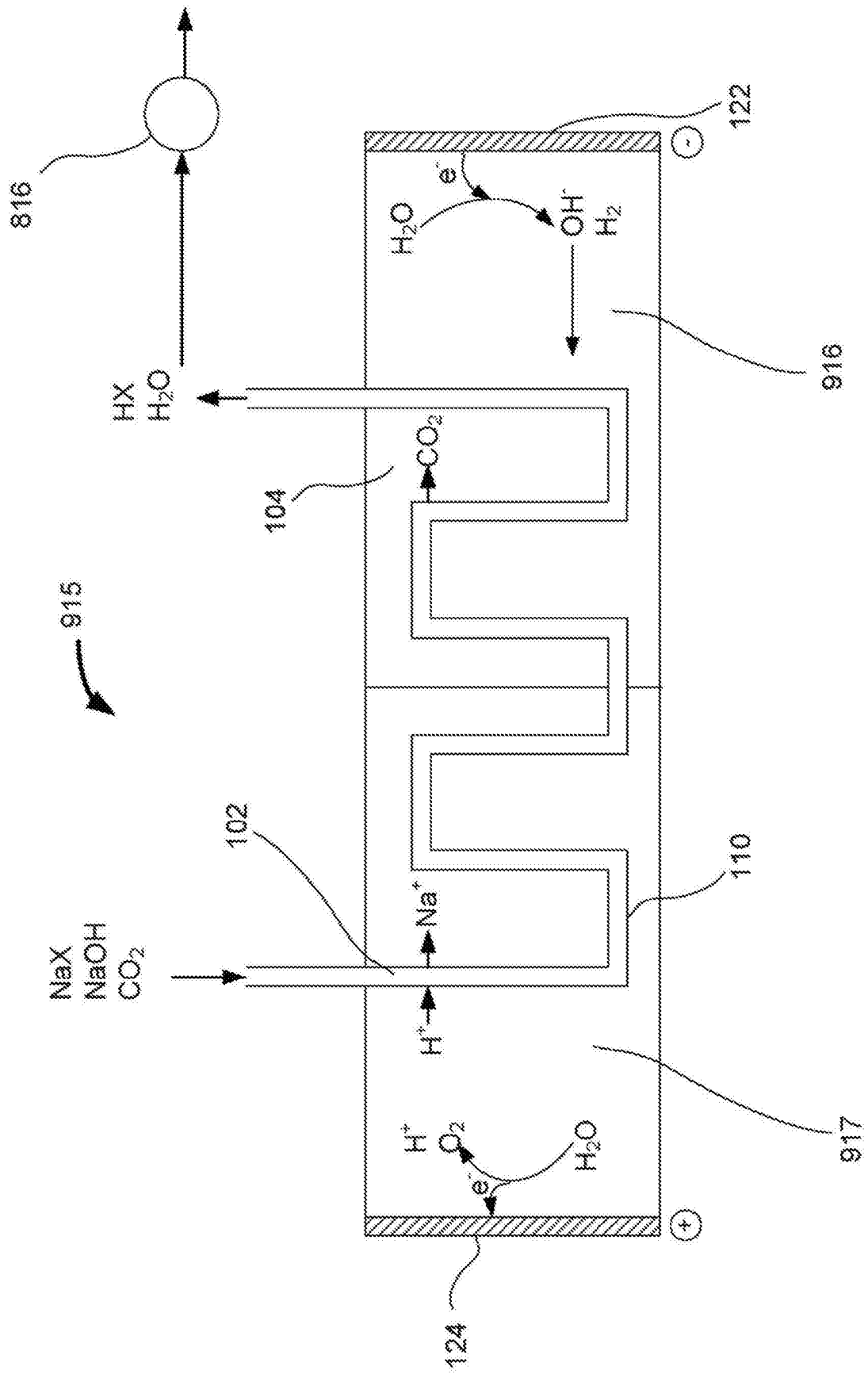


图9

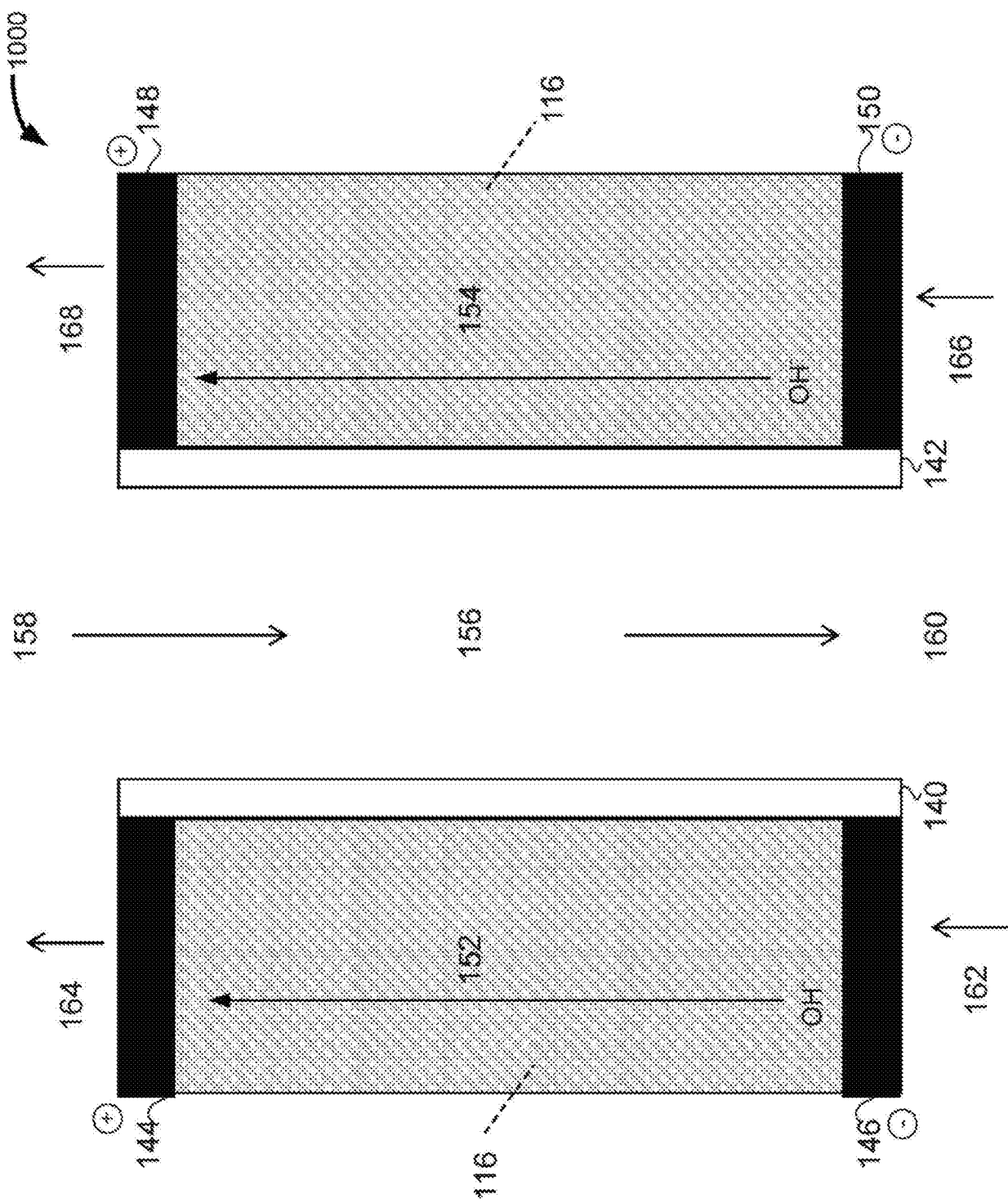


图 10

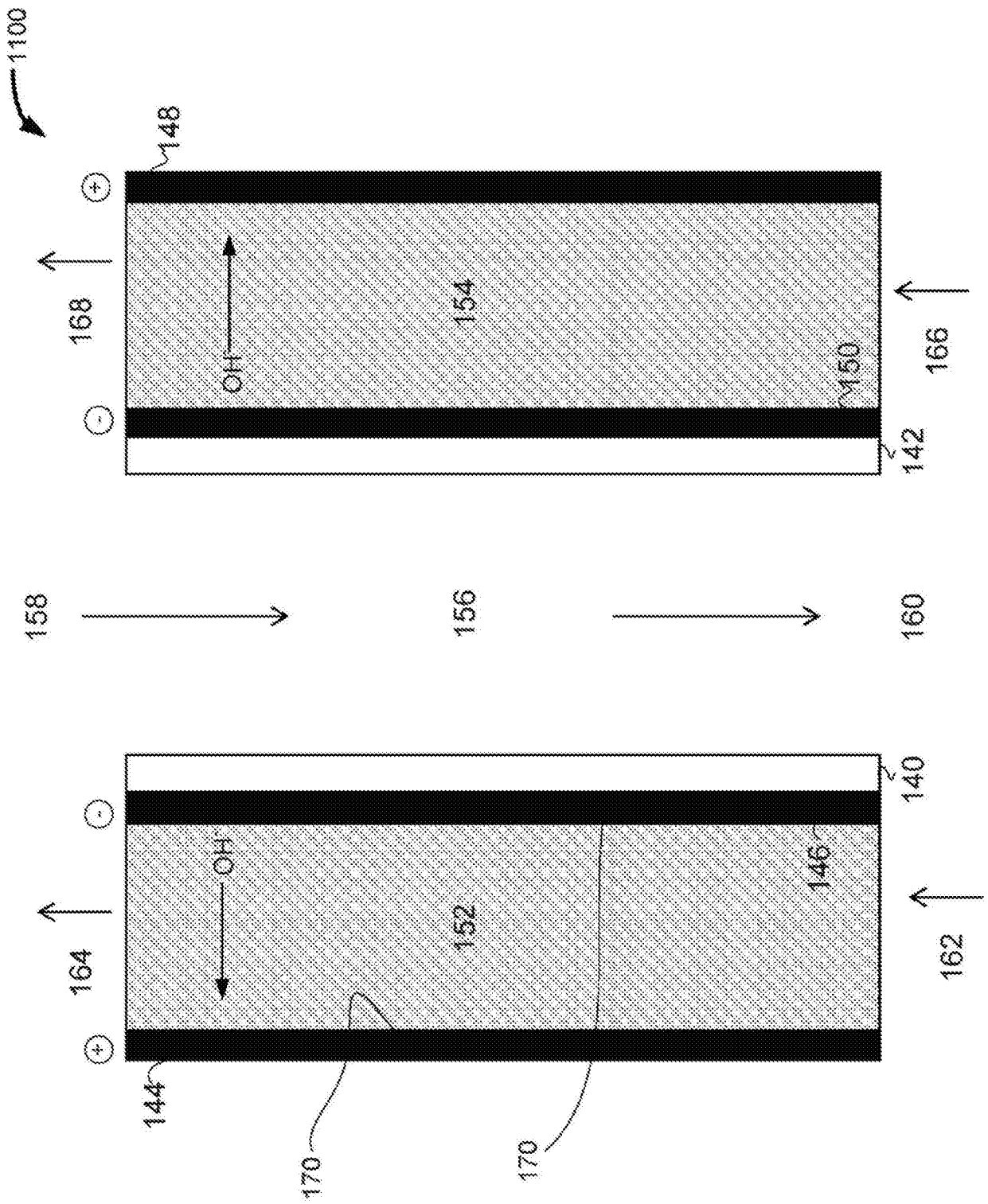


图11

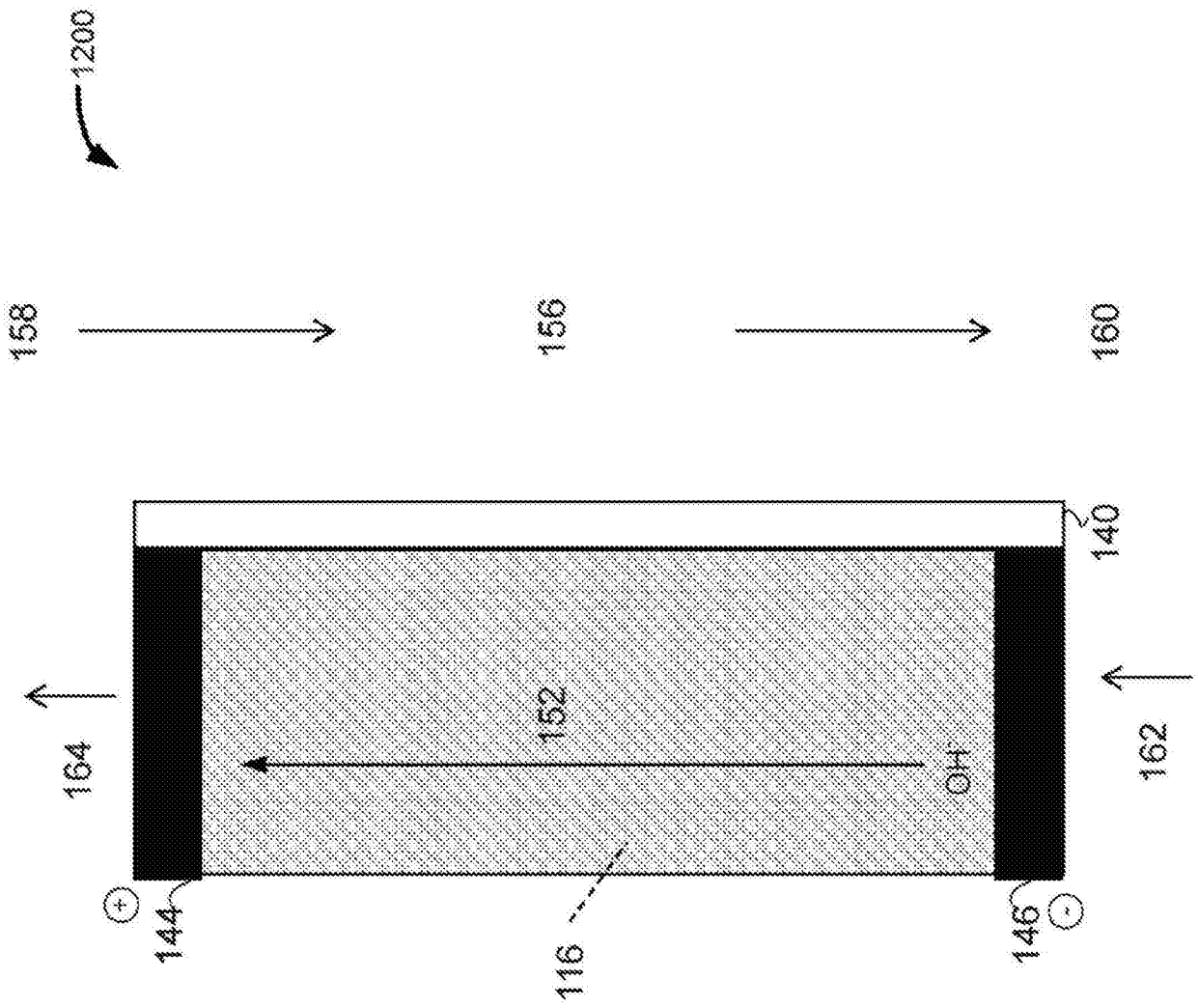


图12

