

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 61/44

C25B 1/14

C25B 1/22

G01N 30/26

B01J 41/06

C02F 1/469



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03825071.3

[43] 公开日 2005 年 11 月 30 日

[11] 公开号 CN 1703269A

[22] 申请日 2003.9.9 [21] 申请号 03825071.3

[30] 优先权

[32] 2002.9.11 [33] US [31] 10/241,361

[86] 国际申请 PCT/US2003/028511 2003.9.9

[87] 国际公布 WO2004/024302 英 2004.3.25

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.11

[71] 申请人 迪奥尼克斯公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 刘 延 尼博杰萨·阿夫达洛维克

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

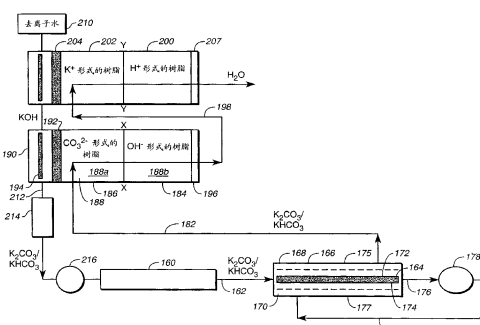
代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 5 页 说明书 19 页 附图 15 页

[54] 发明名称 电解洗脱液产生器和使用方法

[57] 摘要

通过以下步骤在水溶液中产生酸或碱：(a) 提供靠近用第一阻挡层(46)(如阴离子交换膜)隔开的第一酸或碱产生区(50)中水成液的第一离子源(40)，阻挡层基本上阻止液体流动并只传递与所述第一离子电荷相同的离子，(b) 提供靠近用第二阻挡层(44)隔开的第二酸或碱产生区(48)中水成液的电荷相反的第二离子源(40)，阻挡层只传递与第二离子电荷相同的离子，和(c)通过对所述第一和第二区施加电势(52, 54)传递离子通过阻挡层，并且可混合另一个中含碱的水溶液形成盐(62)。还有实行上述方法的电解装置。产物溶液可用作色谱分离介质(70)的成分。成分可利用膜抑制器(74)再生以便再利用离子。



1. 一种产生酸和碱的方法，其包括以下步骤：

5 (a)在邻近第一酸或碱产生区内的水成液处提供第一离子源，所述第一离子源和第一区由第一阻挡层隔开，第一阻挡层基本阻止液体流动并只传递与所述第一离子电荷相同的离子，

(b)在邻近第二酸或碱产生区内的水成液处提供与所述第一离子电荷相反的第二离子源，所述第二离子源和第二区由第二阻挡层隔开，第二阻挡层基本阻止液体流动并只传递与所述第二离子电荷相同的离子，和

10 (c)通过施加经过所述第一区的电势，以使所述第一区带有与所述第一电荷相反的电荷，以及施加经过所述第二区的电势，以使所述第二区带有与所述第一区电荷相反的电荷，使第一电荷，正电荷或负电荷的离子，传递通过所述第一阻挡层，从而在所述第一或第二区中的一个中产生氢氧根离子，在所述第一和第二区中的另一个中产生水合氢离子，与所述第一和
15 第二区电荷具有相反电荷的离子分别传递通过所述第一和第二阻挡层，以与所述第一和第二区中的氢氧根离子或水合氢离子化合，在所述第一或第二区中的一个中产生含酸的水溶液，在另一个中产生含碱的水溶液。

2. 如权利要求1所述的方法，还包括步骤：

(d)混合所述产生的含酸的水溶液和含碱的水溶液，形成含盐的水溶液。

20 3. 如权利要求1所述的方法，其中所述第一和第二区分别在隔开的第一和第二室中。

4. 如权利要求1所述的方法，其中第一和第二离子源包括所述第一和第二离子的盐溶液。

5. 如权利要求4所述的方法，其中所述盐溶液在一个室中。

25 6. 如权利要求4所述的方法，其中所述第一和第二离子的源包括布置在所述第一和第二阻挡层之间的所述盐溶液的共用储器。

7. 如权利要求1所述的方法，其中所述第一和第二阻挡层为连续阻挡层的部分。

30 8. 如权利要求1所述的方法，其中所述第一和第二阻挡层为彼此独立的。

9. 如权利要求1所述的方法，其中所述电势施加在分别与所述第一和

第二区电连通的电荷相反的第一和第二电极之间。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述第一和第二电极分别与所述第一和第二区接触。

11. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述第一电极与所述第一离子源
5 接触，所述第二电极与所述第一区接触。

12. 如权利要求 2 所述的方法，其中所述含盐的水溶液作为色谱洗脱液与样品分析物溶液一起流过色谱分离介质，以色谱分离出分析物。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述含酸的水溶液作为色谱洗脱液与样品分析物溶液一起流过色谱分离介质，以色谱分离出分析物。

10 14. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述含碱的水溶液作为色谱洗脱液与样品分析物溶液一起流过色谱分离介质，以色谱分离出分析物。

15. 如权利要求 2 所述的方法，其中水成液流过所述第一室并携带其内产生的酸或碱到发生所述混合的第二室。

16. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述第一和第二离子源分别包括
15 所述第一和第二离子的第一和第二基本不流动溶液。

17. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述第一和第二离子源包括流动溶液。

18. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述第一和第二离子源选自酸、碱或盐的水溶液。

20 19. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述第一和第二区包括邻近所述第一和第二阻挡层的电荷相反的离子交换介质。

20. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述第一和第二离子源分别包含在隔开的所述第一和第二储器中。

21. 如权利要求 20 所述的方法，其中所述第一或第二离子源储器中的一个包括基本不流动的溶液，不流动的溶液包括所述第一或第二离子，所述
25 所述第一或第二离子源储器中的另一个包括具有可交换离子的液体直通型离子交换介质，可交换离子包括所述第一和第二离子中的另一种。

22. 如权利要求 2 所述的方法，其中所述第一离子源包括布置在第一储器中并具有可交换第一离子的第一储器离子交换直通型介质，其中所述
30 第一离子的溶液流过所述第一储器离子交换介质。

23. 如权利要求 22 所述的方法，其中分析物样品和所述含盐的水溶液

流过色谱分离介质，然后通过膜抑制器的色谱流出物流体通道，色谱流出物流体通道和再生物流体通道由抑制器膜隔开，所述方法还包括在所述再生物流体通道中形成包括所述第一离子的溶液，该溶液流过所述第一储器离子交换树脂。

- 5 24. 如权利要求 21 所述的方法，其中所述第二离子源包括布置在第二储器中的离子交换介质，并且在所述再生物流体通道中形成的离子溶液为所述第一和第二离子的盐，所述方法还包括使所述形成的盐流过所述第二储器。

- 10 25. 如权利要求 24 所述的方法，其中所述电势被施加通过所述第二储器离子交换介质，所述方法还包括使所述形成的盐溶液流过靠近与所述第二室电荷相反的第二离子交换介质出口的电极，以使所述第一离子向所述电极电迁移。

- 15 26. 如权利要求 25 所述的方法，其中流出所述第一储器的含第一离子的溶液流过所述第二储器离子交换介质，第二储器离子交换介质具有与包括所述第一离子源的第一储器中的所述第一离子溶液电荷相同的交换离子。

27. 如权利要求 2 所述的方法，其中所述第一离子源包括在第一离子源储器中，所述第二离子源包括在第二离子源储器中，所述方法还包括：

- 20 (e)使含所述的形成盐的溶液作为洗脱液与分析物样品流过色谱分离介质，和

- (f)使色谱流出物流过抑制器，抑制器包括具有与所述第一离子电荷相同的可交换离子的离子交换介质。

- 25 28. 如权利要求 1 所述的方法，其中第一电势施加在电荷相反的第一对电极之间，第一对电极中的一个与所述第一储器电连通，另一个与所述第一区电连通，以及第二电势施加在电荷相反的第二对电极之间，第二对电极中的一个与所述第二储器电连通，另一个与所述第二区电连通。

29. 如权利要求 2 所述的方法，还包括步骤：

- (e)电解调节所述含盐的溶液的 pH 值。

- 30 30. 如权利要求 29 所述的方法，其中所述含盐的溶液中盐的阴离子为弱酸。

31. 如权利要求 30 所述的方法，其中所述含盐的溶液为碱金属碳酸盐，

所述电解调节的含盐的溶液包括碱金属碳酸盐/碳酸氢盐溶液。

32. 一种产生含酸或碱的水溶液的方法，包括以下步骤：

5 (a)在邻近第一区内的水成液处提供第一离子源，所述第一离子源和第一区由第一阻挡层隔开，第一阻挡层基本阻止液体流动并只传递与所述第一离子电荷相同的离子，其中第一区包括具有与所述第一离子电荷相同的可交换离子的离子交换介质，

10 (b)在邻近第二区内的水成液处提供与所述第一离子电荷相反的第二离子源，所述第二离子源和第二区由第二阻挡层隔开，第二阻挡层基本阻止液体流动并只传递与所述第二离子电荷相同的离子，其中第二区包括具有与所述第二离子电荷相同的可交换离子的离子交换介质，所述第一和第二离子选自(1)形成酸的离子或形成碱的阳离子或(2)与(1)电荷相反的氢氧根离子或水合氢离子，从而所述第一阻挡层能通过(1)或(2)的离子而不是两者，第二阻挡层通过与第一阻挡层电荷相反的离子，和

15 (c)施加经过所述第一区的电势，以使所述第一区带有与传递通过所述第一阻挡层的离子电荷相反的电荷，以及施加经过所述第二区的电势，以使所述第二区带有与所述第一区电荷相反的电荷，从而使传递通过所述第一和第二阻挡层到所述第一和第二区内的离子交换介质的离子在其内化合，以在其内的水溶液中产生酸或碱。

20 33. 如权利要求 32 所述的方法，其中所述第一和第二区分别在隔开的第一和第二室中。

34. 如权利要求 32 所述的方法，其中所述第一和第二区在一个室中。

35. 如权利要求 32 所述的方法，其中所述第一和第二离子源分别在第一和第二离子储器中。

36. 产生含酸、碱或盐的水溶液的装置，包括

25 (a)第一离子源，其邻近第一酸或碱产生区内的水成液，所述第一源和第一区由第一阻挡层部分隔开，第一阻挡层部分基本阻止液体流动通过第一阻挡层部分并只传递与所述第一离子电荷相同的离子，

30 (b)与所述第一离子电荷相反的第二离子源，其邻近第二酸或碱产生区内的水成液，所述第二离子源和第二区由第二阻挡层部分隔开，第二阻挡层部分基本阻止液体流动通过第二阻挡层并只传递与所述第二离子电荷相同的离子，和

(c)与所述第一区电连通的第一电极，和与所述第二区电连通的第二电极。

37. 如权利要求 36 所述的装置，还包括：

(d)与所述第二区流体连通的色谱分离器。

5 38. 如权利要求 37 所述的装置，还包括膜抑制器，膜抑制器包括色谱流出物流体通道，色谱流出物流体通道和再生物流体通道由抑制器膜隔开，所述再生物流体通道与所述第一源流体连通。

39. 如权利要求 37 所述的装置，其中所述第一和第二离子源分别包括所述第一和第二离子的第一和第二基本不流动的溶液。

10 40. 如权利要求 37 所述的装置，其中所述第一离子源在第一储器中，所述第二离子源在与所述第一储器隔开的第二储器中。

41. 如权利要求 36 所述的装置，还包括分别与所述第一和第二电极电荷相反的第三和第四电极，第三和第四电极中的一个与所述储器电连通，另一个与所述第二储器电连通。

15 42. 如权利要求 36 所述的装置，其中所述第一和第二离子源布置在共用储器中。

43. 如权利要求 42 所述的装置，其中所述第一和第二阻挡层部分被连接形成阻止整体液体流动的整体阻挡层。

20 44. 如权利要求 43 所述的装置，其中所述第一和第二阻挡层部分为独立的阻挡层，分别阻止从所述第一和第二储器流到所述第一和第二酸或碱产生区的整体液体流动。

25 45. 如权利要求 36 所述的装置，还包括与所述第一和第二酸或碱产生器的出口流体连通的电解 pH 调节器，所述 pH 调节器包括 pH 调节器流体通道，邻近所述 pH 调节器流体通道的 pH 调节器阻挡层，阻挡层基本上阻止液体流动并只传递一种电荷的离子，并且第一和第二隔开的电极布置在所述 pH 调节器阻挡层的相对侧。

电解洗脱液产生器和使用方法

5 发明背景

离子色谱法和其它形式的液相色谱法为广泛使用的离子分析物测定分析技术。酸、碱和盐如碳酸钠和碳酸氢钠的稀释溶液在离子色谱分离中用作洗脱液。传统上,通过用试剂级化学药品稀释来脱机制备这些洗脱液。色谱洗脱液的脱机制备是冗长的,易于发生操作人员失误,并经常引入污染物。例如,在阴离子离子色谱分离中广泛用作洗脱液的稀释 NaOH 溶液容易被碳酸盐污染。制备不含碳酸盐的 NaOH 洗脱液是困难的,因为碳酸盐可作为杂质从试剂中引入或通过吸收空气中的二氧化碳而引入。NaOH 洗脱液中碳酸盐的存在经常危害离子色谱法的性能,并会导致氢氧化物梯度过程中不合需要的色谱基线漂移和甚至不能再现目标分析物的保留时间。

15 因此,通常需要适宜的高纯度酸、碱或盐源用作离子色谱分离中的洗脱液。

美国专利 5045204 描述了在不纯的酸或碱沿将原料通道和产物通道隔开的选择性渗透离子交换膜流过原料通道的同时在洗脱液产生器中纯化它们。膜允许阳离子或阴离子的选择性通过。在原料通道和产物通道之间施加电势,从而酸或碱的阴离子或阳离子从前者转到后者,并在其中与电解产生的氢氧根离子或水合氢离子分别产生碱或酸。这种系统需要酸或碱的水流作为起始源或储器。

20

美国专利 6036921 和美国专利 6225129 描述了用于通过使用水作为载体产生高纯度酸和碱溶液的电解装置。使用这些装置,能自动联机(on-line)产生用作色谱分离中洗脱液的高纯度无污染的酸或碱溶液。这些装置简化了梯度分离,现在可使用具有最小延迟的电流梯度取代使用常规机械梯度泵进行。

25

在离子色谱分离中经常使用盐如碳酸钠和碳酸氢钠的稀释溶液作为洗脱液。本发明的一个目的是开发通过使用水作为载体产生这种高纯度盐溶液的方法和装置。

30

发明概述

在本发明的一种实施方案中, 通过以下步骤在水溶液中产生酸或碱:

(a)提供靠近第一酸或碱产生区中水成液的第一离子源, 所述第一离子源和第一区用第一阻挡层隔开, 第一阻挡层基本阻止液体流动并只传递与所述第一离子电荷相同的离子,

5 (b)提供靠近第二酸或碱产生区中水成液的与所述第一离子电荷相反的第二离子源, 所述第二离子源和第二区用第二阻挡层隔开, 第二阻挡层基本阻止液体流动并只传递与所述第二离子电荷相同的离子, 和

(c)通过为所述第一区施加电势使其带有与所述第一电荷相反的电荷和为所述第二区施加电势使其带有与所述第一区电荷相反的电荷来传递第一
10 电荷的离子通过所述第一阻挡层, 其中第一电荷为正或负, 从而在所述第一或第二区中的一个中产生氢氧根离子, 在所述第一和第二区中的另一个中产生水合氢离子, 与所述第一和第二区电荷具有相反电荷的离子分别传递通过所述第一和第二阻挡层与所述第一和第二区中的所述氢氧根离子或水合氢离子化合, 在所述第一或第二区中的一个中产生含酸的水溶液和在
15 另一个中产生含碱的水溶液。

在另一实施方案中, 通过包括以下步骤的方法在水溶液中产生酸或碱:

(a)提供靠近第一区中水成液的第一离子源, 所述第一离子源和第一区用第一阻挡层隔开, 第一阻挡层基本阻止液体流动并只传递与所述第一离子电荷相同的离子, 其中第一区包括具有与所述第一离子电荷相同的可交
20 换离子的离子交换介质,

(b)提供靠近第二区中水成液的与所述第一离子电荷相反的第二离子源, 所述第二离子源和第二区用第二阻挡层隔开, 第二阻挡层基本阻止液体流动并只传递与所述第二离子电荷相同的离子, 其中第二区包括具有与所述第二离子电荷相同的可交换离子的离子交换介质, 所述第一和第二离子
25 子选择(1)形成酸的离子或形成碱的阳离子或(2)与(1)电荷相反的氢氧根离子或水合氢离子, 从而所述第一阻挡层能通过(1)或(2)的离子而不是两者, 第二阻挡层通过与第一阻挡层电荷相反的离子, 和

(c)为所述第一区施加电势使其带有与通过所述第一阻挡层传递的离子电荷相反的电荷, 和为所述第二区施加电势使其带有与所述第一区电荷相
30 反的电荷, 从而通过所述第一和第二阻挡层传递到所述第一和第二区离子交换介质中的离子在其中化合, 在其中的水溶液中产生酸或碱。

在又一实施方案中, 提供产生含酸、碱或盐的水溶液的装置, 包括:

(a)靠近第一酸或碱产生区中水成液的第一离子源, 所述第一源和第一区用第一阻挡层部分隔开, 第一阻挡层部分基本阻止液体通过其流动并只传递与所述第一离子电荷相同的离子,

5 (b)靠近第二酸或碱产生区中水成液的与所述第一离子电荷相反的第二离子源, 所述第二离子源和第二区用第二阻挡层部分隔开, 第二阻挡层部分基本阻止液体通过其流动并只传递与所述第二离子电荷相同的离子, 和

(c)与所述第一区电连通的第一电极, 和与所述第二区电连通的第二电极。

10

附图简述

图 1-8、15-18 和 20-22 为本发明装置的示意图。

图 9-14 和 19 使用本发明方法的实验结果图。

15 优选实施方案详述

本发明涉及用于产生用作色谱洗脱液的盐或酸或碱的高纯度溶液的装置和方法。在具有抑制导电检测的离子色谱分离中, 经常使用碱金属的碳酸盐和碳酸氢盐(如 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$)的稀释溶液作为洗脱液。为了简明, 本发明首先描述碱金属碳酸盐溶液的产生。如下文所述, 本发明
20 还适用于其它盐溶液、酸或碱的产生。

在本发明的一种实施方案中, 根据下面的通用方案产生含盐(如 K_2CO_3)的水溶液。将含有第一离子如 K^+ 离子源的水溶液置于邻近第一酸或碱产生室内的流动水成液(aqueous liquid)的储器中。基本上阻止液体流动的阻挡层隔开第一离子源, 而只传递与第一离子电荷相同的离子。再将包括与第一
25 离子电荷相反的第二离子如 CO_3^{2-} 源的水溶液置于邻近第二酸或碱产生室内的水成液溶液的储器中。第二离子源和第二室由第二阻挡层隔开, 第二阻挡层基本上阻止液体流动, 而只传递与第二离子电荷相同的离子。在第一室和第二室之间穿过储器的施加电势, 从而在一个室中产生氢氧根离子, 在另一个室中产生水合氢离子。传递通过阻挡层的阳离子和阴离子在碱和
30 酸产生器室中分别与氢氧根离子或水合氢离子化合产生酸和碱。然后, 在一个室中混合产生的酸和碱溶液形成含盐的溶液。

参考图 1, 图 1 说明了上述类型产生器一种形式的框图。以下将描述由产生器内电解质储器中的 K_2CO_3 盐源产生纯 K_2CO_3 水溶液。在这种情况下, 两种离子源包含在单个储器中。参考附图, 盐产生器(salt generator)包含在外壳(housing)10 内, 其中盐的水溶液 12 保存在中央储器 14 中。储器 14 中溶液 12 的相对端与电荷相反的第一和第二阻挡层 16 和 18 接触, 阻挡层 16 和 18 基本上阻止整体液体(bulk liquid)流动, 而只传递与阻挡层电荷相反的离子。如图 1 所示, 阻挡层彼此独立。但是, 如下文所述, 第一和第二阻挡层可用具有相反电荷部分的单个连续阻挡层代替。产生碱和酸的第一和第二区, 分别图示为第一和第二室 20 和 22, 分别用阳离子和阴离子交换阻挡层 16 和 18 与室 14 隔开。电极 24 和 26 分别置于室 20 和 22 中。优选去离子水的水成液源 28 利用未示出的泵通过管线 30 送入到室 20, 在这里形成 KOH 溶液, 并从这儿通过管线 32 穿过室 22, 通过管线 34 以盐洗脱液水溶液的形式送出。在下文描述的另一实施方案中, 这些区置于一个室中。为了描述简明, 除非另外指明, 所描述的区是指在隔开的室中。

在图示实施方案中, 电极 24 为阴极, 室 20 为阴极室, 而电极 26 为阳极, 室 22 为阳极室。将电极 24 和 26 连接到合适的电源(未示出)上构成电路。带正电的钾离子通过阻挡层 16 向阴极 24 电迁移, 形成 KOH, 其在管线 32 中被送往阳极室 22。碳酸盐阴离子通过离子交换阻挡层 18 向阳极 22 电迁移, 在氧基 22 中通过电解形成碳酸。管线 32 中的碱在室 22 中与形成的酸混合, 又形成 K_2CO_3 洗脱液。

阳极室和阴极室、阳极和阴极、阻挡层储器的形式和室尺寸、试剂的浓度和体积、以及室中电解产生 H_2CO_3 和 KOH 的条件通常如美国专利 6225129 中所述。另外, 还是如该申请所述, 可通过反馈回路实现盐浓度的控制。

盐(如 K_2CO_3)溶液 12 可为合适的浓度, 以提供离子传递通过阻挡层 16 和 18 分别对应的所需最大浓度。可通过改变施加到电极上的电流控制浓度。如图示, 盐溶液 12 与阻挡层 16 和 18 都直接接触。合适的浓度为 1-5M K_2CO_3 的数量级, 体积足以提供 K^+ 离子和 CO_3^{2-} 离子源以在长时间(例如至少约 100 小时)内产生盐。

在图 1 装置即 K_2CO_3 洗脱液产生器的一种操作方式中, 将去离子水泵送到阴极室, 对装置上施加 DC 电流。在施加的电场下, K^+ 离子从电解质室

迁移到阴极室并和在阴极通过水还原产生的氢氧根离子化合形成 KOH 溶液。KOH 溶液连同氢气(电解产物)然后流过阳极室,在这里 KOH 与阳极室中形成的 H_2CO_3 (和另一电解产物,氧气)化合产生 K_2CO_3 溶液。 K_2CO_3 溶液和电解气体(即氢气和氧气)然后通过脱气管装置(未示出),在该装置中电解气体被除去。 K_2CO_3 溶液随时可用作图 2 所示离子色谱法系统中的洗脱液。产生的 K_2CO_3 浓度与施加的电流成正比,与去离子水的流量成反比。除了使用去离子水作为载体外,其它试剂如 KOH 的溶液也可用作装置的载体。还可使用这种水溶液和电解惰性的有机溶剂的混合物作为载体。

尽管没有具体公开,但为了将阳离子和阴离子供应到洗脱液产生器中,可将混合树脂床(例如包括可交换 K^+ 离子的阳离子交换树脂和可交换碳酸根离子的阴离子交换树脂)形式的离子交换树脂床或等价物放置在室 14 中。

用作原料溶液 12 的阳离子和阴离子的性质可为最近指出的专利中描述的类型。因此,合适的阳离子包括金属离子如碱金属和碱土金属离子,合适的阴离子包括有机或无机阴离子如甲磺酸(MSA)、碳酸盐和硫酸盐。

参考图 2,图 2 说明了使用与图 1 类型相同的盐产生处理盒(cartridge)的色谱分离系统。在这种情况下,去离子水流过阳极室,在阴极室的流出物中形成洗脱液盐溶液,与图 1 流动系统的顺序相反。

具体参考图 2,外壳 36 在储器室 42 中包含盐的溶液 40 中的阳离子和阴离子的源,它们分别阳离子交换阻挡层 44 和阴离子交换阻挡层 46 在相对侧接触。在阻挡层外部是阴极室 48 和阳极室 50,其中放置有与电源(未示出)连接的阴极 52 和阳极 54。以储器 56 形式存在的水成液源流过管线 58,通过阳极室 50,在其中通过电解形成酸。酸从这里流过管线 60 到通过电解形成碱的阴极室 48。碱与来自管线 60 的酸混合形成电解质盐溶液,其从管线 62 排出。可使电解气体(即氢气和氧气)通过如上述专利申请所述类型的脱气管装置 64,其中电解气体基本上被除去。然后可在色谱系统如图 2 所示的离子色谱系统中使用 K_2CO_3 盐溶液。在这种情况下, K_2CO_3 洗脱液溶液在管线 66 中流动经过进样器 68 并通过阴离子分离柱 70,合适的色谱法为上述美国专利 6225129 中所述类型的色谱柱。来自色谱柱的流出物可被直接检测,或如图示,在管线 72 中流动通过膜抑制器 74(membrane suppressor)和通过管线 76 到检测器 78,合适的为电导检测器。在图示实施方案中,抑制器可为 Dionex Corporation 以商标 SRS7 出售的类型,其中来自电导检测

器的流出物在管线 80 中流动至被回收作为至抑制器的再生溶液源。抑制器的形式描述在美国专利 5352360 中。

在图 3 所示的本发明另一实施方案中, 使用独立的阳离子和阴离子源分别形成酸和碱, 用于混合到本发明的盐洗脱液中。如图示, K_2CO_3 盐溶液
5 92 形式的阴离子源放置在阴极储器 90 中, 溶液 92 与阻挡层 94 接触, 阻挡层 94 使阴离子而不是阳离子通过, 并阻挡整体液体流动, 类似于图 1 中的阻挡层 16。离子交换树脂床 96 放置在酸产生室 98 中, 酸产生室 98 由阻挡层 94 与储器 90 中溶液隔开。

类似地, 储器 100 包含阳离子原料溶液 102, 溶液 102 也可作为 K_2CO_3
10 盐溶液的形式, 并通过阻挡层 104 与碱产生室 108 中的阳离子交换树脂床 106 隔开, 在界面 110 处室 108 邻近酸产生室 98 而布置, 并且与酸产生室 98 离子接触, 一般直接物理接触。结构和在系统酸产生室和碱产生侧发生的电解反应类似于上面参考图 1 阐述的那些。在图示实施方案中, 阴极 112 以与储器 90 中的溶液 92 电连通的形式布置, 而阳极 114 以与储器 102 中的
15 阴离子原料溶液 100 电连通的形式布置。如图示, 阴极 112 和阳极 114 与储器溶液直接接触地放置并连接到电源(未示出)上。储器 90 中的阴离子(碳酸根离子)穿过阻挡层 94 进入到产生室 98 向阳极 114 迁移。类似地, 储器 100 中的阳离子(K^+ 离子)通过阻挡层 104 进入到室 106 向阴极 112 迁移。 K^+ 离子与 CO_3^{2-} 离子在界面 110 处化合在 K_2CO_3 产生柱中形成 K_2CO_3 盐溶液。如图
20 示, 来自源 116 的水流过界面 110 以在流 112 中输出 K_2CO_3 盐溶液。在这个两储器系统中可使用美国专利 6225129 中描述两个储器的类似尺寸和溶液浓度和操作条件。碱产生柱中 KOH 的浓度与施加的电流成正比, 与流量成反比。在 K_2CO_3 洗脱液的产生中, 在用于运送 K^+ 离子到界面 110 处的阳离子交换床中没有形成 KOH。

25 在一种实施方案(未示出)中, 阳极室和阴极室中的电荷可同时与阻挡层和离子交换树脂床上的可交换离子电荷相反。在这种情况下, 碱在图 3 左侧上的室中形成, 并通过流动的水流带入到在离子交换树脂下游室中形成的酸中。

另外, 如果需要, 可使用离子交换树脂或其它材料如美国专利 6225129
30 中描述的那些来形成酸或碱产生室中的离子交换床。

在未示出的另一实施方案中, 阴极和阳极储器中的溶液可为酸或碱,

而不是盐，只要通过阻挡层的离子存在于各自的离子原料溶液中即可。因此，例如，阴极储器中的溶液可包括 H_2CO_3 ，阳极室中的溶液可包括 KOH 。

参考图 4，说明了类似于图 3 的本发明的另一实施方案，除了酸和碱产生室中的离子交换床在基本平行于而不是垂直于来自源 116 的水流的界面处彼此接触。图 3 和 4 中相同的部件用相同的数字表示。这个系统的一个优点在于增加了阳离子交换树脂床和阴离子交换树脂床之间的接触，这导致较低的装置阻力。

在图 3 和 4 的实施方案中，阴极和阳极都放在酸或碱产生流的外部，因此在盐产生流的外部。由于这种放置，盐溶液不含电解气体。因此，可避免使用如图 2 中所述用于除去电解气体的有些昂贵的脱气管装置。

图 3 和 4 的实施方案的另一优点在于：可通过选择合适的电解质溶液使用如上所述产生盐所用的相同装置产生酸或碱洗脱液。作为上述原理的例子，可使用图 4 的系统作为大容量碱产生器，如上所述在阳极室中以例如氢氧化钾或钾盐的形式使用钾源。但是，在阴极室中，不是使用能通过阻挡层的离子的盐或酸，而是可在阴极和阳极储器中使用相同的碱溶液。例如，可在两个储器中使用 4.0M 的 KOH 溶液。按照这种方式，阳极储器中的阳离子通过阻挡层进入到阳离子交换树脂，而阴极室中由水电解产生的氢氧化物转到碱产生室中的阴离子交换树脂床。 K^+ 离子与氢氧根离子在阳离子交换床和阴离子交换床的界面处化合形成载体流中的 KOH 溶液。产生的 KOH 的浓度与施加的电流成正比，与流量成反比。

在使用图 4 通用构造的另一实施方案中，该系统可用作大容量酸产生器。例如，可使用其产生甲磺酸(MSA)作为电解质溶液。在酸产生器实施方案中，极性被交换，因此第一储器为阴极产生器，第二储器为阳极储器。另外，第一储器的阻挡层为阴离子交换阻挡层，并且第一产生器包括阴离子交换床。类似地，第二储器为通过阳离子交换阻挡层与第二产生室中阳离子交换床隔开的阳极储器。离子水被泵送到 MSA 产生室中，并在阳极和阴极之间施加 DC 电流。在施加电场下，阳极储器中的 H^+ 离子迁移通过阳离子交换阻挡层到阳离子交换床，阴极储器中的 MSA^- 离子迁移通过阴离子交换阻挡层到阴离子交换床内。 H^+ 离子与 MSA^- 离子在阳离子交换床和阴离子交换床的界面处化合形成酸， MSA 溶液。 MSA 的浓度与施加的电流成正比，与流量成反比。

图 5 图示了图 3 所示大容量盐产生器的双储器变化形式。相同的部件用相同的数字表示。在这个实施方案中，电极被放在彼此分离的酸和碱产生室内或邻近产生器。因此，电路在储器中的电极和酸和碱产生室各自电荷相反的电极之间。两个产生器可按与上述专利申请的酸和碱产生器相同的通用方式运行，其中第一酸或碱产生室中产生的酸或碱在管线中送往第二酸或碱产生室以形成盐。

具体参考图 5，第一电解质储器 120 含有溶液 122 中的以碱如 KOH 或钾盐的形式的阳离子源如 K^+ 离子源。阳极 124 放在储器 120 中，与溶液 122 接触，溶液 122 又与阳离子交换形式的阻挡层 126 接触，阻挡层 126 传递阳离子而不是阴离子到碱产生室 128 中。阴极 130 放在碱产生室 128 中或与其电连通。阳离子迁移通过阻挡层 126 在碱产生室 128 中电解形成碱。碱被来自源 132 的水通过管线 134 带到下文描述的酸产生室 136 中。碱产生室的构造和原理和操作参数与美国专利 6225129 中公开的那些相同。

第二电解质储器 140 包含阴离子溶液，其用于与在管线 134 中流到室 136 的碱形成盐。阴极 144 放在阴离子溶液 142 中。为形成常见的色谱法洗脱液盐，阴离子可为 HCO_3^-/CO_3^{2-} 的混合物。按照与阳离子源储器类似的方式，这些阴离子可为盐形式或酸形式。储器 140 的底部与阴离子交换阻挡层 146 开放连通，阻挡层 146 与其中放有阳极 148 的酸产生室 136 流体连通。在室 136 中形成的盐溶液流出管线 150，以用作洗脱液。这个酸产生部分的操作原理类似于最近所指的美国专利中描述的酸产生系统。

如果需要，两个电解质储器可都填充有盐如 K_2CO_3 作为电解质溶液。操作时，离子水被泵送到碱产生室 128，在该室中电解产生 KOH 溶液。然后这种碱通过产生 H_2CO_3 的酸产生室。电解产生酸和碱并混合形成 K_2CO_3 洗脱液。这些装置使用两个 DC 电源分别控制施加到酸和碱产生器 128 和 136 上的电流。由于电源是独立的，因此系统能产生不同浓度的 KOH 和 H_2CO_3 ，从而系统能在洗脱液中产生不同浓度的碳酸盐和碳酸氢盐的组合。可在室 136 后放置脱气管装置以除去产生的电解气体(氢气和氧气)。

参考图 6，图 6 说明了利用产生洗脱液的非集成(non-integrated)离子回流装置说明某些原理的本发明另一实施方案，该离子回流装置公开在 2000 年 7 月 7 日提交的美国专利申请序列号 09/612113 中。实际上，该系统串联地包括最近指定的专利申请中所公开类型的酸和碱产生装置，以连续地化

合产生的酸和碱形成用作色谱法洗脱液的盐。

使用序列号 09/612113 中图 3 所述类型的洗脱液产生器和美国专利 5248426 中所述自再生型抑制器说明本发明的一种实施方案。参考该申请的图 3, 其说明了一种膜抑制器, 其中来自阴离子树脂床分离柱形式的色谱分离
5 器 160 的流出物通过夹心式膜抑制器 166 的色谱流出物分隔室 164。在这种情况下, 色谱流出物分隔室夹在两个分别由阳离子交换膜 172 和 174 与其隔开的检测器流出物分隔室 168 和 170 之间。膜抑制器的结构可为美国专利 5352360 中公开的类型, 可包括离子传导材料(未示出), 离子传导材料放置在分隔室 164、168 或 170 的任意一个中以提高装置电流效率的离子传
10 导材料(未示出)。适当地通过放在检测器流出物分隔室外部的平板电极 175 和 177, 在通过夹心式抑制器的流体通道上施加电势, 如上述专利所述。

抑制器流出物通过管线 176 流到电导池 178, 以在管线 180 中循环回到检测器流出物分隔室 168 和 170, 用作盐再生的流动水流, 以抑制管线 162 中流入到抑制器的色谱流出物中的洗脱液。实现这些目的的这类循环抑制
15 器操作细节描述在美国专利 5350360 中。来自抑制器 116 包含盐的流出物通过管线 182 流到酸产生器, 最终到碱产生器, 这两类产生器都描述在美国专利申请序列号 09/612174 中。提供管线 182 输送来自抑制器 166 的盐流到洗脱液产生器 184 的入口。这个系统与最近指定的专利申请中图 3 所述的碱产生器操作基本相同。它包括合适的外壳 186, 外壳 186 包含离子交换
20 树脂填充床 188 形式的电解质离子储器。树脂床 188 通过带电的产生器阻挡层 192 与第一产生器电极室 190 隔开, 阻挡层 192 阻止有效的液体流动, 但允许传递电解质离子, 在这种情况下为阴离子, 类似于本文描述的阻挡层。酸产生电极(阳极)194 放在酸产生电极室 190 中。在离电极 194 的阻挡层 160 中与电极 194 相对的端是直通型(flow-through)电极(阴极)196。

25 为了分析阴离子, 在酸产生器 184 中产生酸与将要描述的第二产生器产生的碱混合形成盐。线 X-X 将树脂床 188 的进口部分 188a 与出口部分 188b 隔开。来自抑制器 168 的流以盐形式经管线 182 流入到进口部分 188a, 从而树脂为 CO_3^{2-} 形式, 而出口部分为氢氧根离子形式。水流通过电极 196 离开酸产生器 184, 并经管线 198 离开树脂床。将经管线 198 中离开的溶液
30 送往碱产生器 200, 极性相反的树脂和成分则被送到酸产生器 184。在那里, 线 Y-Y 左侧的树脂床 202 为阳离子(钾)形式, 而线 Y-Y 右侧的床为水合氢离

子形式。溶液流过床并通过电极 207 离开, 通过管线 204 至废液。树脂床 202 由阳离子交换阻挡层 204 与包含阴极 208 的碱产生室 206 隔开。来自源 210 的去离子水流过室 206 并携带其中产生的碱到酸产生室 190, 它们在这混合形成盐水溶液。该盐溶液流过管线 212 到 214 处的上述类型的脱气管, 5 并从那儿到进样器 216, 作为携带液体样品到阴离子分离器柱 160 的洗脱液。如果需要, 可交换所有上述极性, 以使洗脱液产生器 184 产生碱, 洗脱液产生器 200 产生酸。

操作时, 去离子水被泵送到电解产生 KOH 溶液的 KOH 产生室中, 然后流到酸产生室, 在该室中碱与电解产生的酸化合, 形成盐(碳酸钾)洗脱液。10 该装置使用两个 DC 电源控制独立地施加到酸和碱产生室上的电流, 从而可产生不同浓度的碳酸盐和碳酸氢盐的组合。为了避免样品被离子污染, 可在管线 182 中放置高容量阳离子交换滤柱, 例如以 K^+ 形式, 和高容量阴离子交换滤柱, 例如以碳酸盐形式, 两者都未示出。

参考图 7, 图 7 说明了类似于图 6 装置的基于非集成离子回流装置的本发明另一实施方案。从由抑制器流出物中再循环所产生的盐洗脱液的成分15 离子这一点看, 图 6 的系统与图 7 的系统相同。因此, 相同的部件用相同的数字表示, 并在这点上引入这类部件的上述描述作为参考。如同图 6 的实施方案, 图 7 图示了这样一种系统, 其中在酸产生室中电解产生酸, 在碱产生室中产生碱, 产生的酸和碱混合形成色谱洗脱液。在这种实施方案中, 20 管线 182 中的来自抑制器 112 的再循环流出物只流过碱产生单元, 而酸产生单元利用基本不流动储器中的阴离子原料溶液运行, 不流动储器可被补充。

碱产生单元 200 与图 6 的相应单元 200 具有相同的构造。在这种情况下, 再循环管线 162 中的盐溶液从左至右地直接流入并通过树脂床 200, 并25 从多孔阳极 207 流出, 如图示。

如同图 6 的装置, 来自源 210 的去离子水流过电解产生碱(如 KOH)的碱产生室 206。这种产生的碱携带在来自源 210 的去离子水中进入酸产生单元 220, 单元 220 包括外壳 222 和阴离子源如盐(如 K_2CO_3)或酸(如碳酸)的水溶液的储器 224。在储器 224 的一侧是阴离子交换阻挡层 226, 其选择性30 地通过阴离子而阻挡整体液体流动到放有阳极 230 的酸产生室 228。在储器 224 的相对端, 远离阻挡层 226 是阴极 232。隔离的单元 220 的操作原理与

美国专利 6225129 的图 1 所述相同。在这种情况下，储器 224 为阴离子源，其朝着阳极 230 电迁移通过阻挡层 226，形成酸溶液。

操作时，去离子水从源 210 被泵送到电解产生碱的碱产生室 208 中。KOH 溶液通过电解产生酸的酸产生室 228 形成碳酸钾溶液。该装置使用两个 DC 电源控制独立施加的电流。因此，该装置能产生不同浓度的 KOH 和 H_2CO_3 ，并因而能在洗脱液中产生不同浓度的碳酸盐和碳酸氢盐的组合。

与图 6 的系统相反，图 7 中只有阳离子(如钾离子)被再循环。通过使管线 182 中来自电解抑制器的再生流出物通过阳离子交换树脂床 200 到碱产生单元完成再循环。阴离子(碳酸根离子)不被再循环。

图 8 说明了本发明的另一实施方案，其中包括集成组合抑制器和美国专利 6027643 各种实施方案所述类型的酸或碱产生器。与图 7 部件相同的部件用相同的数字表示。该专利图 11 中图示了这种组合的具体形式。在这种情况下，对于阴离子分析，通过组合抑制器/碱产生器产生碱，送到图 7 数字 220 所示类型的酸产生器/盐混合单元中。

操作时，管线 212 中的流出物流过脱气管 214 到进样器 216，用作洗脱液携带样品通过分离柱 160 和管线 182 到组合抑制器/洗脱液产生器 250。流 182 通过离子交换床 252，床 252 包括线 X-X 处的阳离子(K^+)形式的上游部分 252a 和与其相邻的氢离子形式的下游部分 252b。离子交换阻挡层 254 与树脂床 252 接触，并与阻挡层 254 和电解产生碱(KOH)的阴极室 260 出口端处直通型阴极 258 之间的树脂桥 256 接触。这种组合抑制器/洗脱液产生器的结构和操作原理完整地描述在美国专利 6027643 中。如所述，系统还可用于抑制器中树脂为阴离子形式的阳离子分析。另外，还可使用该专利中公开的组合抑制器/洗脱液产生器的其它实施方案。此外，如该专利中所公开，出于这个专利中公开的原因，优选在电导检测器出口处使用限流器 262。

来自源 263 的水携带阴极室 260 中形成的碱水溶液在管线 264 中流到电解产生酸的阳极室 228，如上所述。酸和碱混合形成洗脱液盐，该洗脱液盐在管线 212 中流动，也如上所述。

如同图 7 的实施方案一样，该装置使用两个 DC 电源控制独立施加到系统的酸和碱产生部分上的电流。因此，这种系统能在洗脱液中产生不同浓度的碳酸盐和碳酸氢盐的任意组合。

参考图 15, 图 15 说明了本发明的另一实施方案, 使用类似于图 1 的同时产生酸和碱溶液的电解装置。相同的部件用相同的数字表示。两种装置间的差别之一在于没有管线连接来自阴极室 24 到阳极室 22 的输出。而是去离子水流过阳极室 26 产生酸溶液。

- 5 如图示, 电解质储器 12 中的盐为甲磺酸钾(KMSA)而不是 K_2CO_3 , 因为甲磺酸(MSA)是色谱法中用作洗脱液的常用酸。如图示, 去离子水源流过酸产生室 22, 该室中产生的酸经管线 272 流出系统, 适于作为色谱法洗脱液。如果需要, 来自源 28 和 270 的去离子水可从单个源(未示出)供应。碱(KOH)经管线 274 流出系统, 并适于作为分离阴离子的色谱法洗脱液。总之,
- 10 图 1 的盐产生器和图 15 的酸和碱同时产生器的操作原理是相同的, 除了独立产生酸和碱并且没有混合。因此, 参考图 2, 产生的盐将流过脱气管 64、进样器 68、阴离子交换分离柱 70、阴离子抑制器 74 和电导检测器 78。同样, 管线 274 中的碱流可流过使用 KOH 作为阴离子色谱法洗脱液的类似系统。按照类似的方式, 管线 272 中的 MSA 可流过独立的离子色谱法系统,
- 15 除了分离柱是阳离子分离柱而不是阴离子分离柱并且抑制器是阳离子抑制器而不是阴离子抑制器外。

- 图 16 说明了原理上类似于图 3 的盐产生器的单个储器盐产生器。但是, 它只需要单个电解质储器和高压洗脱液产生室, 并使用包含邻近阴离子和阳离子功能的整体阻挡层(integral barrier), 其可为极性相反的离子交换膜的
- 20 相邻堆叠的形式。如图示, 高压洗脱液产生室包含阳极和阴极两者。

- 具体参考图 16, 图 16 说明了这种类型的产生器一种形式的框图。以下将描述在产生器内电解储器中由 K_2CO_3 盐的源产生 K_2CO_3 水溶液。产生器包含在外壳 280 内, 在外壳内盐的水溶液 282 保存在储器 284 中。溶液储器 284 的一端与连续的带电的阻挡层 286 接触, 阻挡层 286 基本上阻止整
- 25 体液体流动, 而只传递与邻近溶液 282 和储器 284 的带电阻挡层部分电荷相反的离子。如图示, 阻挡层 286 包括两个阻挡层部分 286a 和 286b, 它们组合形成阻挡液体流动的连续阻挡层。阻挡层部分 286a 具有可交换的正电荷离子, 其允许 K^+ 离子通过而阻挡 CO_3^{2-} 通过。阻挡层部分 286a 与阻挡层部分 286b 接触并成一体, 阻挡层部分 286b 能通过负离子如 CO_3^{2-} 但阻挡 K^+
- 30 离子的流动。在组合中, 阻挡层部分 286a 和 286b 阻挡从储器 284 通过阻挡层 286 的整体液体流动。

如图示，阻挡层 286 由一系列堆叠的膜形成，这些膜彼此交错，从而带正电的膜 286a 在两个带负电的膜 286b 之间延伸。交错有助于在高压下密封，以放置流体泄漏。或者，可使用没有交错的正性和带正电的和带负电的阻挡层部分的其它形式，只要对溶液 282 中的相应离子而言，存在通过膜的连续途径并能阻止整体液体流动即可。例如，可使用惰性塑料隔片，以隔开带不同电荷的阻挡层。

如图示，高压洗脱液产生器 288 置于远离储器 284 的阻挡层 286 的另一侧。邻近的阻挡层部分 286a 是阴极 290，而邻近的阻挡层部分 286b 是阳极 292。阴极和阳极可为上述类型。从洗脱液产生室 288 的进口端 288a 到出口端 288b 提供连续流体途径。可提供开放空间 288c，以隔开阴极 290 和阳极 292。来自源 294 的去离子水流过洗脱液产生室 288。对阳极和阴极施加 DC 电流。在施加的电场下，电解质储器 284 中的钾离子迁移通过阻挡层部分 296a 的阳离子交换膜堆，并与通过水还原在阴极处形成的氢氧根离子化合形成 KOH 溶液。

同时，碳酸根离子迁移通过阻挡层部分 286b 形式的阴离子交换膜堆，并与通过水氧化在阳极 292 处形成的水合氢离子化合形成碳酸溶液。氢氧化钾溶液与碳酸溶液在阳极 292 区域中反应形成碳酸钾溶液，从出口 288b 流出。如图 2 的流动系统所示，可使用碳酸钾作为色谱法如离子色谱法中的洗脱液。形成的碳酸钾的浓度与施加的 DC 电流成正比，与泵送到洗脱液产生室中的去离子水的流量成反比。

在图 17 所示的另一实施方案中，可使用包括如图 16 的实施方案中所述特征的结构作为大容量酸或碱产生器。图 16 和 17 的相同部件用相同的数字表示。如图 17 中所示，储器 284 中的溶液为氢氧化钾溶液。取代置于洗脱液产生室中的阳极，而将阳极 296 置于储器 284 中。电路在阳极 296 和阴极 290 之间， K^+ 离子流过阻挡层部分 286a 中带正电的膜堆。可按美国专利 6225129 所述的大容量 KOH 洗脱液产生器一样操作该装置。

在图 18 所示的另一实施方案中，可利用图 17 的基本结构，使用与储器 284 中相同的溶液产生酸如甲磺酸(MSA)溶液。在这种情况下，阳极 292 包括在洗脱液产生室 288 中，从室中去掉阴极。相反，放置阴极与溶液储器 284 接触。电路在阴极和阳极之间，通过以阴离子交换膜堆形式的阻挡层部分 286b。

在另一实施方案中，在通过使用任意上述类型的装置通过任意上述方法形成含盐的溶液后，将溶液送往电解 pH 调节装置，在该装置中调节含盐的溶液的 pH 水平。例如，可提高碱金属弱酸盐的 pH 值，以形成共轭酸阴离子与弱酸阴离子混合的盐。这类调节的例子包括将 K_2CO_3 或 K_3PO_4 中的弱酸阴离子部分转变成它们的共轭酸形式之一， H_2CO_3 或 HCO_3^{-1} 或 $KHPO_4^{-2}$ 或 $KH_2PO_4^{-1}$ 。离开 pH 调节器的盐一般包括碱金属弱酸盐和碱金属共轭酸盐的混合物。

参考图 20，图 20 说明了结合电解 pH 调节器的形成盐的装置的一种实施方案。在这种情况下，通过由图 16 所示的这类产生器稍微改进的双离子交换区/单个储器形成盐产生器形成盐。将描述在产生器内电解储器中由 K_2CO_3 盐的源产生 K_2CO_3 水溶液。产生器包含在储器 300 中，储器 300 中保持有盐的水溶液 302。盐溶液 302 的一端与含盐带电的阻挡层(salt charged barrier)306 接触，阻挡层 306 基本上阻止整体液体流动，而只传递邻近储器 300 中的溶液 302 的各自带电荷阻挡层部分电荷相反的离子。如图示，阻挡层 306 包括用塑料绝缘体 308 隔开的两个阻挡层部分 306a 和 306b，它们形成复合连续阻挡层，以阻止整体流体流动。阻挡层可为上述同样类型。如图示，阻挡层部分 306a 包括可交换阳离子，而阻挡层部分 306b 包括可交换阴离子，从而在施加电场下，钾离子迁移通过阻挡层部分 306a，碳酸根离子迁移通过阻挡层部分 306b。塑料绝缘体延伸穿过阻挡层部分 306a 和 306b 长度方向，并使它们彼此电绝缘。因此，阻挡层部分 306a 具有正电荷可交换离子，允许 K^+ 离子通过，而阻止 CO_3^{-2} 离子通过。同样，阻挡层部分 306b 使负离子如 CO_3^{-2} 通过，而阻止 K^+ 离子流过。

如图示，高压洗脱液产生器 310 置于远离储器 304 的阻挡层 306 的另一侧。邻近的阻挡层部分 306a 为放在阳离子交换树脂床 313 的阴极 312，而邻近的阻挡层部分 306b 为放在阴离子交换树脂床中的阳极 314。提供流体途径通过断流器(cut-out)316 等形式的绝缘体 308。来自源 315 的离子水流过洗脱液产生器室 310。施加 DC 电流到阳极和阴极上。在施加的电场下，电解储器 304 中的钾离子迁移通过阻挡层部分 306a 并与通过水还原在阴极形成的氢氧根离子化合形成 KOH 溶液。

同时，碳酸根离子迁移通过阻挡层部分 306b 并与通过水氧化在阳极 314 处形成的水合氢离子化合形成碳酸溶液。氢氧化钾溶液与碳酸溶液在阳

极 314 区域反应形成碳酸钾溶液，碳酸钾溶液经管线 320 流出。

再参考图 20， K_2CO_3 经管线 320 流到如美国专利 6225129 所示通用类型的电解 pH 调节装置 322，装置 322 在储器 326 中包括水溶液 324。阴极 328 放在溶液 324 中。带电的阻挡层 330 与溶液 324 接触，其基本上阻止整体液体流动，而只传递与带电的阻挡层电荷相反的离子。对于如图示的 K^+ 离子的传递，阻挡层 330 包括可交换阳离子。管线 320 中的盐流过 pH 调节流体通道 332，流体通道 322 包含与阳极 336 电连通的直通型阳离子树脂交换床 334。通过使 DC 电流通过阴极 328 和阳极 336 之间，控制量的水合氢离子取代流体通道 332 中的钾离子以将控制量的 K_2CO_3 转变成 $KHCO_3$ ，并因此产生具有所需的 $K_2CO_3/KHCO_3$ 浓度比的碳酸盐/碳酸氢盐洗脱液。一般地讲，碳酸盐为酸，并被部分转变成碳酸氢盐(共轭酸)，均为盐的形式。可在为弱酸盐如 K_3PO_4 时通过本发明的装置实现酸到共轭酸的其它转化。

在图 21 所示的另一实施方案中，盐洗脱液产生器为图 20 所示的相同类型。在这种情况下，pH 调节装置 341 可为美国专利 6325976 中所示的通用类型，除了进料溶液为 K_2CO_3 ，和离子交换树脂床起 pH 调节而不是抑制的作用。图 20 和 21 的相同部件用相同的数字表示。如图示，管线 320 中的盐溶液流过包含在直通型外壳 342 内的离子交换树脂床 340。在这种实施方案中，离子交换树脂 340 为阳离子交换树脂。电解 pH 调节器可为如美国专利 6325976 的图 1 所示的相同通用类型。因此，它包括阻挡层 344，其将床 340 与限定电极室 348 的中空外壳中的电极 346 隔开，从而阻止整体液体流动，而只允许传递与树脂床 340 中的可交换离子电荷相同的离子。在图示系统中，阻挡层 344 为阳离子交换膜或塞的形式，电极 348 为阴极。来自源 350 的水溶液连续流过室 346。管线 320 中的盐流过离子交换床 340、多孔电极 352，并以 $K_2CO_3/KHCO_3$ 溶液的形式流出管 354。传递钾离子通过膜 344 并同时部分弱酸盐转变成其碳酸氢盐形式的原理与图 20 的实施方案所述相同。

参考图 22，图 22 说明了类似于图 21 实施方案的本发明的另一实施方案。相同的部件用相同的数字表示。因此，图 22 左侧的盐转化是相同的。原理差别在于水溶液 350(合适的为去离子水)流过包含阳极的第二电极室，然后经管线 360 流回通过电极室 346。阳离子如所示的 K^+ 流过阻挡层 344，如图 21 所示。

再参考图 22, 阻挡层 362 将床 340 与电极室 366 内部中的阳极 364 隔开。阻挡层 362 与阻挡层 344 类型相同, 但包括电荷相反的可交换离子。美国专利 6027643 的图 2 说明了使用与离子交换床 340 绝缘的阴极和阳极的电解操作的原理。差别在于床 340 用做 pH 调节器而不是如专利中的抑制器。

可使用能实现将弱酸盐转变成其共轭酸的本发明目的的其它电解或非电解 pH 调节器。

可使用所有上述系统产生如上述专利和申请所提出的其它酸(如硫酸、甲磺酸、乙酸等)或碱(如碱金属和碱土金属的碱)和它们的混合物以形成盐。另外, 可交换任何碱产生器的极性以交换产生顺序。同样, 可交换流过不同产生器组合中任意酸或碱产生器的顺序。本文引入所有上述专利和申请作为参考。除了用作离子色谱法中的洗脱液外, 按本申请所述产生的高纯度盐、酸和碱溶液还可用作液相色谱法和其它化学分析应用如滴定、流动注入分析等中的洗脱液。

为了进一步说明本发明, 提供下面的具体实施例。

实施例 1

该实施例说明使用图 2 所示类型的洗脱液产生器在阴离子离子色谱分离中产生 K_2CO_3 。

构建图 2 所示类型的 K_2CO_3 洗脱液产生器。使用 EGC-KOH 产生器处理盒(P/N 53986, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA)作为阴极室, 将 EGC-MSA 产生器处理盒(P/N 53987, Dionex Corporation)首先转变成碳酸盐形式并用做阳极室。使用聚丙烯制成的连接器(内径 1 英寸, 长度 3 英寸)连接阴极室和阳极室。该聚丙烯连接器用作 K_2CO_3 产生器的电解质室, 填充有约 50mL 3.0M 的 K_2CO_3 溶液。使用 Dionex EG40 洗脱液产生器模块供应 DC 电流到洗脱液产生器的阳极和阴极。按阴极室(KOH 产生室)到阳极室(H_2CO_3 产生室)的流动方向操作 K_2CO_3 产生器。图 2 图示了使用 K_2CO_3 洗脱液产生器的离子色谱系统。使用由 GP40 泵、进样阀和 AS9 HC 分离柱(4mm 内径×250 长)组成的 DX500 离子色谱系统(Dionex Corporation)。使用 Dionex ASRS 阴离子抑制器(P/N 53946)作为抑制器。使用 Dionex ED40 检测器中的内建电源为抑制器供应 300mA 的 DC 电流。使用配备有直通型电导池的

Dionex ED40 电导检测器作为检测器。Dionex PeakNet5.0 计算机工作站用于仪器控制、数据采集和处理。

通过使用 K_2CO_3 洗脱液产生器以 1.0mL/min 的速度产生 9.0mM 的 K_2CO_3 洗脱液(施加电流为 29mA), 用于在 4mm AS9-HC 柱上分离 5 种常见阴离子来评价 K_2CO_3 洗脱液产生器的运行。图 9 显示了使用来自瓶中通过常规方法制备的 9mM K_2CO_3 或使用 K_2CO_3 洗脱液产生器产生的 9mM K_2CO_3 得到的色谱图。使用 K_2CO_3 洗脱液产生器得到的色谱图类似于使用常规制备的 9mM K_2CO_3 得到的色谱图。在另一组试验中, 使图 2 所示系统连续运行以进行 5 种常见阴离子的分离 15 天。图 10 显示了在试验中进行的 850 次运行期间 5 种常见阴离子的保留时间的稳定性。5 种阴离子的保留时间的相对标准偏差%为从氯化物的 0.5%到硝酸盐的 2.2%。这些结果表明 K_2CO_3 洗脱液产生器能在长时间内可再现产生碳酸盐洗脱液。

在另一组试验中, 程式化 K_2CO_3 产生器以 1.0mL/min 的速度产生 0-30 mM K_2CO_3 的线形梯度, 并测量 K_2CO_3 洗脱液产生器的电导率。发现装置流动方向对产生的 K_2CO_3 的电导率曲线有影响。图 11 显示了使用装置以两种流动方向得到的线形 K_2CO_3 梯度(0-30 mM, 1.0mL/min)的导电率曲线。阴极室到阳极室的流动方向产生了较好的线形梯度曲线。

实施例 2

该实施例说明使用与实施例 1 相同的装置在阴离子离子色谱分离中产生 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$ 洗脱液。

使用与如实施例 1 所述的 K_2CO_3 产生器处理盒所用相同的部件构建 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$ 产生器处理盒。 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$ 洗脱液产生器的电解质室填充有约 50mL 的 1.8M K_2CO_3 /1.7M KHCO_3 溶液。流动方向为从阴极室到阳极室。使用 Dionex EG40 洗脱液产生器模块供应 DC 电流到洗脱液产生器的阳极和阴极。

通过使用 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$ 洗脱液产生器以 2.0mL/min 速度产生 1.8 mM K_2CO_3 /1.7 mM KHCO_3 洗脱液, 用于分离 5 种常见阴离子来评价 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$ 洗脱液产生器的性能。在试验中使用与实施例 1 所用系统相同的离子色谱系统, 除了使用 4mm AS4A SC 柱(4mm 内径×250 长)作为分离柱外。为以 2.0mL/min 的速度产生 1.8 mM K_2CO_3 /1.7 mM KHCO_3 洗脱液, 对 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$ 洗脱液产生器处理盒施加 8.4mA 的 DC 电流。假定碳酸盐和碳酸氢

盐以类似于电解质溶液中的比例迁移通过阳极室中的膜。图 12 显示了使用该装置得到的代表性的色谱图。

实施例 3

该实施例说明使用图 5 所示类型的洗脱液产生器在阴离子离子色谱分离中产生 K_2CO_3 洗脱液。

构建图 5 所示类型的碳酸钾洗脱液产生器。使用 EGC-KOH 处理盒(P/N 53986, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA)作为 KOH 产生器。使用与 EGC-MSA 产生器处理盒(P/N 53987, Dionex Corporation)中所用部件相同的部件构建 EGC- H_2CO_3 处理盒,除了离子交换连接器为碳酸盐形式外。

EGC- H_2CO_3 处理盒的电解质储器填充有 3.0M K_2CO_3 溶液。使用 Dionex EG40 洗脱液产生器模块供应并控制到 EGC- H_2CO_3 处理盒的阳极和阴极的 DC 电流(33mA)。使用 Dionex SC20 DC 电源模块(P/N 057755)供应并控制到 EGC-KOH 处理盒的阳极和阴极的 DC 电流(29 mA)。离子色谱系统的其它部件与实施例 1 中描述的那些相同。通过使用洗脱液产生器以 1.0mL/min 速度产生 9mM K_2CO_3 洗脱液来评价洗脱液产生器的运行。图 13 显示了使用产生的 K_2CO_3 洗脱液在 4mm AS9-HC 柱(P/N 051786, Dionex Corporation)上分离 7 种常见阴离子。

实施例 4

该实施例说明使用图 5 所示类型的洗脱液产生器在阴离子离子色谱分离中产生 $K_2CO_3/KHCO_3$ 洗脱液。

构建图 5 所示类型的碳酸钾洗脱液产生器。使用 EGC-KOH 处理盒(P/N 53986, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA)作为 KOH 产生器。使用与 EGC-MSA 产生器处理盒(P/N 53987, Dionex Corporation)中所用部件相同的部件构建 EGC- H_2CO_3 处理盒,除了离子交换连接器为碳酸盐形式外。

EGC- H_2CO_3 处理盒的电解质储器填充有 3.0M K_2CO_3 溶液。使用 Dionex EG40 洗脱液产生器模块供应并控制到 EGC- H_2CO_3 处理盒的阳极和阴极的 DC 电流(17.4mA)。使用 Dionex SC20 DC 电源模块(P/N 057755, Dionex Corporation)供应并控制到 EGC-KOH 处理盒的阳极和阴极的 DC 电流(15.4 mA)。离子色谱系统的其它部件与实施例 1 中描述的那些相同。通过使用洗脱液产生器以 1.2mL/min 速度产生 3.5mM K_2CO_3 和 1.0 mM $KHCO_3$ 的洗脱液来评价洗脱液产生器的运行。图 14 显示了使用产生的 $K_2CO_3/KHCO_3$ 洗

脱液在 4mm AS14 柱(P/N 046124, Dionex Corporation)上分离 7 种常见阴离子。

实施例 5

在该实施例中,在包括图 2 所示产生器下游部件的典型离子色谱系统 5 中使用图 16 的洗脱液产生器。具体地说,使用通过图 17 的装置产生的 9 mM 碳酸钾在 Dionex AS9 HC 柱上分离 7 种离子。施加 29mA 的 DC 电流到碳酸盐产生器上以 1.0mL/min 速度产生 9 mM K_2CO_3 。结果示于图 19。

实施例 6

在该实施例中,使用图 21 的装置。管线 20 中的 K_2CO_3 溶液浓度为 9mM, 10 流速为 1.0mL/min。施加 3.22mA 的 DC 电流到 pH 调节装置 341 上。在 1.0mL/min 速度下置换 2mN K^+ 的 K^+ 离子当量。管线 354 中得到的溶液在相同的流速下包含 8.0 mM K_2CO_3 和 1.0 mM $KHCO_3$ 。

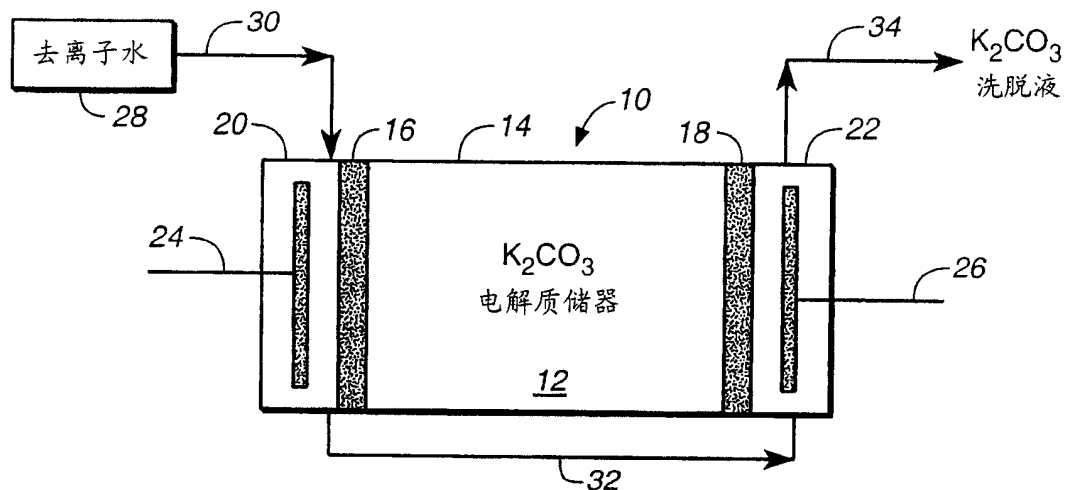


图 1

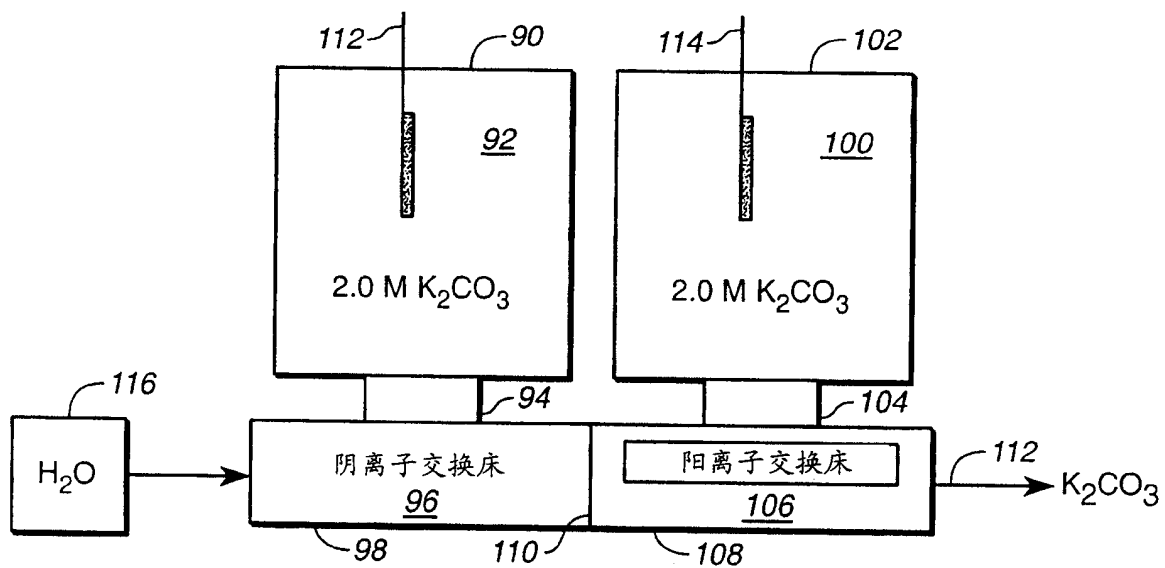


图 3

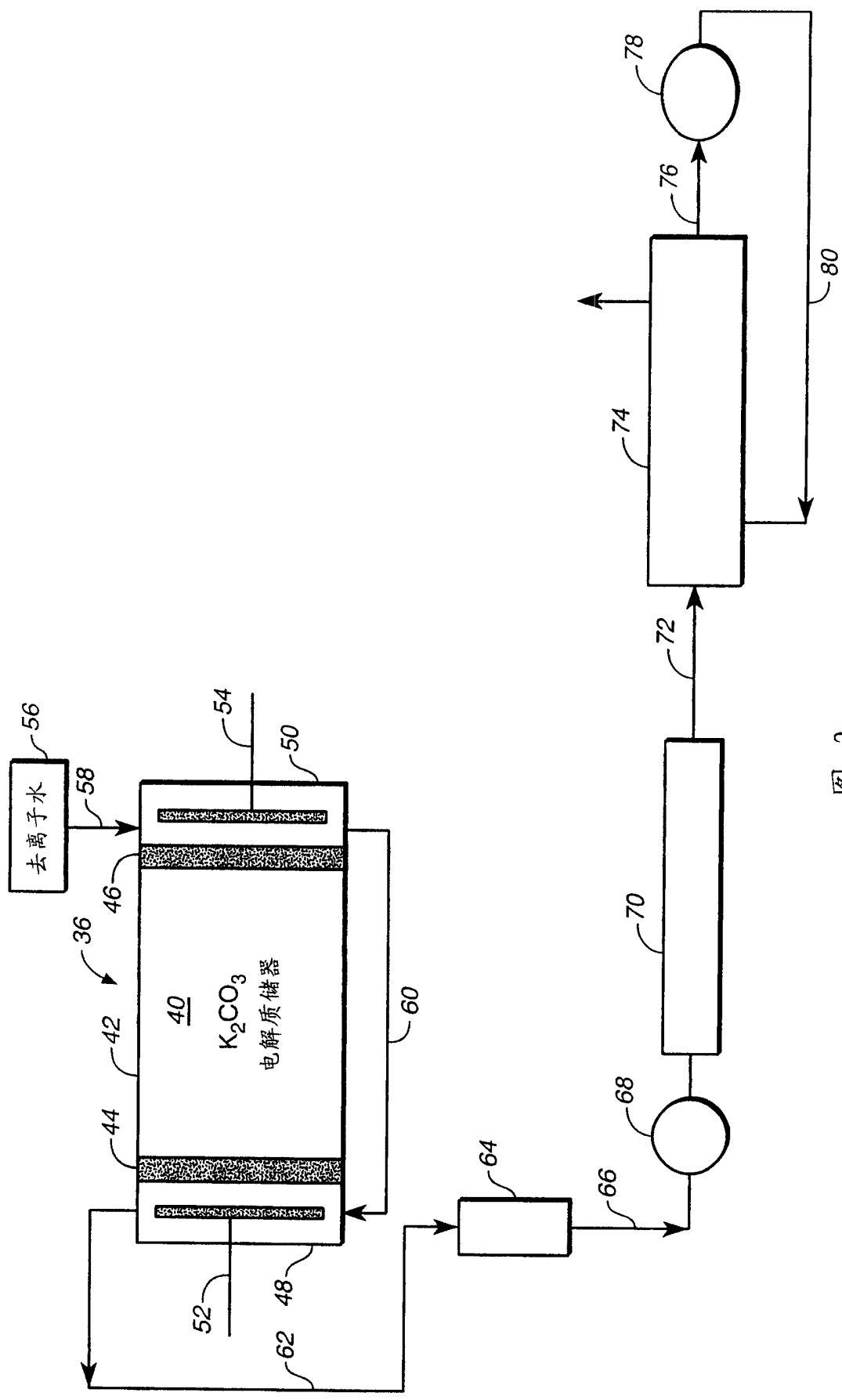


图 2

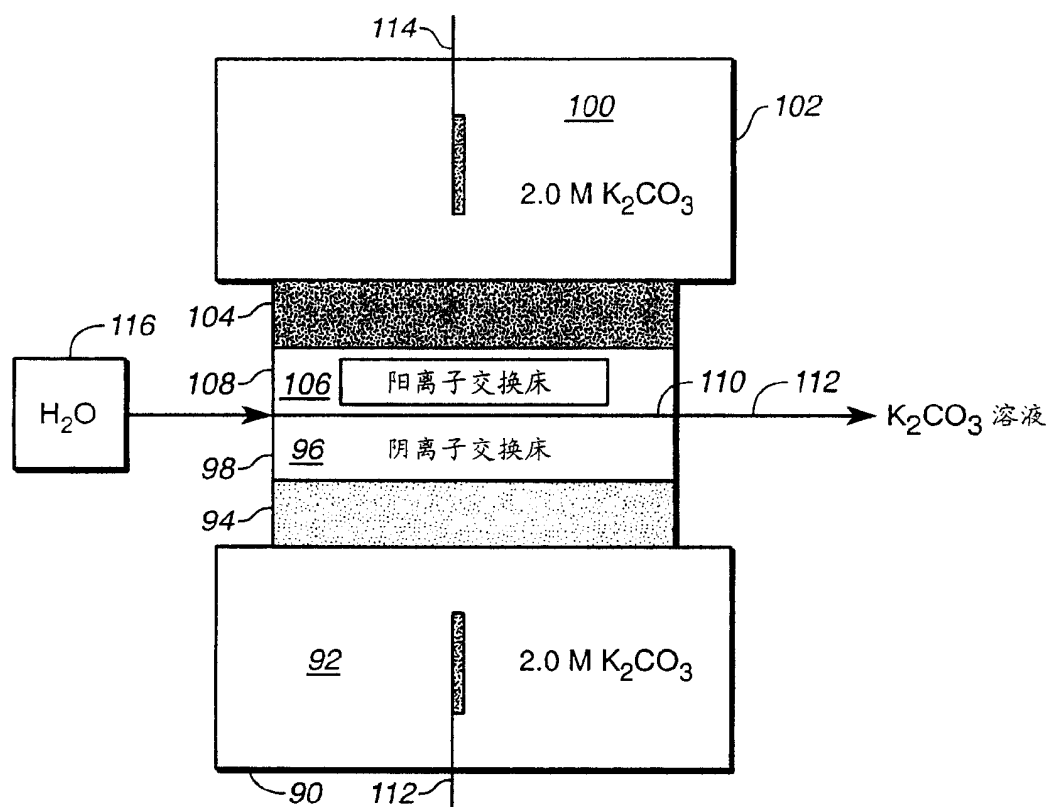


图 4

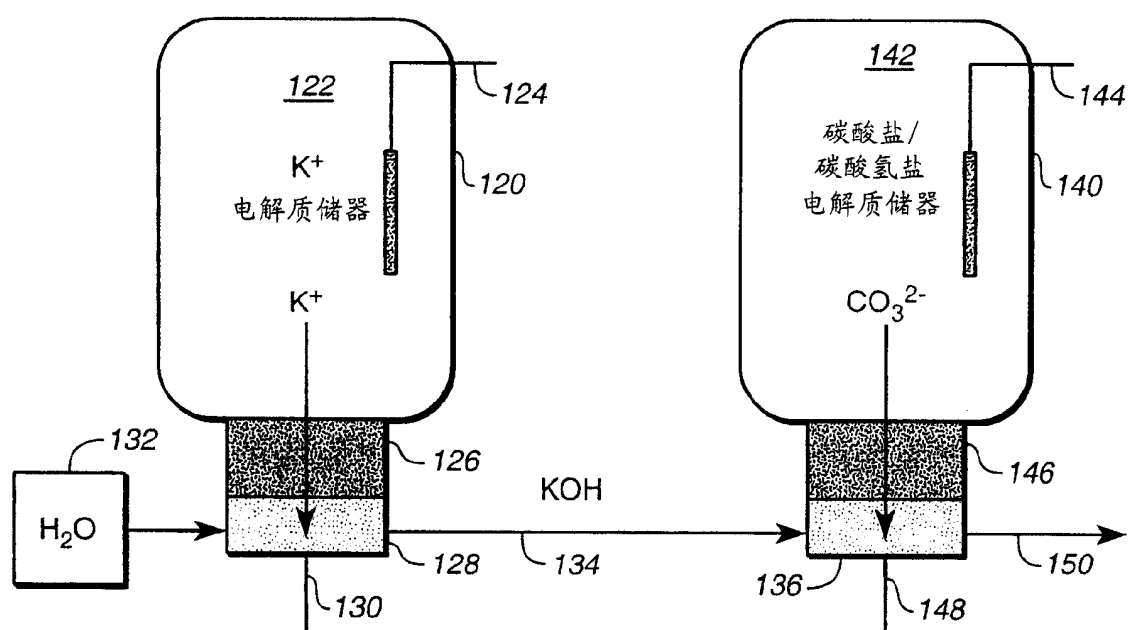


图 5

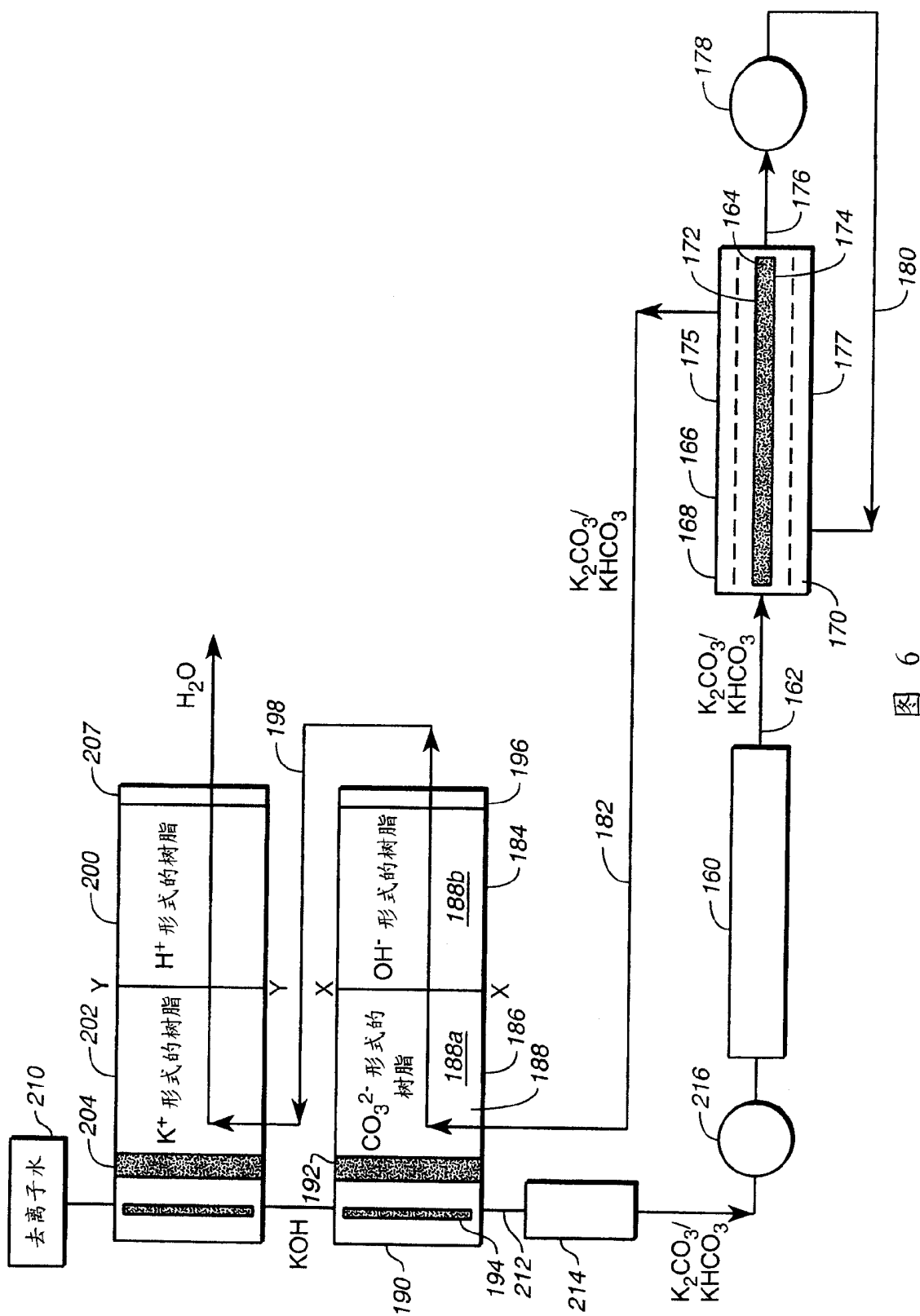


图 6

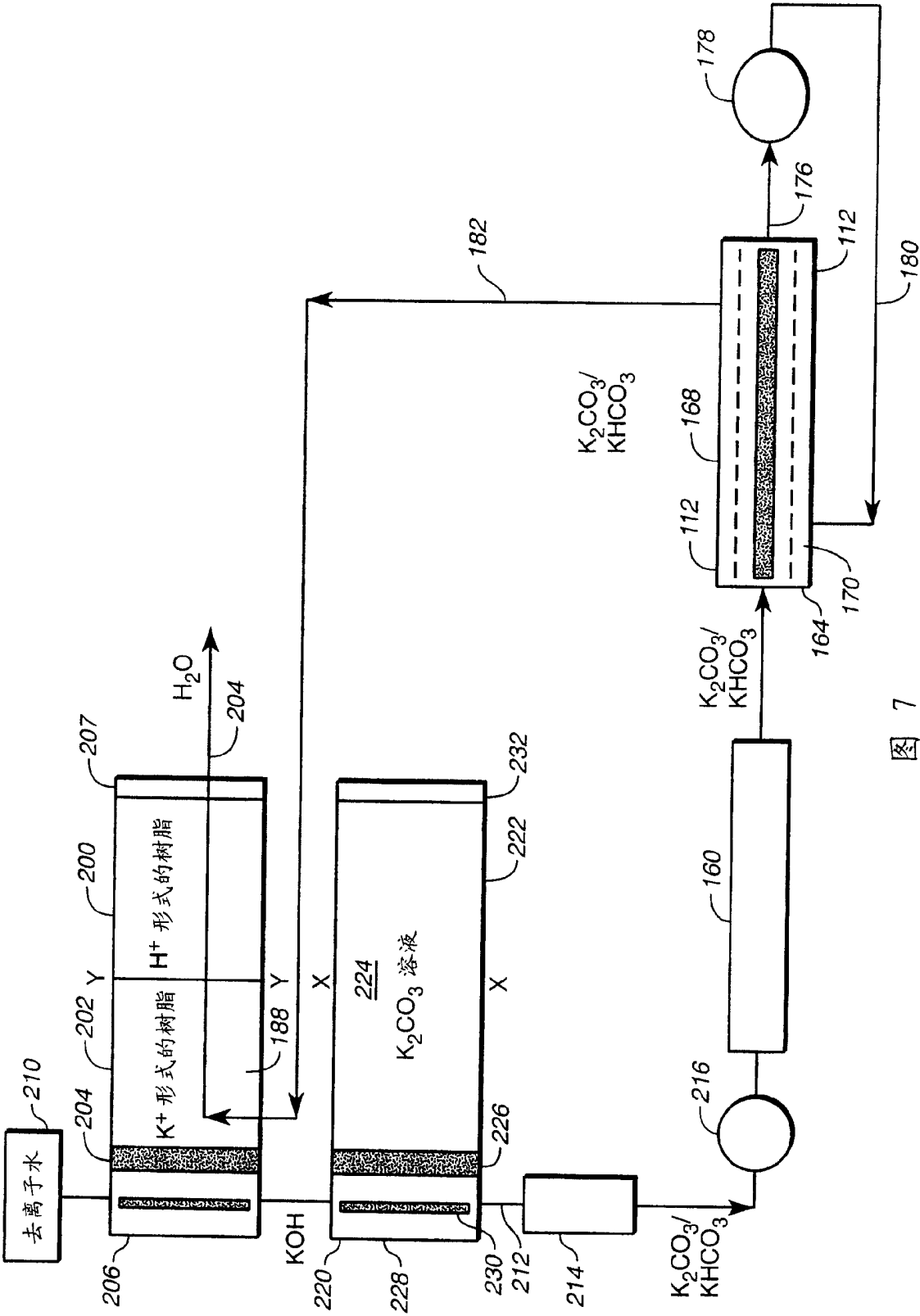


图 7

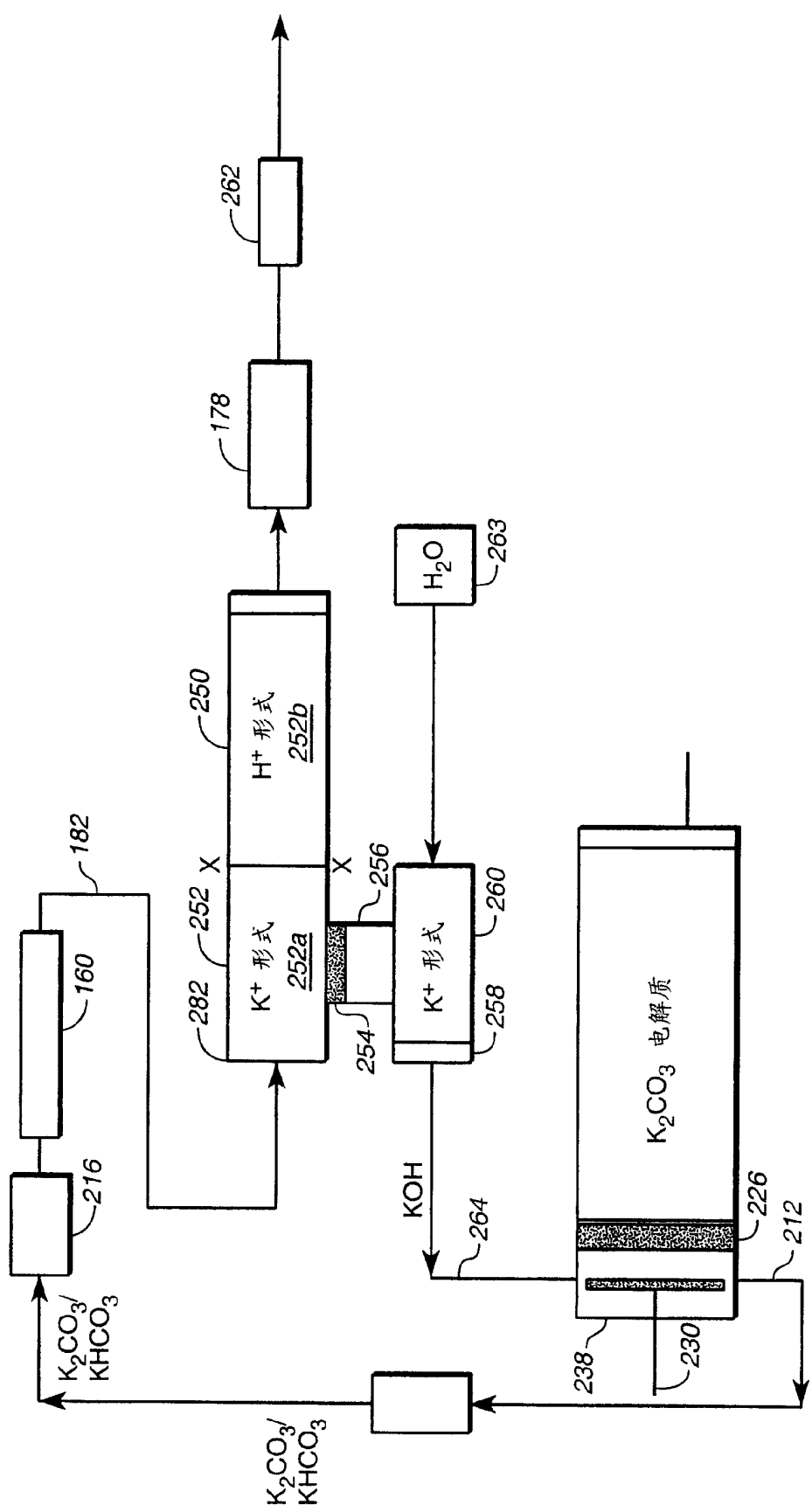


图 8

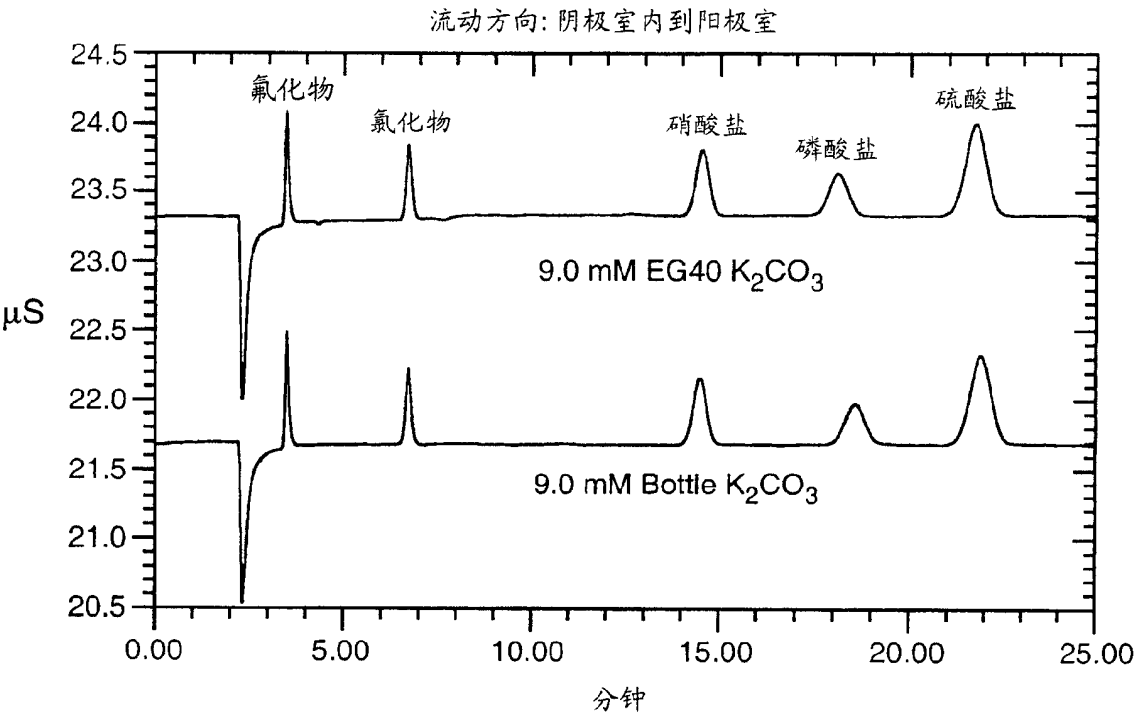


图 9

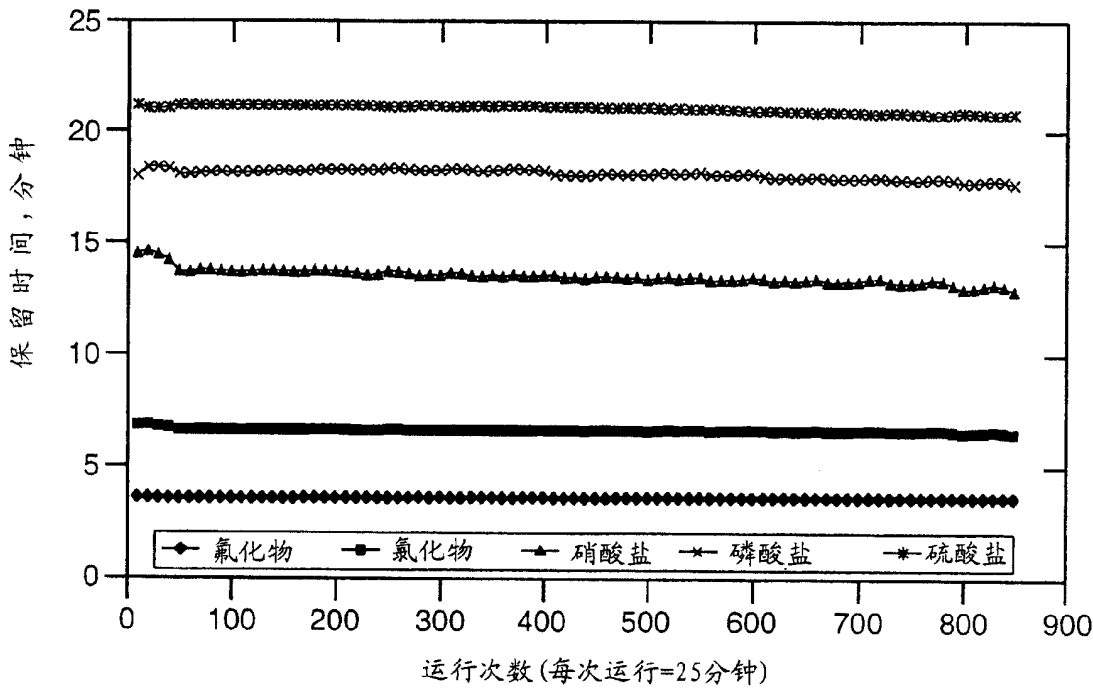


图 10

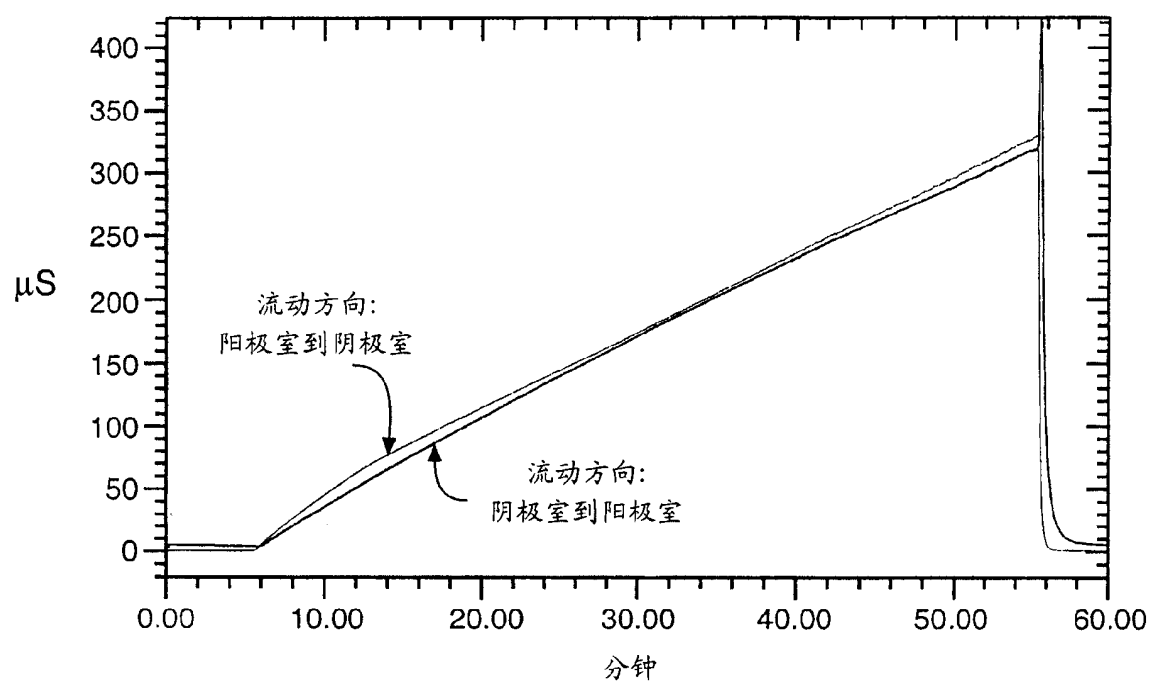


图 11

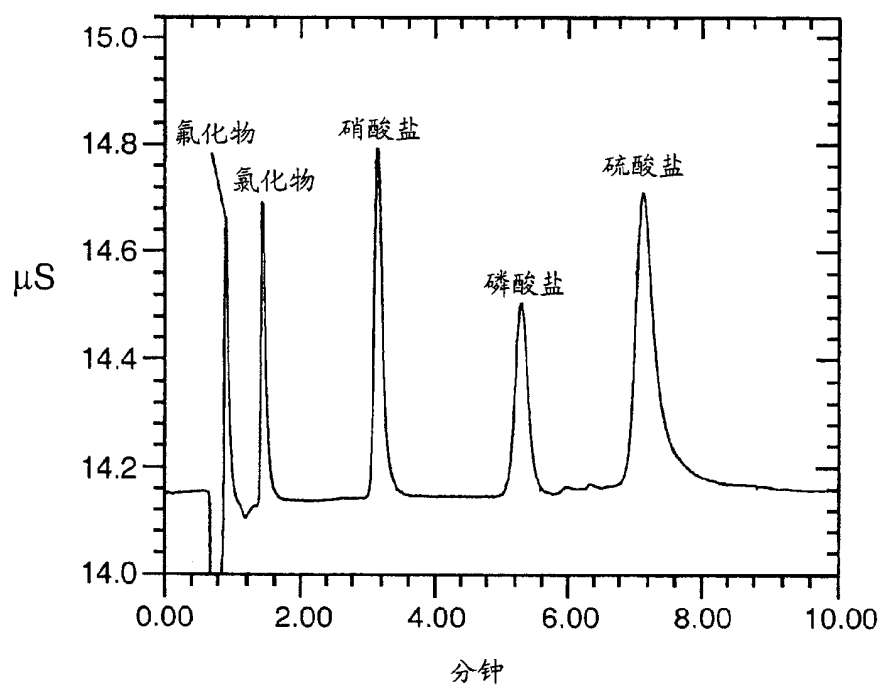


图 12

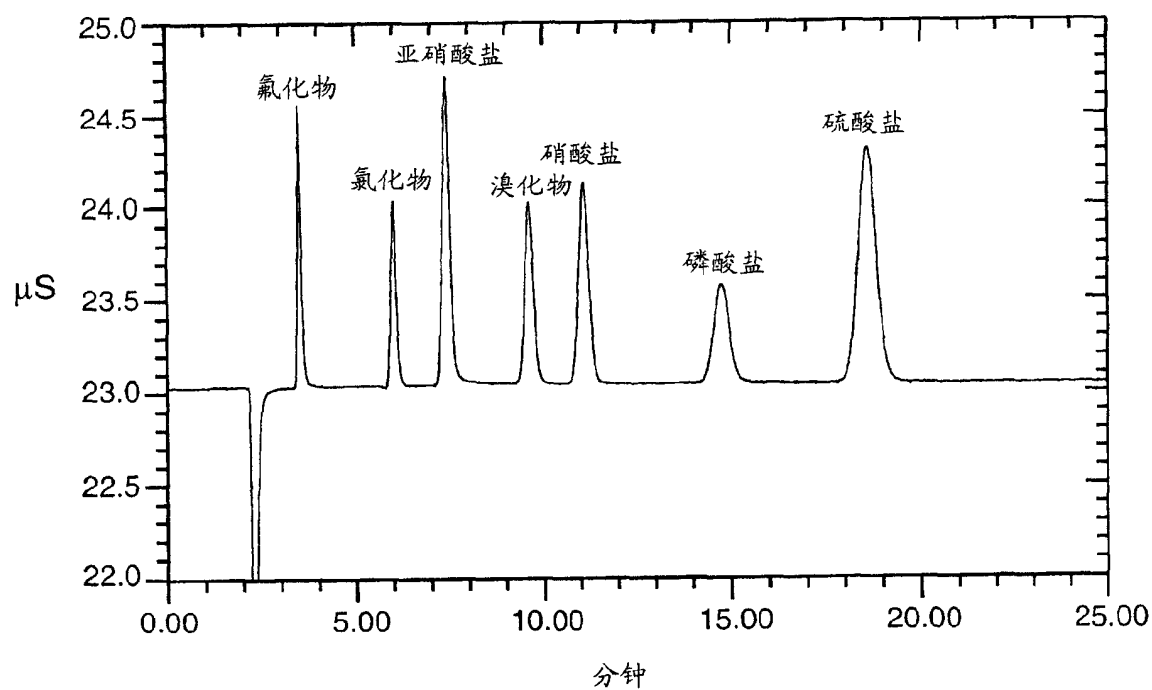


图 13

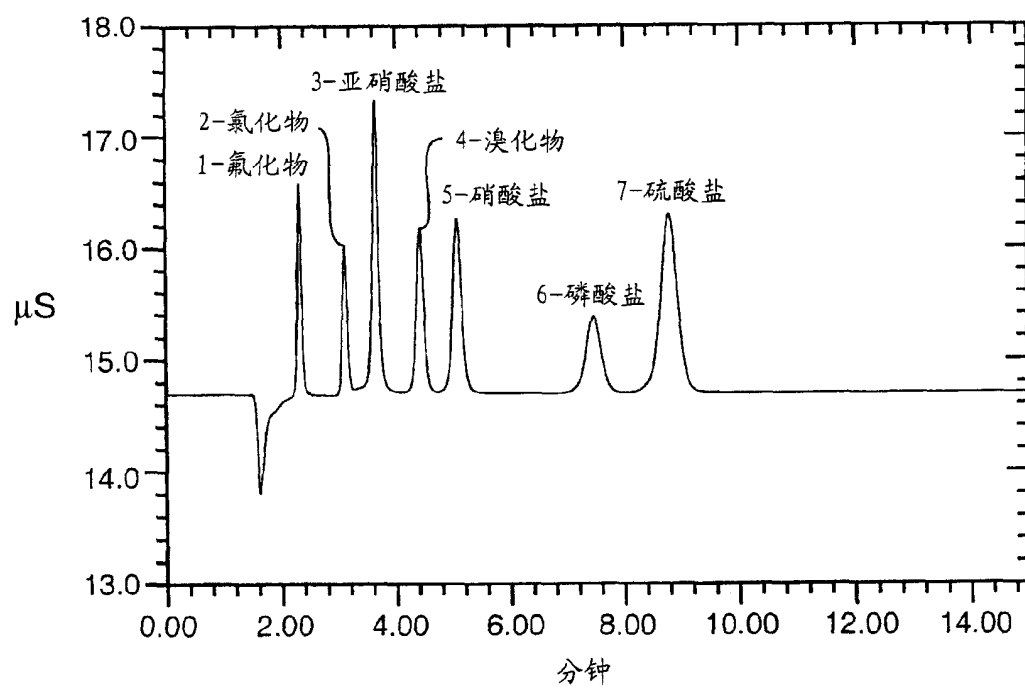


图 14

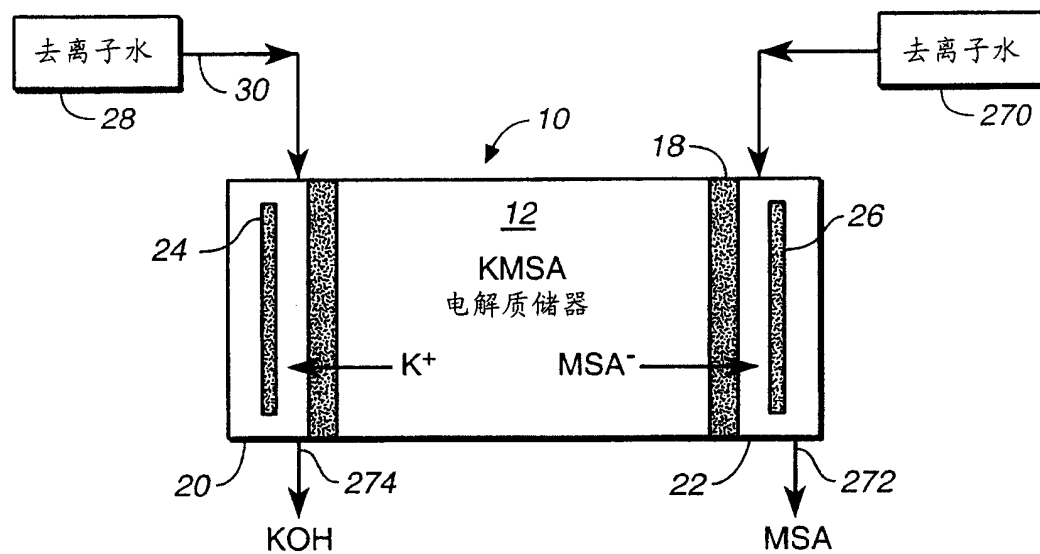


图 15

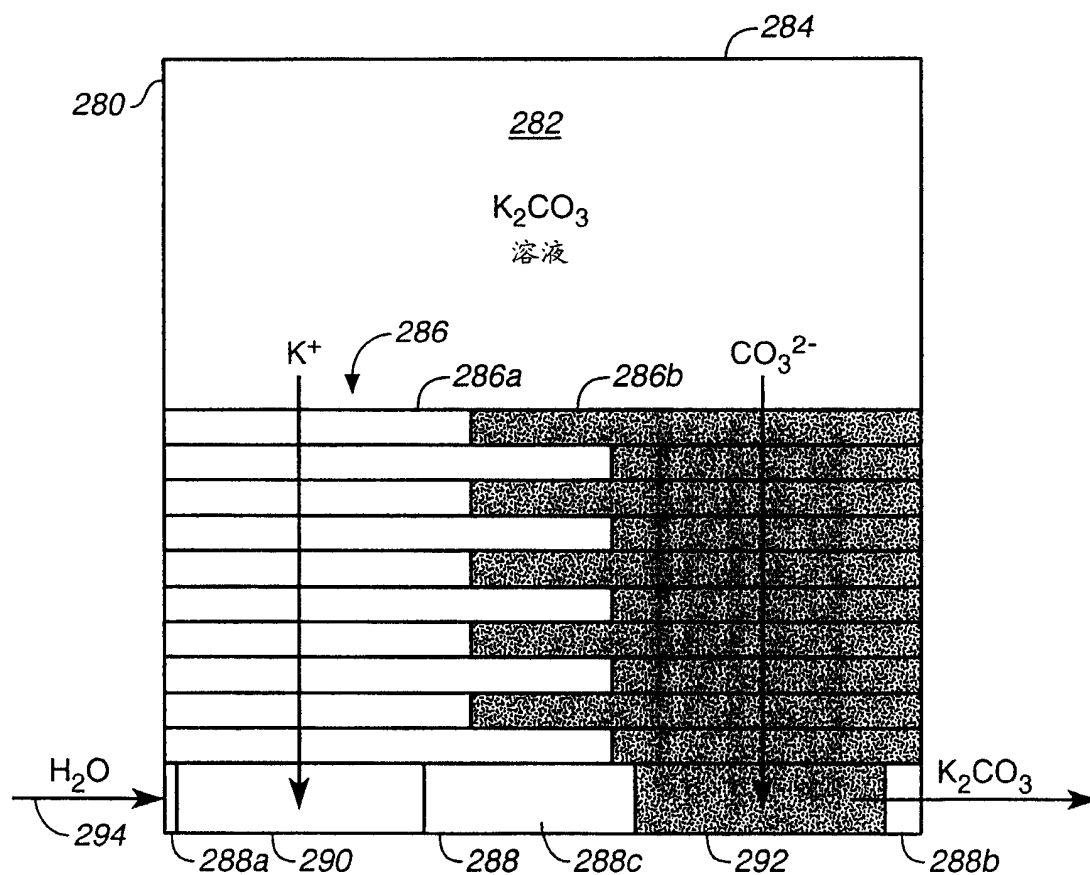


图 16

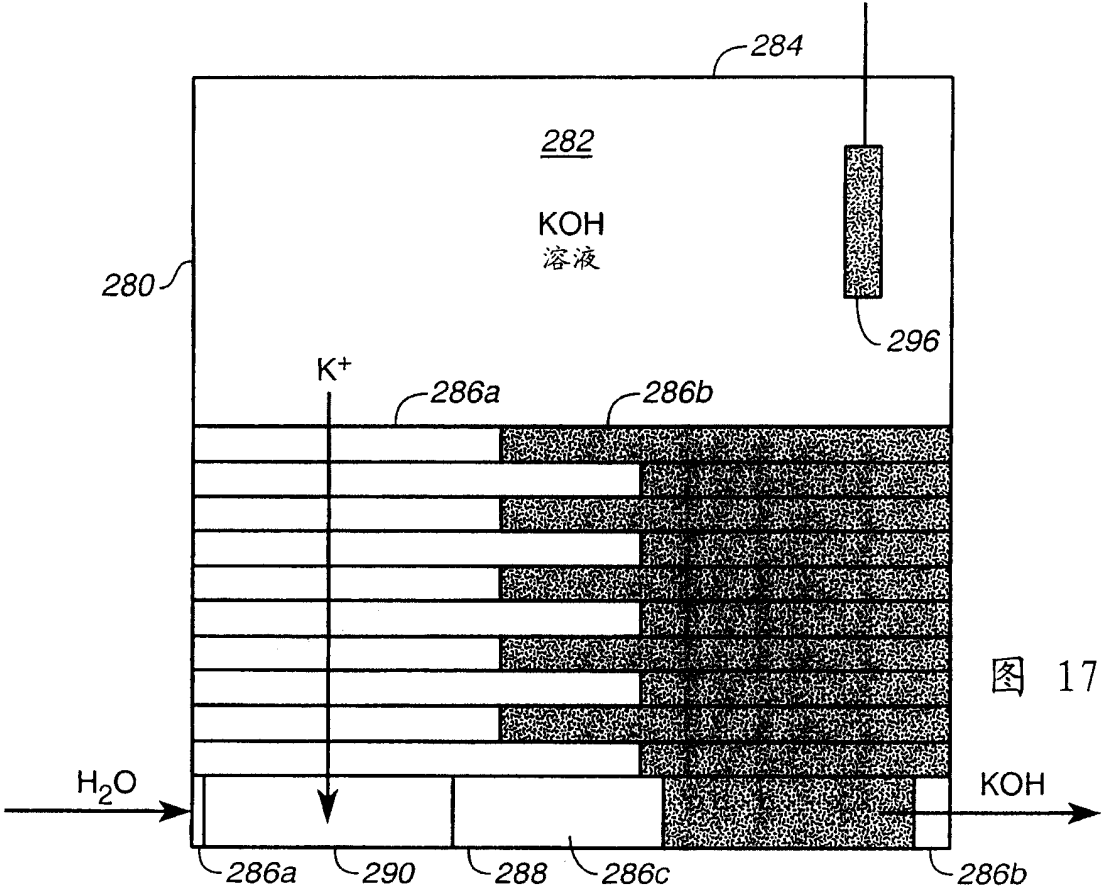


图 17

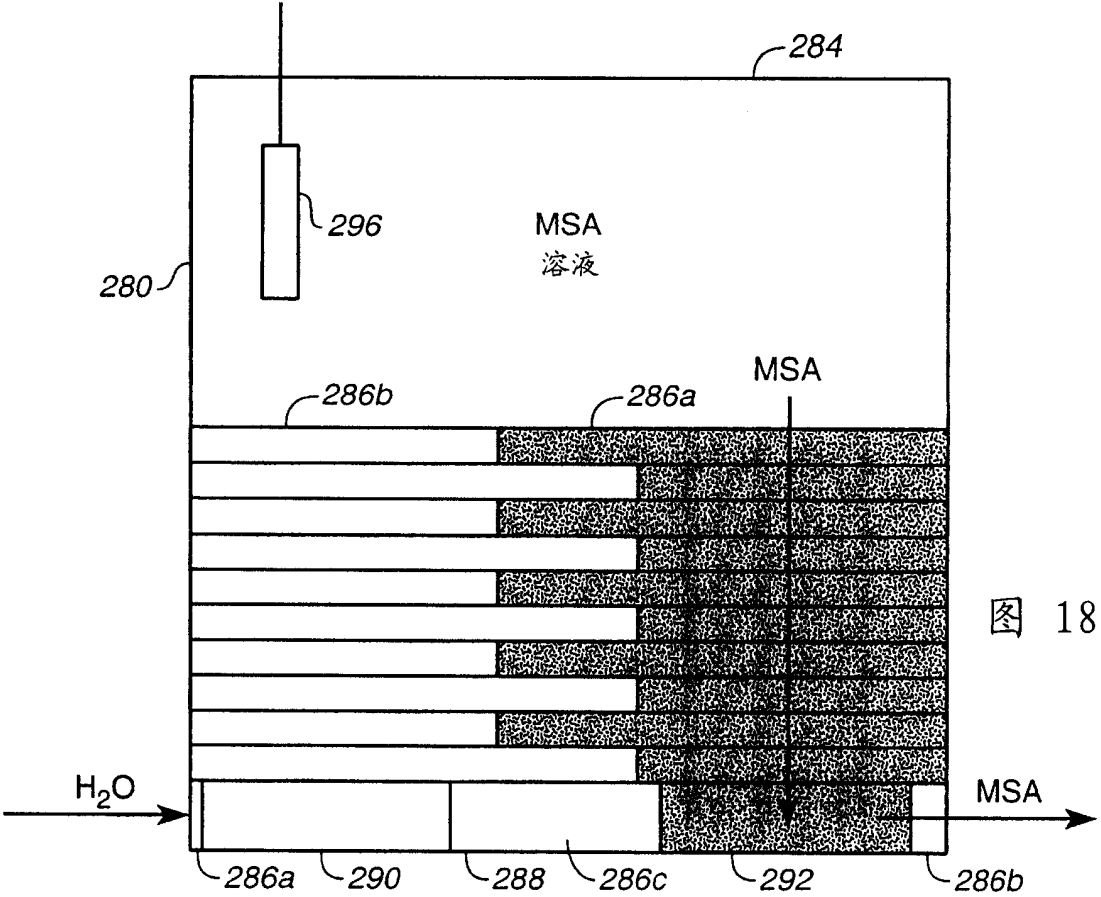


图 18

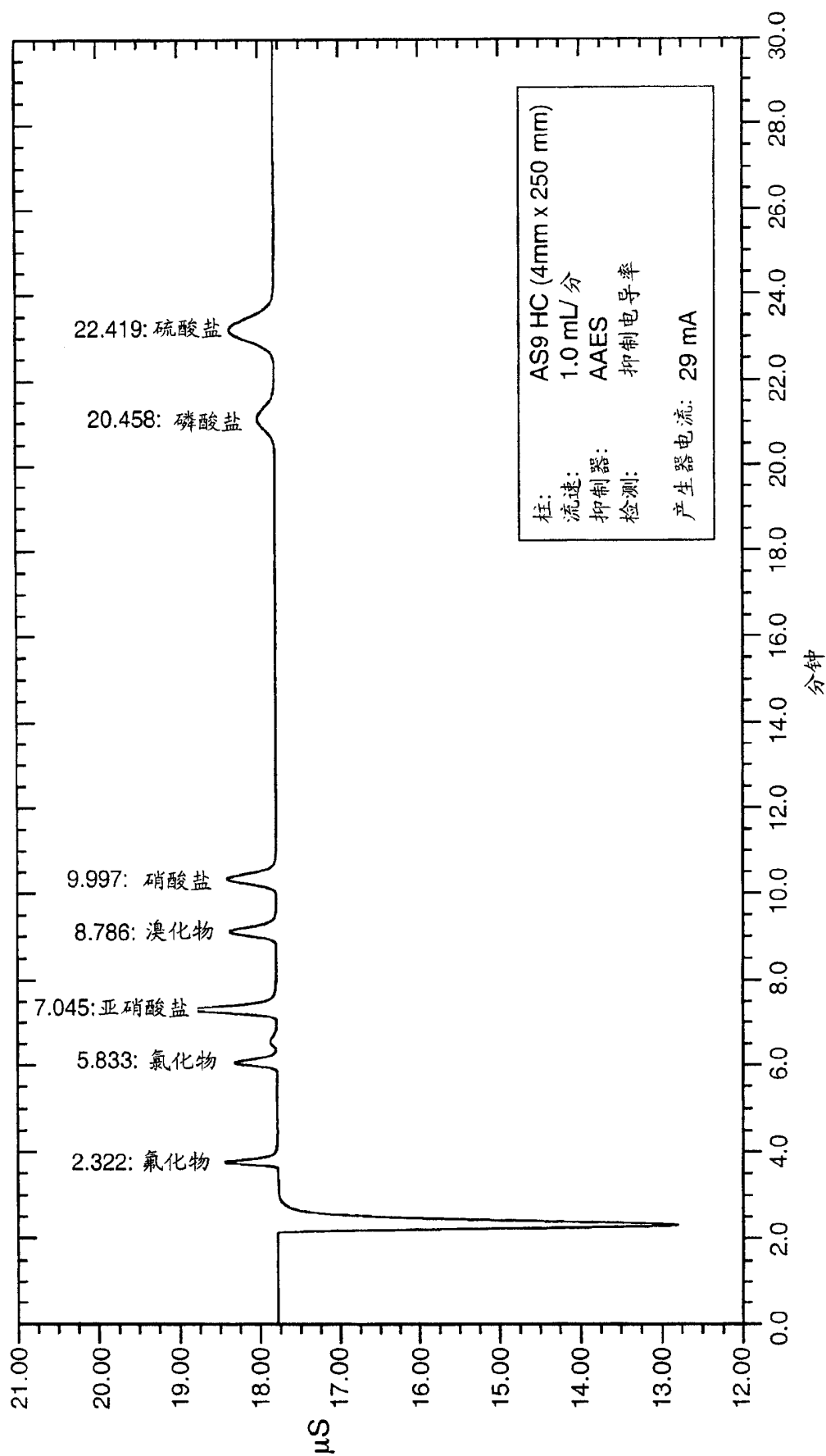


图 19

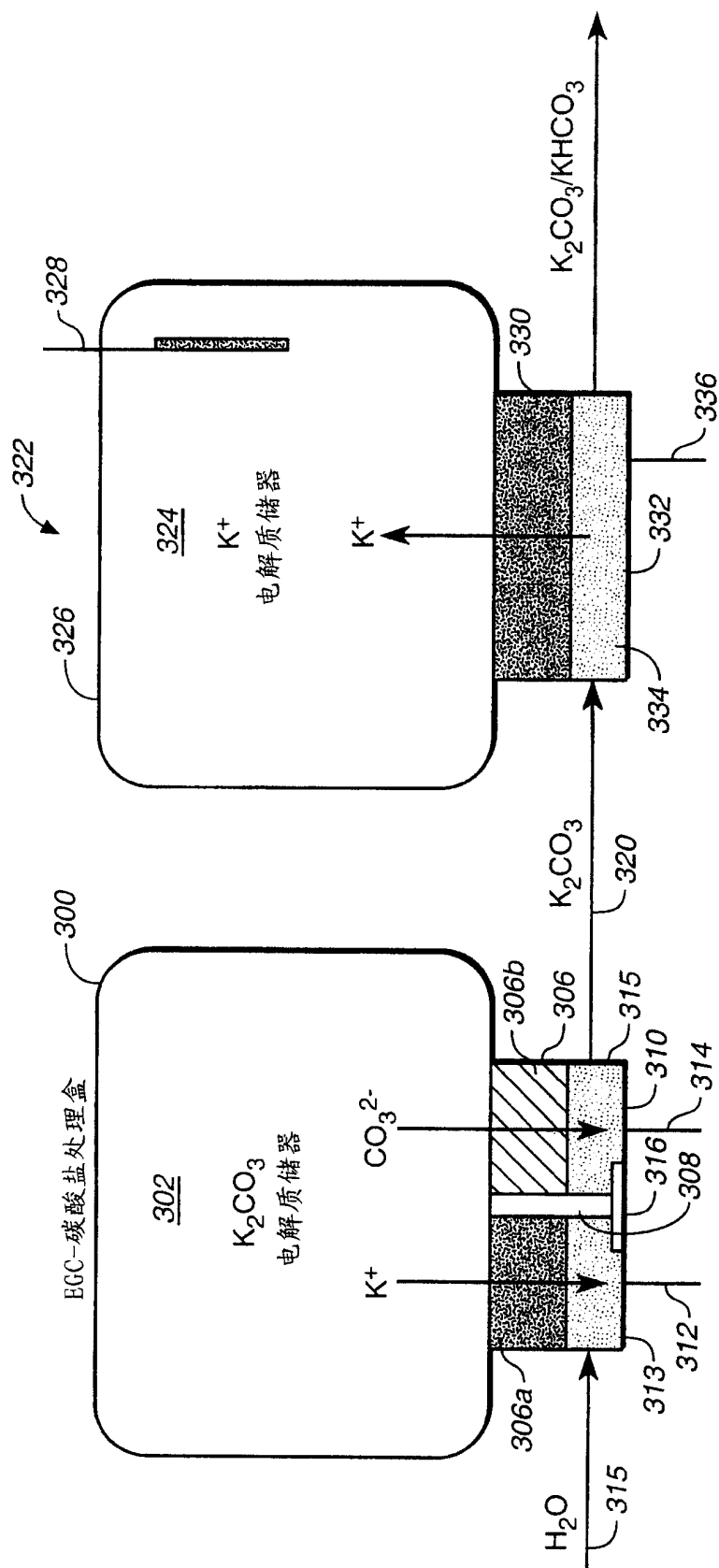


图 20

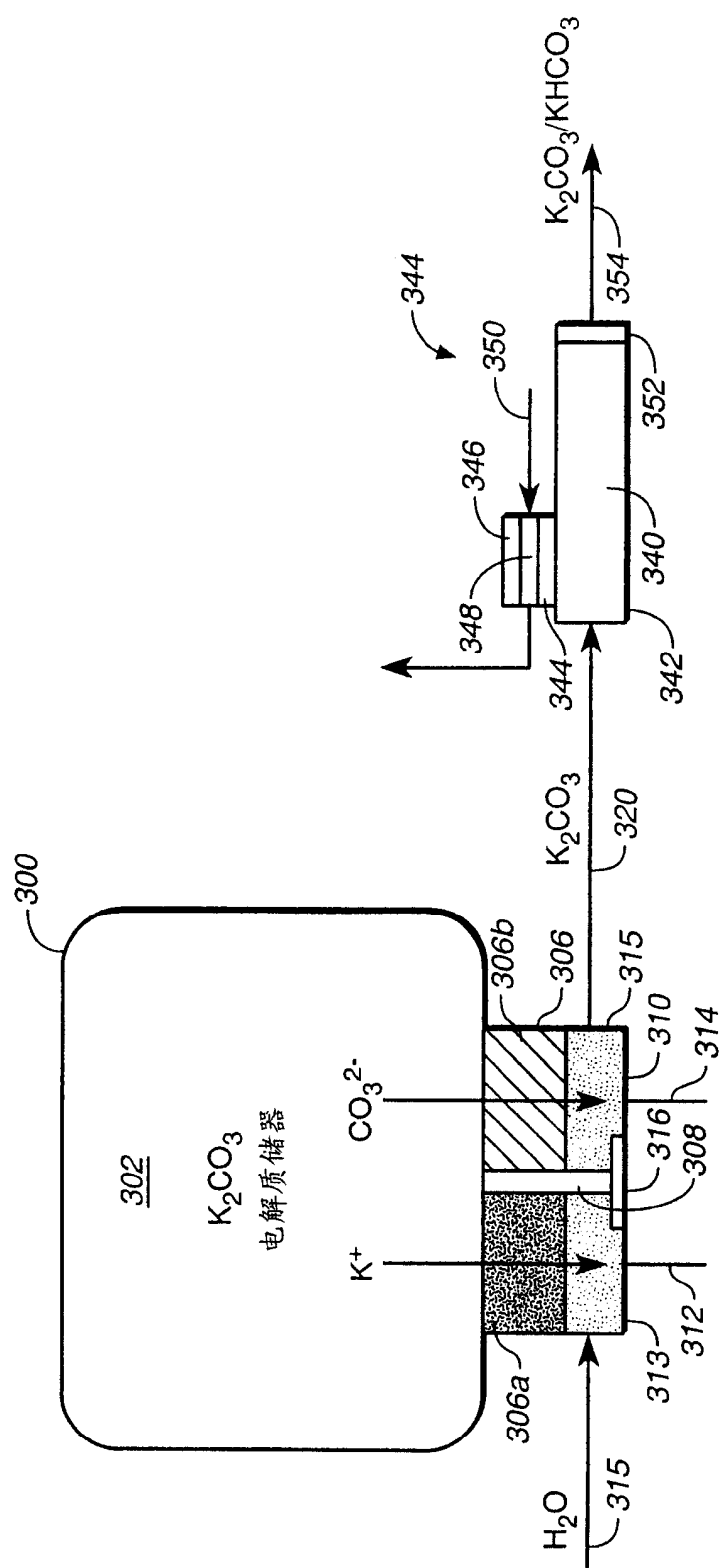


图 21

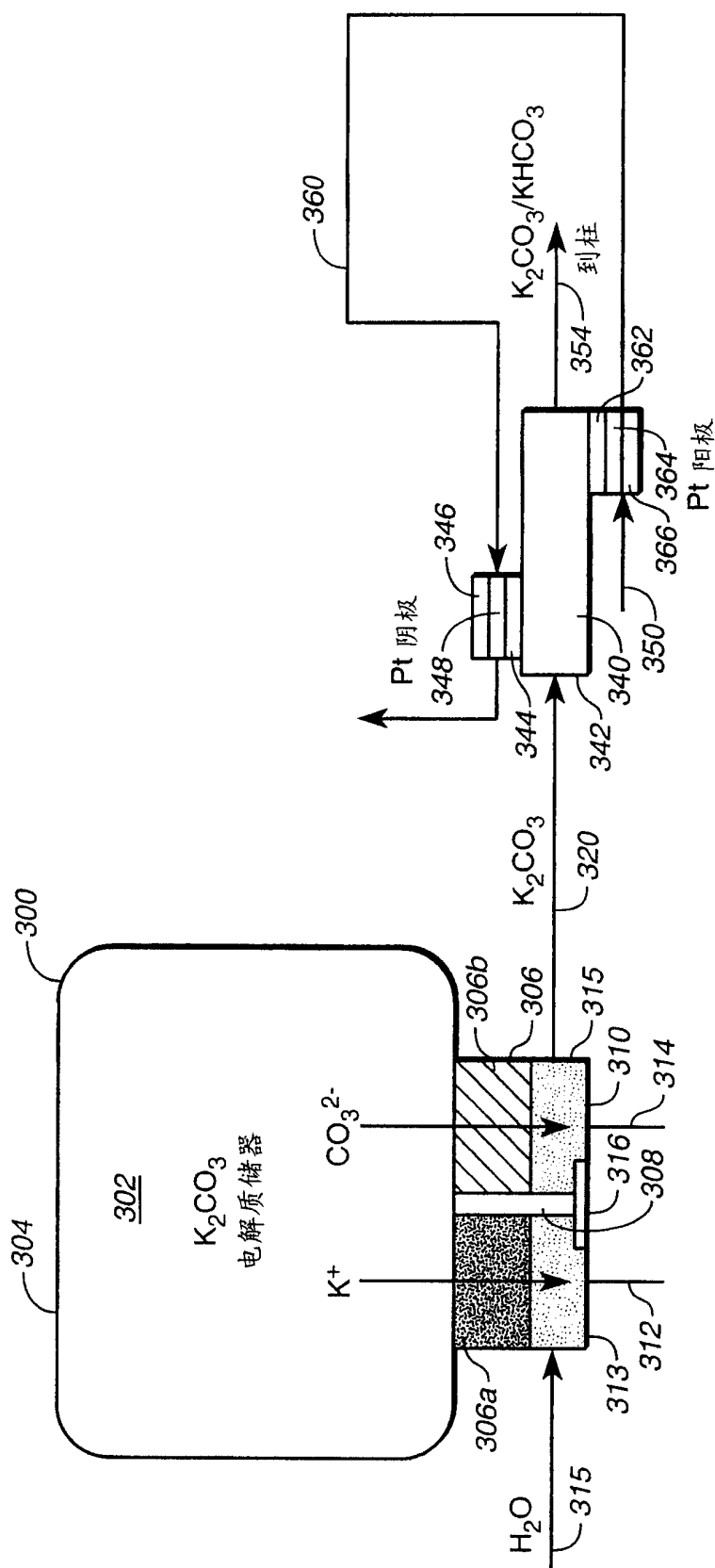


图 22