(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
B01D 15/08
G01N 30/02

(45) 공고일자 2002년02월06일
(11) 등록번호 10-0322162
(24) 등록일자 2002년01월14일

(21) 출원번호 10-1999-7008989
(22) 출원일자 1999년10월01일
번역문 제출일자 1999년10월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US1999/01757
(86) 국제출원출원일자 1999년01월28일

(65) 공개번호 특2001-0005912
(43) 공개일자 2001년01월15일

(87) 국제공개번호 WO 1999/38595
(87) 국제공개일자 1999년08월05일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 감비아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 짐바브웨, 유고슬라비아, 캐나다, 스위스, 헝가리, 그레나다, 크로아티아,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 09/017,050 1998년02월02일 미국(US)

(73) 특허권자
다이오넥스 코포레이션
네보사 아브달로빅
미국 94086 캘리포니아 써니베일 타이탄 웨이 1228

(72) 발명자
리우,얀
미국95051캘리포니아산타클라라루즈벨트코트2349
스몰,하미쉬
미국49654미시건리랜드옥스퍼드드라이브4176
아브달로빅,네보사
미국95129캘리포니아샌어제이그레이우드드라이브1470

(74) 대리인
남상선

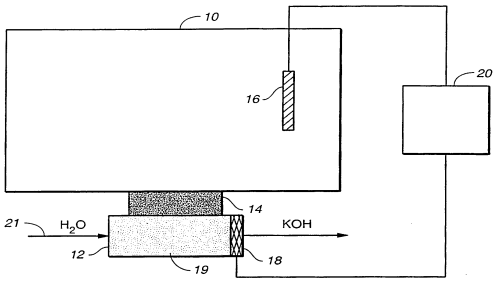
심사관 : 변상현

(54) 대용량의 산 또는 염기 발생기 및 이것의 사용 방법

요약

본 발명은 예를 들어, 이온의 크로마토그래피 분석을 위한 산 또는 염기를 발생시키는 방법 및 장치에 관한 것이다. 염기의 발생에 있어서, 염, 양이온 히드록사이드 또는 양이온 교환 수지와 같은 양이온 공급원이 선택투과적인 장벽(14)에 의해 염기 발생 챔버(12)로부터 분리된 양이온 저장기(10)에 제공된다. 수성 스트림(21)은 양이온 교환 물질(19)을 함유하는 염기 발생 챔버(12)를 통해 흐른다. 전위가 양이온 공급원 저장기(10)내의 양극(10)과 염기 발생 챔버(12)내의 음극(18) 사이에 인가되어, 전해적으로 히드록사이드 이온을 발생시키고, 저장기(10)내의 양이온을 장벽(14)을 통해 음극(18)쪽으로 전기이동시켜 이동된 양이온과 결합시켜서 양이온 히드록사이드를 형성하며, 이는 염기 발생 챔버로부터 흐른다.

대표도



명세서

배경기술

본 발명은 특히 크로마토그래피 용리제로서 사용하기 위한 고순도의 산 또는 염기를 발생시키는 대용량 장치 및 이 장치를 사용하는 방법에 관한 것이다.

액체 크로마토그래피에서, 분리될 수 있는 많은 성분을 함유하는 샘플은 크로마토그래피 분리기, 전형적으로 이온 교환 수지층을 통해 유도된다. 성분들은 용리액에서 층으로부터 용리제상에서 분리된다. 액체 크로마토그래피의 효과적인 한 형태는 이온 크로마토그래피이다. 이러한 공지된 방법에서, 샘플 용액에서 검출되는 이온은 산 또는 염기를 함유하는 용리제를 사용하여 분리기를 통해 억제기로 유도된 후, 전형적으로 전기 전도도 검출기에 의해 검출된다. 억제기에서, 전해질의 전기 전도성은 억압되지만, 분리된 이온의 전도성은 억압되지 않아, 전도도 검출기에 의해 검출될 수 있다. 이러한 방법은 미국 특허 제 3,897,213호, 제 3,920,397호, 제 3,925,019호 및 제 3,956,559호에 기재되어 있다.

일반적으로, 액체 크로마토그래피 및 특히, 이온 크로마토그래피에서 용리제로서 사용되는 고순도의 산 또는 염기의 손쉬운 공급원이 요구된다. 미국 특허 제 5,045,204호에 설명된 한 방법에서, 불순한 산 또는 염기는 생성물 채널로부터 공급원 채널을 분리하는 선택투과 이온 교환 막을 따라 공급원 채널을 통해 흐르는 동안, 용리제 발생기에서 정제된다. 막은 양이온 또는 음이온을 선택적으로 투과시킬 수 있다. 전위는 공급원 채널과 생성물 채널사이로 인가되어, 산 또는

염기의 음이온 또는 양이온이 공급원 채널로부터 생성물 채널로 이동하여, 여기에서 전해적으로 발생된 히드록사이드 이온 또는 히드로늄 이온과 함께 각각 염기 또는 산을 발생시킨다. 이러한 시스템은 개시 공급원으로서의 산 또는 염기의 수성 스트림 또는 저장기가 요구된다.

특히, 산 또는 염기 개시 수성 스트림의 독립적인 저장기가 필요없이, 이온 교환층으로부터 단독으로 선택된 농도에서 발생될 수 있는 산 또는 염기의 순수한 공급원이 필요하다. 추가로, 연속적으로 재발생될 수 있는 이러한 시스템이 요구된다. 이러한 요건은 적정, 주입량 검정 등과 같은 산 또는 염기를 이용하는 다른 검정 적용분야 뿐만 아니라 크로마토그래피, 및 특히 이온 크로마토그래피에 존재한다.

발명의 요약

1997년 1월 15일에 출원된 공동계류중인 제 08/783,317호에는, 물 단독으로 또는 첨가제(예를 들어, 산 또는 염기, 또는 샘플과 반응하는 첨가제)와 혼합된 스트림과 같은 수성 스트림에서 산 또는 염기를 발생시키기 위한 방법 및 장치가 설명되어 있다. 상기 시스템은 크로마토그래피 및 특히, 이온 크로마토그래피용 용리제로서 사용하기 위한 고순도의 산 또는 염기의 우수한 공급원을 제공한다. 본 시스템은 공동계류중인 출원에 설명된 시스템을 개선시킨 것이다. 우선, 예를 들어, 음이온 크로마토그래피 검정을 위한 염기가 발생되는 본 시스템에 있어서, 방법은 하기 (a) 내지 (d)의 단계를 포함한다:

(a) 양이온 공급원 저장기에 양이온 공급원을 제공하는 단계,

(b) 양이온 수송 브릿지를 제공하면서, 사실상 액체 흐름을 방해하는 장벽에의해 양이온 공급원 저장기로부터 분리된 염기 발생 챔버를 통해 수성액 스트림을 흐르게 하는 단계,

(c) 상기 양이온 공급원 저장기와 전기적으로 연통하는 양극과 염기 발생 챔버와 전기적으로 연통하는 음극 사이에 전위를 인가하여, 염기 발생 챔버에서 히드록사이드 이온을 전해적으로 발생시키고, 양이온 공급원 저장기의 양이온을 상기 제 1 막으로 전기이동시키고, 장벽을 가로질러 음극쪽으로 이동된 양이온을 히드록사이드 이온과 결합시켜 양이온 히드록사이드를 형성시키는 단계, 및

(d) 제 1 염기 발생 챔버로부터의 유출물로서 수성 액체 스트림중의 양이온 히드록사이드를 회수하는 단계를 포함한다.

적합한 양이온 공급원은 염 용액 또는 양이온 히드록사이드 용액을 포함하며, 이는 원거리 저장기로부터 펌핑되어 양이온 공급원 저장기로 공급될 수 있다. 이 용액은 원거리 저장기로 재순환될 수 있다. 또한, 양이온 공급원은 단독으로 또는 염 용액과 혼합되어 양이온 교환층, 예를 들어, 고정층의 수지 입자 또는 수성액중의 현탁된 수지 입자를 포함할 수 있다.

본 방법은 또한, 예를 들어, 이온 공급원, 장벽, 전위 및 시스템의 하전된 다른 성분의 전하를 역전시키므로써 양이온의 크로마토그래프 검정용 용리제로서 사용하기 위한 산을 발생시키는데 사용될 수 있다.

본 발명의 또 다른 구체예는

(a) 음이온 또는 양이온의 이온 공급원 저장기,

(b) 유입구 및 배출구가 구비된 산 또는 염기 발생 챔버,

(c) 하나의 전하, 즉 양전하 또는 음전하의 이온에 대한 이온 수송 브릿지를 제공하면서, 액체 흐름을 사실상 방해하는, 이온 공급원 저장기와 산 또는 염기 발생 챔버 사이에 위치한 제 1 장벽,

(d) 이온 공급원 저장기와 전기적으로 연통하는 제 1 전극,

(e) 첫 번재 산 또는 염 기발생 챔버와 전기적으로 연통하는 제 2 전극,

(f) 산 또는 염기 발생 챔버 유입구와 유체 연통되는 수성액 공급원을 포함하는 산 또는 염기를 발생시키는 장치이다.

상기 장치는 고순도 산 또는 염기를 사용하는 크로마토그래피 시스템 또는 그밖의 검정 시스템에 발생된 산 또는 염기를 공급하기 위해 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1 내지 8 및 10 내지 12는 본 발명에 따른 장치의 개략적인 대표도이다.

도 9는 본 발명에 사용하기 위한 직결 고압 가스 제거 장치이다.

도 13 내지 29는 본 발명의 염기 또는 산 발생기 시스템을 이용한 실험적 결과의 대표적 그래프이다.

발명의 상세한 설명

본 시스템은 이온 크로마토그래피 이외에 액체 크로마토그래피 형태를 위한 용리제의 생성에 적용가능하다. 예를 들어, 자외선(UV) 검출기를 이용하는 액체 크로마토그래피에 적용가능하다. 용리제는 순수한 산 또는 염기 이외에 형태(예를 들어, 염)일 수 있다. 따라서, 본원에 사용된 용어 '수성 스트림'은 이러한 첨가제와 순수한 물 또는 물을 포함한다. 또한, 본원에 사용된 용어 '염기를 포함하는 용리제', '산을 포함하는 용리제', '산' 또는 '염기'는 수성 스트림중에 존재하는 다른 시약과의 혼합에서 이들이 취하는 형태와 무관하게 본 발명에 따라 발생된 산 또는 염기를 포함하는 수성 스트림을 의미한다. 본원에 사용된 바와 같이, '양이온'은 히드로늄 이온이 배제된 것이며, '음이온'은 히드록사이드 이온이 배제된 것이다. 상기 시스템은 또한, 고순도의 산 또는 염기를 사용하는 그밖의 비크로마토그래피 검정 시스템에 적용될 수 있다.

공동계류중인 출원에 본 발명과 동일한 원리중 일부가 이용되었으며, 상기 출원에서 밝혀진 사항은 본원에서 참조되었다. 이러한 발견은 두 전극 사이에 위치한 목적하는 이온 형태의 이온 교환 수지의 전기적으로 극성화된 층을 통해 탈이온수를 통과시키므로써 산 또는 염기의 고순도 용액을 전기화학적으로 발생시키는 것을 포함한다. 예를 들어, KOH 용액의 발생에 있어서, 탈이온수는 K^+ 형태중에 양이온 교환 수지로 채워진 칼럼을 통해 펌핑되며, DC 전압이 칼럼 유입구의 양극과 칼럼 배출구의 음극 사이에 인가된다. 양극에서의 전기화학 반응은 물을 분사하므로써 H^+ 이온을 발생시킨다. 전기 분야의 영양하에서, H^+ 이온은 수지층으로 전기이동되어 K^+ 이온과 대체되며, 이는 차례대로 수지층을 통해 다운스트림으로 이동하여, 음극에서 발생된 OH^- 이온과 혼합되어 KOH를 발생시킨다. 발생된 KOH의 농도는 인가된 전류 및 칼럼을 통한 탈이온수의 유량에 의해 측정된다. 유사하게는, 고순도 산(예를 들어, 메탄술폰산) 용액은 목적하는 이온 형태의 음이온 교환 수지를 함유하는 발생 칼럼을 이용하여 발생될 수 있다.

상기에 설명된 산 또는 염기 발생 칼럼은 많은 이유 때문에 이온 및 액체 크로마토그래피의 고순도 용리제의 흥미를 끄는 공급원이다. 예를 들어, 크로마토그래피 분리는 담체로서 단지 탈이온수를 이용하여 편리하게 수행될 수 있다. 산 또는 염기는 직결로 발생되기 때문에, 종종 지루한 용리제의 비직결 제조가 필요없을 수 있다. 둘 째, 용리제 강도(산 또는 염기의 농도)는 산 또는 염기 발생 칼럼에 인가된 전류 및 유량을 조정하므로써 정확하고 편리하게 조절될 수 있다. 셋 째, 구배 크로마토그래피 분리는 더욱 고가의 구배 펌프를 사용하는 대신에 더욱 저렴한 이소크래틱(isocratic) 펌프 및 전류 구배에 의해 달성될 수 있다. 넷 째, 직결 발생된 용리제가 편리한 수단에 의해 비직결로 제조될 경우, 종종 유도되는 오염으로부터 안전하기 때문에, 산 또는 염기 발생 칼럼의 이용은 크로마토그래피 방법의 성능을 증진시킬 수 있다. 예를 들어, 공기로부터의 이산화탄소의 흡수로 인한 히드록사이드 용리제중의 탄산염의 존재는 이온 크로마토그래피 방법의 성능을 종종 심각하게 손상시키는데, 이러한 문제는 직결로 발생된 고순도의 히드록사이드 용리제를 사용

하므로써 해결될 것이다. 다섯 째, 크로마토그래피 펌핑 시스템의 확실성이 증진될 수 있으며, 펌프 시일의 수명이 상당히 연장될 수 있는데, 그 이유는 펌프가 더욱 부식성인 산 또는 염 용액 대신에 탈이온수를 펌프하는데 사용되기 때문이다. 이러한 동일한 이점 및 원리는 본 발명에 적용된다. 또한, 본 발명은 산 또는 염기 발생 칼럼의 이점을 유지하며, 이온 및 액체 크로마토그래피 및 그밖의 적용물에 대해 장시간 동안 고순도의 산 또는 염기 용액의 발생을 증진시킨다.

본 발명에 따른 산 또는 염기의 발생을 위한 방법 및 장치는 우선, 예를 들어, 이온 크로마토그래피용 용리제를 공급하는 것에 대해 설명될 것이다. 음이온 또는 양이온 검정에 적용가능하지만, 상기 시스템은 이온 교환 수지가 채워진 층 형태상의 음이온 검정에서 용리제로서 사용하기에 적합한 염기를 발생시키는 방법이 설명될 것이다. 이럴 경우, 양이온 교환층은 알칼리 금속 히드록사이드, 전형적으로 나트륨 또는 칼륨과 같은 염기를 발생시킨다. 양이온 검정에 있어서, 생성된 용리제는 메탄술폰산과 같은 산이다. 상기 시스템은 염기로서 KOH의 발생을 위해 설명될 것이다.

도 1은 본 발명에 따른 대용량 염기(KOH) 발생기의 일반적인 형태를 개략적으로 도시한 것이다. 상기 장치는 양이온(K^+) 공급원 저장기(10)를 포함한다. 하기에 더욱 상세히 설명될 바와 같이, 양이온 공급원은 염 용액 또는 양이온 히드록사이드 용액과 같은 양이온 함유 용액일 수 있다. 대안적으로, 양이온 공급원은 양이온 히드록사이드를 형성하는 유형의 교환가능한 양이온을 포함하는 양이온 교환층일 수 있다. 상기 층은 수성액에 현탁된 이온 교환 수지 입자 또는 고정되거나 정체된 층의 이온 교환 수지 입자의 형태일 수 있다. 가스 배출구는 저장기(10)에 제공되어, 후에 설명될 바와 같이 여기에서 발생된 산소를 배출시킬 수 있다.

염기 발생 챔버(12)는 장벽(14), 적합하게는 하기에 설명된 선택투과 형태의 하전된 막에 의해 이온 공급원 저장기(10)로부터 분리된다. 하전된 장벽(14)은, 이온 공급원 저장기(10)로부터 염기 발생 챔버(12)로의 양이온에 대한 이온 수송 브릿지를 제공하면서 사실상 액체 흐름을 방해한다. 본원에 사용된 용어 '장벽'은 저장기(10)와 챔버(12)를 분리하는 하전된 물질(예를 들어, 막)을 의미하며, 이는 이온 흐름을 허용하지만, 장벽이 전체 흐름 경로를 가로질러 흐르도록 가로로 탑재된 하우징을 통해 적합한 유체와 함께 흐르거나 단독으로 흐르는 액체 흐름을 차단한다.

하전된 장벽(14)은 챔버(12)내의 압력을 견딜 수 있을 정도로 충분히 두꺼워야 한다. 예를 들어, 챔버(12)가 크로마토그래피 시스템에 직결로 연결될 경우, 이러한 압력은 1000 내지 3000 psi일 수 있다. 장벽(14)으로서 막을 사용할 경우, 이는 원통형 외부 쇼트 칼럼내에서 원형 단면을 적합하게 형성한다. 막의 전형적인 치수는 약 4 내지 6mm의 직경, 1 내지 3mm의 길이이다. 장벽은 원통형 칼럼내에서 함께 양이온 막의 다중 디스켓을 적층시키므로써 제조될 수 있다. 대안적으로, 장벽(14)은 적합한 두께의 단일 이온 교환 막 또는 칼륨은 통과하지만 액체는 통과하지 못하는 적합한 이온 교환 수지 물질의 블록 또는 로드로부터 제조될 수 있다.

양극(16)은 양이온 공급원 저장기(10)와 전기적으로 접촉하여, 바람직하게는 양이온 공급원 저장기(10)내에 배치되며, 음극(18)은 염기 발생 챔버(12)와 전기적으로 접촉하여, 바람지갛게는 염기 발생 챔버(12)내에 배치된다. 적합한 DC 전력 공급기(20)는 양극 및 음극에 연결되어 있다. 또한, 양극(16)으로부터 장벽(14)을 통해 음극(18)으로의 연속적인 전기 경로가 있다. 수성 스트림(20) 즉, 적합한 탈이온수는 도시되진 않았지만 염기 발생 챔버(12)에서 유입구를 통해 흐른다. KOH는 염기 발생 챔버(12)에서 발생되며, 도시되진 않았지만 배출구 밖으로 흐른다. 양이온 교환 수지층(19)(예를 들어, K^+ 형태)은 장벽(14) 및 음극(18)과 접촉되면서 챔버(12)에 채워져서 이들 사이의 우수한 전기적 접촉을 제공할 수 있다. 예시된 바와 같이, 수성 스트림(20)은 음극(18) 쪽으로 흐른다. 그러나, 필요에 따라, 반대 방향으로 흐를 수 있다.

순수한 염기(예를 들어, KOH)의 발생에 있어서, 공급기(21)로부터의 고순도 탈이온수가 발생 챔버(12)로 펌핑된다. 물 분사는 양쪽 극에서 수행된다. 저장기(10)에서의 양극 반응은 하기와 같다:

$H_2O - 2e^- \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2$ (1)

이러한 반응 동안, 히드로늄 이온은 본 발명의 수지 형태의 저장기(10)에서 발생되며, 상기 히드로늄 이온은 이들 앞에 있는 교환가능한 양이온(예를 들어, K^+ 이온)을 전기이동 대체하므로써 양이온 교환 수지로 이동한다. 이러한 대체는 층의 길이를 따라 수행되며, K^+ 이온은 장벽(14)을 통해 챔버(12)로 이동하여, 최종적으로 발생 챔버(12)에서 흐르는 수성 스트림중의 염기(KOH) 발생을 유도한다. 히드록사이드 이온은 하기 음극 반응에서 발생한다.

$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ (2)

저장기(10)의 한 형태에서, 양이온 공급원은 양이온 함유액, 적합하게는 염 용액 또는 양이온 히드록사이드 용액(예를 들어, KOH)이다. 염 용액이 사용된다면, K_2HPO_4와 같은 약산성 음이온 염을 양극에서 발생된 히드로늄 이온과 결합시키는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로, K^+는 장벽(14)을 통과하는 일차 이온이어서, H^+ 이온의 흐름을 최소화시킨다. 저장기중의 히드로늄 이온의 발생은 K^+ 이온이 장벽을 통해 유도되기 때문에, 저장기중의 용액을 전기적으로 중화시킨다.

본 발명의 또 다른 구체예는 도 2에 도시되어 있다. 이러한 장치는 저장기(10)에서 양이온 공급원의 이온 교환 수지 형태를 사용하기에 특히 적합하다. 도 1 및 2의 유사한 요소 때문에, 동일한 부분에 동일한 번호를 매길것이다. 예시된 저장기(10)는 각각 유입 및 배출 벽(10b 및 10c)과 고형의 수평한 중공 실린더(10a)의 형태에 적합하며, K^+ 형태의 양이온 교환 수지로 채워져 있다. 저장기(10)의 대안적인 형태, 예를 들어, 직사각형이 사용될 수 있다. 수성 스트림, 적합하게는 탈이온수가 유입구를 통해 저장기(10)로 펌핑된다(도시되진 않음). 유사하게는, 챔버(12)에 대한 바람직한 하우징은 실린더형 챔버를 규정하는 실린더형 칼럼이다. 따라서, 본원에 사용된 용어 '챔버' 및 '칼럼'은 챔버(12)에 대해 번갈아 사용될 것이다. 양극(16)은 유입 벽(10b)에 근접한 저장기(10)의 유입 측면에 위치한다. 양이온 교환 수지층(24)을 통과하는 흐름은 크로마토그래피 분리 층에 대한 유사한 이온 교환 및 흐름 특징화에 적합하다.

저장기(10)중의 이온 교환 수지의 바람직한 형태는 배출구 말단 다운스트림에서 K^+ 형태의 약산성 양이온 교환 수지(예를 들어, 상표명 다이오넥스 CS12A 수지(Dionex CS12A resin) 또는 바이오-렉스 70 수지(Bio-Rex 70 resin)하의 고형물과 같은 카르복실화된 수지))의 X-X 선에 대한 짧은 단면에 근접한 K^+ 형태의 강산성 양이온 교환 수지(예를 들어, 상표명 도웩스 50WX8 수지(Dowex 50WX8 resin) 또는 다이오넥스 ASC 수지(Dionex ASC resin)하의 고형물과 같은 술폰화된 수지))의 긴 단면(24a)를 포함하는 '이중 층(dual-bed)'이다. 본원에 사용된 바와 같이, '약산성' 음이온은 산 해리지수(pKa)가 3.0보다 큰 음이온을 의미하며, '강산성 음이온'은 pKa가 약 3.0 미만인 음이온을 의미한다. 강산성 부(24a)는 바람직하게는, 저장기(10)의 길이 또는 부피의 약 10% 이상, 더욱 바람직하게는 길이 또는 부피의 약 90% 이상이다. 대안적으로, 필요에 따라, 전체 층(24)은 강산성 양이온 교환 수지로 형성될 수 있다.

이중 층 접근법은 KOH 발생기 칼럼의 유효 용량을 증가시킨다. H^+ 이온이 약산성 수지층에 도달하면, 수지층을 통한 H^+의 이동이 약산성 작용기에 대한 H^+ 높은 친화력 때문에 현저하게 느려진다. 다른 한편으로, 수지층을 통한 K^+ 이온의 이동은 현저하게 감소되지 않는다. 따라서, 더욱 많은 K^+ 이온이 음극에 도달하여, 음극에 H^+ 이온이 도달하기 전에 KOH를 형성하여, KOH 발생기 칼럼의 유효 용량이 증가된다. 이중 층에서, H^+ 이온이 약산성 수지층에 도달하면, 일정한 전류를 유지하는데 필요한 인가되는 전압은 약산성 수지층에서의 더 적은 전도성의 양자화된 영역의 발생으로 인해 증가될 것이다.

장벽(14)의 한 기능은 발생 챔버(12)에 K^+ 이온을 공급하는 매우 큰 저장기(10)(예를 들어, 1 내지 2 리터)를 사용할 수 있게 한다. 이러한 대용량 저장기는 K^+ 이온을 장기간 동안 공급할 수 있게 한다. 실시예에 의해, 전형적인 KOH 발생 챔버는 100 μL 보다 적은 부피 및 더욱 전형적으로, 100 μL 내지 1,000 μL의 부피를 갖는다. 실린더형에 적합한 치수는 4 내지 7mm의 ID 및 10 내지 50mm의 길이이다. 이는 크로마토그래피 시스템에서 직결 이용을 용이하게 한다. 이와 반대로, 저장기(10)는 발생 챔버(12)의 부피보다 수배 크다. 예를 들어, 저장기(10) 대 챔버(12)의 비는 5:1 내지 10:1 또는 20:1일 수 있거나, 이보다 높을 수 있다.

장벽(14)의 또 다른 기능은 고압 크로마토그래피 시스템에 직결로 연결되어 있을 경우, 사실상 고압인 발생 챔버(12)로부터 비교적 저압 K^+ 이온 공급 저장기(10)를 격리시키는 고압 물리적 장벽을 제공한다는데 있다. 예를 들어, 매우 저압 크로마토그래피 시스템은 약 50psi 이상에서도 가압될 것이다. 저장기의 대기압(14.7psi)을 확실하게 하기 위해, 염기 발생 챔버(12)에서 유지되는 압력은 저장기(10)에서 유지되는 압력의 약 3배 이상이다. 이러한 단리는 압력비가 약 2:1 이상인 경우, 특히 유용하며, 압력비가 이보다 더 높을 경우에도, 예를 들어, 약 5:1 내지 약 10:1 내지 100:1 이상이거나 더 높을 경우에도 유용하다.

이는 저압에서 작동하기 때문에, 많은 K^+ 이온 공급 칼럼이 제조되며, 요구되는 압력 압박없이 안정하게 작동될 수 있다. 많은 K^+ 이온 공급 칼럼은 충분량의 K^+ 형태의 양이온 교환 수지를 함유하여, 연장된 시간에 걸쳐 KOH를 발생시킨다. 예를 들어, 10cm ID x 20cm 길이의 K^+ 이온 공급 칼럼은 1570mL의 내부 부피를 가지며, 2670meq의 K^+ 이온(1.7meg/mL의 수지 용량을 이용하여 계산함)을 함유할 수 있다. KOH 발생기 칼럼이 사용되어, 1.0mL/분에서 20mM KOH를 발생시킨다면, 이것의 이론적 역량은 2225시간이며, 실질적인 유용 시간은 1300 시간보다 더욱 오래되는 것으로 여겨지며, 이는 총 K^+ 이온 역량의 60%가 최종적으로 KOH의 발생에 사용된다는 것을 확인시켜주는 것이다.

큰 용적 저장기(10)로부터 더 적은 크기의 염기 발생 챔버(12)로 나아가게 하기 위해, 양이온 교환 수지(28)로 채워진 중공 실리더형 칼럼(26) 형태의 어댑터 구획은 저장기(10)의 말단 벽(10c)의 개구를 통해 칼럼(10)과 연통되는 개구에 위치할 수 있다. 장벽(14)은 실린더(26)와 발생 챔버(12) 사이에 위치한다. 장벽(14)의 적합한 형상은 흐름 경로를 가로지르는 장벽 디스크(예를 들어, 선택투과 막)를 갖는 실린더(26)를 가로지르는 중공 실린더이다. 발생 챔버(12)는 또한 중공 실린더의 형태에 적합하다.

장벽(14)은 양이온 교환 막의 적층 형태 또는 플러그 형태가 적합하며, 이는 K^+ 이온의 챔버(12)로의 이동을 허용하지만, 액체 흐름은 현저하게 방해한다. 막의 적합한 형태는 멤브레인 인터네셔널 오브 글렌록(Membrane International of Glenrock)(뉴저지)(CMI-7000 양이온 교환 막으로 설계됨)으로부터 제공되었다. 예시된 바와 같이, 음극(18)은 챔버(14) 출구의 말단 벽에 근접하고 동시간에 걸쳐 배치된 다공성 디스크이다. 도 1의 구체예에 도시된 바와 같이, 물은 챔버(12) 유입구에 공급된다. 음극(18) 근처에서 발생된 KOH는 챔버(12)의 배출구로부터 배출된 것이다. 이는 음극에서 발생된 H_2 가스는 챔버(12)로부터 용이하게 제거된다는 이점이 있다.

저장기(10)에 배치된 양극(16) 및 음극(18), 및 발생 챔버(12) 각각은 이온 공급원 또는 이온 교환 수지와 우수한 접촉(바람직하게는, 직접 접촉)을 제공할 수 있는 한 다공성 디스크, 프릿, 링, 스크린, 시이트 및 프로브와 같은 상이한 형태일 수 있다. 예를 들어, 양극은 바람직하게는, 이온 교환 수지(사용된다면) 또는 저장기중의 용액(이온 교환 수지가 사용되지 않는다면)과 직접 접촉된다. 유사하게는, 음극은 발생 챔버에서 사용될 경우, 이온 교환 수지와 직접 접촉되어야 한다. 전극은 미세 백금 와이어를 구부려서 그 길이를 형성하므로써 형성되어, 구조를 통해 용이하게 흐르는 거친 디스크형 물체를 형성한다. 전극은 백금과 같은 불활성 물질로 제조된다. 상기 설명된 구체예에서, 전극은 다른 위치 또한 잘 이용될 수 있지만, 발생 챔버(12)의 배출구 근처의 영역에 위치하는 것이 바람직하다.

전극의 또 다른 형성에서(도시되진 않음), 얇은 불활성의 전기적으로 전도력이 있는 스크린은 케이스형 형상에서 챔버(12)내 이온 교환 수지층을 부분적으로 또는 전체적으로 감싼다. 이러한 전극 설계는 양이온 교환 수지와 전극 표면 사이의 우수한 접촉을 제공하여, 장치 작업 전압을 낮춘다. 따라서, 더 높은 전류가 가능한 과도한 가열에 의해 제한되지 않으면서, 더 높은 농도를 발생성시키기 위해 인가될 수 있다.

일반적으로, 도 2의 구체예를 이용하는 본 발명의 방법은 하기와 같이 수행된다. 양이온 공급원은 저장기(12)의 양이온 교환 수지(24)와 칼럼(26)의 양이온 교환 수지(28)의 배합에 의해 제공된다. 양극(12) 근처에서 형성된 H^+ 이온은 K^+ 이온이 장벽(14)을 가로지를 때까지 수지를 통하여 K^+ 이온을 유도한다. H^+ 이온은 저장기(10)에 대해 전기적 중립을 유도한다. K^+ 이온은 음극(18) 쪽으로 장벽(14)을 통해 챔버(12)로 이동하며, 음극에서 형성된 히드록사이드 이온과 조합되어 KOH를 형성한다. 염기 발생 챔버(12)를 통하여 흐르는 수성 스트림은 후에 검정 시스템에서 사용하기 위한 용액중의 KOH를 수반한다.

저장기(10)에서 채워진 이온 교환층 또는 발생 챔버(12)를 사용할 경우, 수지의 가교 결합이 더 높은 수록, 이들의 용량(칼럼의 ml 당 밀리당량으로 표시)이 높아진다; 따라서, 더 높게 가교결합된 수지는 더욱 치밀한 발생기를 제공한다. 이것이 바람직하다. 그러나, 수지의 가교결합이 높을수록, 칼럼에 채워질 경우, 이를 덜 변형시킨다. 일부 변형은 수지층사이의 접촉 영역을 증진시켜, 채워진 층의 전기 저항력을 감소시킨다는 점에서 바람직하다. 더 낮은 저항력은 특정 수준의 전류가 더 낮게 인가된 전압에서 달성될 수 있다는 것을 의미한다; 이는 차례로 층의 가열을 감소시키면서, 전류 즉, 바람직한 형상을 수반한다.

비드 변형은 가교결합의 정도를 낮추므로써 유리하게 된다. 그러나, 매우 낮은 가교결합의 수지(즉, 1 내지 2%)가 변형되어, 특정 유량에서, 변형이 층에 걸쳐 바람직하지 못한 고압을 유도할 수 있다. 요약해서, 넓은 범위의 가교결합이 사용될 수 있다. 스티렌 디비닐 벤젠 중합체 비드에 대한 4 내지 16%의 디비닐 벤젠 범위에 있는 중간정도의 가교결합 수지가 바람직하다.

과도한 압력 낙하 없이 크로마토그래피용 용리제로서 사용하기에 충분한 속도로 수성 스트림을 흐르게 할 정도로 충분한 다공성을 가지며, 전극사이의 양이온 또는 음이온의 전도성 브릿지를 형성하기에 충분한 이온 교환 능력을 갖는 다공성 연속 구조로서 사용될 수 있다. 구조의 한 형태는 과도한 압력 낙하없이 약 0.1 내지 3ml/분의 유량을 허용하는 약 10 내지 50%의 다공성을 갖는 스폰지형 물질 또는 다공성 매트릭스이다. 또 다른 적합한 형태는 이온 교환 필름의 롤이다(예를 들어, 액체 흐름에 대해 평행하게 배치된 축상의 롤과 같은 형상). 전극은 적합한 공백 채널을 제공하도록 구성될 수 있는 롤의 각 말단에 위치한다.

챔버(12)를 통해 흐르는 수성 스트림은 고순도 탈이온수일 수 있다. 그러나, 크로마토그래피의 어떤 형태에 사용하기 위해, 전극 챔버(12)에서 발생되는 염기와 반응하는 첨가제와 공급원을 변형시켜, 다양한 효능의 용리제를 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 염기의 발생에 있어서, 일부 공지된 첨가제는 탄소산, 페놀, 시아노페놀 등의 공급원을 포함한다. (산의 발생에 있어서, 예컨데, m-페닐렌 디아민, 피리딘, 리신 및 아미노 프로피온산을 포함하는 첨가제).

염기 발생 챔버(12)에서 발생되는 염기의 농도를 조절하는 것이 바람직하다. 이렇게 하기 위해서, 농도와 직접적으로 관련된 전류를 조정한다. 피드백 루프는 소정의 전류를 이동하기에 충분한 전압을 확실하게 하기 위해 제공될 수 있다. 따라서, 전류는 저항 전하 및 전위가 피드백 루프에 의해 상응하게 변화될 경우, 모니터링된다. 따라서, 전압은 전류의 판독에 종속된 것이다. 따라서, 이러한 유형의 가변성 출력 전위 시스템을 제공하기에 바람직하다(예를 들어, 파마시아 바이오텍(Pharmacia Biotech)에 의한 전기영동 전력 공급 EPS 600(Electrophoresis Powr Supply EPS 600) 및 케슬레(Keithley)에 의한 모델 220 프로그램가능한 전류 공급원(Model 220 Programmable Current Source)으로 시판중).

발생기의 전류(전압) 요건은 (a) 요구되는 용리제 강도, (b) 칼럼의 직경, (c) 칼럼의 길이, (d) 수지의 전기 저항 및 (e) 수성상의 유량에 의존적이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 구체예를 예시한 것이다. 이 실례에서, 이온 교환 수지는 저장기(10)에 사용되지 않는다. 대신, K_2HPO_4와 같은 칼륨염 용액이 사용된다. 대안적으로, 특이적 적용을 위해서는 KOH가 사용될 수 있다. 칼륨염 용액은 수지 입자가 용액중에 현탁되어 있는 층 또는 고정된 수지층에서 K^+ 형태의 양이온 교환 수지와 함께 사용될 수 있다. 용액중의 K^+ 이온의 농도는 바람직하게는 약 1 내지 2M 또는 이보다 높아서, 연장된 시간에 걸쳐 KOH을 발생시키기에 충분한 양의 K^+ 이온이다. 그러나, 필요에 따라, 낮은 농도(예를 들어, 0.1 내지 0.5M)의 K^+ 이온을 함유하는 칼륨 염 용액이 특정 적용분야에 사용될 수 있다. 칼륨 염의 음이온이 양극에 의해 산화되지 않는다는 점이 바람직하다. 5 또는 이보다 높은 산 해리지수(pK_a)를 갖는 칼륨 약산성 음이온(예를 들어, HPO_4^{2-} 또는 CO_3^{2-})을 사용하여, 용액중의 유리 H^+ 이온의 농도를 0.1mM 보다 낮게 유지시키는 것이 바람직하다. K^+ 이온과 같이 H^+ 이온은 발생 챔버(12)로 장벽(14)을 통해 이동될 수 있다. 이러한 H^+ 이동이 충분한 양으로 발생하지 않는다면, 인가된 전류와 발생된 KOH 농도 사이의 직선 관계를 잃을 수 있는데, 그 이유는 H^+ 이온이 음극에서 발생된 OH^- 이온과 결합되어 물을 형성하여, 시스템의 성능을 손상시킬 수 있기 때문이다. K_2HPO_4 염을 사용하므로써, 양극(16)에서 발생된 H^+를 사용한 하기 반응이 상기 방적식(1)에서 발생한다.

$$2H^+ + 2HPO_4^{2-} = 2H_2PO_4^- \quad (3)$$

도 1 및 2의 구체예에서와 같이, 수성 스트림은 발생 챔버(12)를 통해 펌프되며, DC 전압은 양극(16) 및 음극(18) 사이로 인가된다. K^+ 이온은 상기에 설명된 동일한 방식으로 장벽(14)을 통해서 저장기(10)로부터 발생 챔버(12)로 이동된다. 또한, 상기에 언급된 바와 같이, 장벽(14)은 저장기(10)로부터 발생 챔버(12)로 임의의 이온의 확산 및 액체 누출을 방지하는 고압의 물리적 장벽을 제공한다.

수지가 없는 용액이 저장기(10)에 사용되는 이러한 구체예의 한 장점은 칼륨 염(예를 들어, K_2HPO_4)이 교환가능한 K^+ 이온을 갖는 이온 교환 수지보다 더욱 저렴한 K^+ 이온의 공급원이라는 점이다. 또한, 칼륨염의 신선한 공급원으로 저장기를 채우는 것이 더욱 용이하다. 실례로서, 1.0mL/분에서 20 mM KOH를 발생시키기 위한 4,000 meq K^+ 이온의 이론적 용량으로서의 2.0M K_2HPO_4로 채워진 1리터 저장기를 사용한 도 3의 구체예에서, 기기는 2500 시간의 유효 수명을 가지며, 이는 염 용액을 대체하기 전에 K^+ 이온 공급 저장기내의 K^+ 이온의 75%가 소모됐음을 확인시켜준다.

도 4는 저장기(10)에 배치된 K^+ 형태의 강산성 양이온 교환 수지층(30)을 통한 흐름을 나타낸 것이다. 양극(12)은 이것의 배출구 및 근접한 배출구에서 관통된 백금 전극의 형태에 적합하다(도시되진 않았음). 발생 챔버(12)는 상기 설명된 유형의 장벽(14)에 의해 저장기(10)로부터 분리된다. 이러한 예에서, 칼륨염(예를 들어, 2.0M K_2HPO_4) 형태의 양이온 용액은 펌프(34)에 의해 원하는 속도(예를 들어, 약 0.1 내지 2.0mL/분)로 연속적으로 펌핑된다. 칼륨염의 농도에 관한 동일한 원리는 상기에 설명되어 있으며, 염의 유형 또한 구체예에 적용된다. 유사하게는, 동일물이 흐르며, 반응은 발생기(12)에서 일어난다.

칼륨 염 용액의 연속적인 펌핑은 원거리 저장기에서 염 용액이 소모될 때 까지 K^+ 이온의 연속 공급을 유도한다. 도 4에 설명된 한 구체예에서, 칼륨 염 용액은 저장기(10)의 배출구로부터 원거리 저장기(32)의 유입구로의 재순환 라인(36)에서 재순환된다. 상기 시스템은 원거리 저장기(32)내의 K^+ 이온의 농도가 원하는 농도로 KOH를 일관되게 발생시키기에 충분한 수준으로 감소될 때까지 작동될 수 있다. 그 후, 기기는 원거리 저장기(32)내의 칼륨 염 용액을 대체하므로써 다시 채워질 수 있다. 대안적으로, 비재순환 모드에서, 저장기(10)를 빠져나가는 용액은 점선(38)으로서 표시된 바와 같이 폐수로 흐른다. 칼륨 염 용액의 유량은 가볍게 조절되어(예를 들어, 약 0.005 내지 0.050 mL/분) K^+ 이온을 충분히 공급하여, 원하는 농도의 KOH를 발생시킨다. 이와 유사하게, 상기 기기는 농도가 원하는 수준 아래로 떨어질 경우, 칼륨 염 용액으로 원거리 저장기를 채우므로써 다시채워진다.

도시되진 않았지만, 본 발명의 또 다른 구체예에서, 이온 교환 수지(30)는 저장기(10)로부터 제거되어, 저장기(10)는 원거리 저장기(32)로부터 흐르는 염 용액으로 채워진다. 그밖에, 시스템은 상기 설명된 바와 동일하다.

도 5에 있어서, 본 발명의 또 다른 구체예가 도시되어 있으며, 이는 연속적으로 연결된 다중 발생 챔버(12a, 12b 및 12c)를 포함하며, 이들 각각은 자신의 음극(18a, 18b 및 18c)을 포함한다. 발생 챔버(12a, 12b 및 12c)는 상기에 설명된 바와 같이 장벽(14a, 14b 및 14c)에 의해 저장기(10)에 연결된다. 상이한 점은 더 작은 발생 챔버 및 더 작은 장

벽이 존재한다는 점이다. 실례로서, 각각의 발생 챔버에 80mA의 전류가 인가되어 2.0mL/분에서 25mM의 KOH를 발생시킨다면, 세개의 발생 챔버를 갖는 KOH 발생기는 2.0mL/분에서 75mM의 KOH를 발생시킬 수 있다. 추가적인 KOH 발생 챔버가 또한 사용될 수 있다. 두개 이상의 발생 챔버를 사용하는 것의 이점은 시스템의 작업 전압이, 인가된 전압이 발생 챔버중에 분포된 KOH를 발생시키는데 사용되기 때문에 낮을 수 있다는 점이다. 따라서, 더 높은 전류는 과도한 과량의 가열에 의해 제한되지 않으면서 더 높은 농도의 염기를 발생시키는데 사용될 수 있다.

도시되진 않았지만, 또 다른 구체예에서, 두개 이상의 음극은 발생 챔버(12), 바람직하게는 예를 들어, 유입구 및 배출구에 근접한 수성액 흐름 방향으로 챔버의 길이에 따라 배치된 발생 챔버(12)에 배치될 수 있다. 이는 챔버의 전기 저항 및 시스템의 작업 전압을 낮추기 위해 제공될 수 있다.

도 6에 있어서, 본 발명의 또 다른 구체예가 도시되어 있으며, 이는 단일 발생 챔버(12), 및 챔버(12)와 저장기(10)에 서로 연결되는 두개의 장벽(14a 및 14b)을 이용한다. 다중 장벽의 사용은 기기 작동 전압을 낮출 수 있다. 따라서, 발생 챔버(12)는 더 높은 전류로 공급되어, 잠재적인 과도한 가열에 의해 제한되지 않으면서 더 높은 농도의 KOH를 발생시킬 수 있다. 다중 장벽의 사용에 있어서의 또 다른 이점은 더 작은 영역의 가요성 막이 더 큰 영역의 막보다 파열에 대한 더욱 우수한 저항성을 갖는다는 점이다.

도 7에 있어서, 본 발명의 KOH 발생기의 사용은 이온 크로마토그래피 또는 액체 크로마토그래피 시스템에서 직결로 개략적으로 도시되어 있다. 공급기(40)로부터의 물은 상기에 설명된 바와 같이 전력 공급기(45)에 연결된 발생 챔버의 음극 및 양이온 공급원 저장기의 양극을 갖는 대용량 KOH 발생기(44)의 발생 챔버를 통해 펌프(42)로부터 펌핑된다. 발생기(44)는 통상적으로 단순화된 이온 크로마토그래피 시스템을 갖는 직결이다. 펌프(42)는 통상적인 크로마토그래피 펌프이며, 이는 크로마토그래피 분리 매질로 채워진 크로마토그래피 분리기(50), 전형적으로 이온 교환 수지로 채워진 층 칼럼으로 샘플 주입 밸브(48)를 통해 발생기(44)로부터 KOH 유출물을 펌핑한다. 대안적으로, 사실상 영구적으로 부착되지 않은 이온 교환 부위를 갖는 다공성의 소수성 크로마토그래피 수지와 같은 분리 매질의 다른 형태가 사용될 수 있다.

이온 크로마토그래피에서, 분리 칼럼(50)으로부터의 유출물은 샘플 주입기(48)를 통해 주입된 이온의 전도성을 억압하지 않지만, 분리기(50)로부터의 유출물 및 염기의 전도성을 억압하기 위해 제공된 억제기(52)를 통해 흐른다. 그 후, 억제기(52)로부터의 유출물은 억제기(52)로부터의 유출물중의 용해된 이온을 검출하기 위한 검출기(54), 예를 들어, 전도성 검출기를 통과하는 흐름을 통해 유도된다. 도시되진 않았지만, 적합한 데이타 시스템은, 이온 종류의 존재가 이것의 농도에 대한 전기 시그널 비를 유도하는 전도성 셀에서 억제기 유출물을 측정하기 위한 통상적인 전도성 검출기의 형태로 제공된다. 발생기(44)를 예외하고는, 이러한 이온 크로마토그래피 시스템은 본원에 참고문헌으로서 인용된 미국 특허 3,987,213; 3,920,397; 3,925,019; 및 3,956,559에 설명되어 있다.

또 다른 형태의 검출기(54)가 사용될 수 있으며, 억제기는 제거될 수 있다. 이러한 다른 형태의 검출은 UV, 형광 및 전기화학을 포함한다.

대용량 KOH 발생기에 있어서, 전기분해 반응은 수소 및 산소 가스를 발생시킨다. 크로마토그래피 시스템에 사용될 경우, KOH 용액과 함께 수소 가스는 크로마토그래피 흐름 경로 쪽으로 이동된다. 수소 가스가 액체 흐름에 상대적으로 현저한 부피로 발생될 경우, 이것의 존재는 다운스트림 크로마토그래피 공정에 대해 해롭게될 수 있다. 수소 가스의 잠재적인 문제점은 보일의 법칙을 적용시키므로써 제거될 수 있다. 흐름 제한기는 검출기 흐름 셀(detector flow cell) 뒤에 위치하여, 전체 크로마토그래피 시스템의 압력을 상승시킬 수 있다. 고압(예를 들어, 1000 psi 또는 이보다 더 높은 압력)하에서, 수소 가스는 용리제 흐름과 비교하여 무의미한 부피로 압출되어, 다운스트림 크로마토그래피 공정을

방해하지 않는다. 이러한 방법은 1000 pis 이상의 압력을 견딜 수 있는 검출기 흐름 셀의 사용을 필요로 한다. 억압된 전도성 검출을 이용한 이온 크로마토그래피 시스템에서, 상기 방법은 또한 1000 psi 이상을 견딜 수 있는 억제기의 사용을 필요로 한다. 이를 달성하는데 필요한 압력은 발생된 가스의 부피에 의존적이다. 그러나, 전형적인 시스템에 있어서, 250 내지 500 psi의 압력이면 충분하다. 압력을 상승시키는 한 모드는 검출기(예를 들어, I.D.에서 0.005의 3 미터)의 미세한 천공 코일된 튜우빙 다운스트림과 같은 흐름 제한기(56)에 연결되어 있다. 이는 검출기의 크로마토그래피 시스템 업스트림의 전반적인 압력을 상승시킨다.

수소 가스와 관련된 잠재적인 문제를 해소하기 위한 또 다른 방법은 직결 압력 가스 제거 기기를 사용하여, KOH 용액으로부터 수소 가스를 제거하는 것이다. 도 8에는 대용량 KOH 발생기 및 도 7의 흐름 제한기(56) 대신에 직결 고압 가스 제거 기기(60)를 사용하는 이온 크로마토그래피 시스템이 개략적으로 도시되어 있다. 이러한 실행에 있어서, 고압 가스 제거 기기(60)는 대용량 KOH 발생기(44)의 배출구의 다운스트림, 적합하게는 이곳과 샘플 주입기(48) 사이에 위치한다. 수소 가스는 이것이 크로마토그래피 시스템의 샘플 주입기에 도달하기 전에 KOH 용리제로부터 효과적으로 제거되어, 다운스트림 크로마토그래피 공정에 영향을 주지 못한다. 이러한 시스템의 한 이점은 통상적인 검출기 흐름 셀 및 이온 크로마토그래피 억제기가 사용될 수 있다는 점이다.

직결 고압 가스 제거 기기의 한 바람직한 구체예는 도 9에 도시되어 있다. 이러한 구체예에서, 가스 투과성 중합 튜우빙(62)이 사용되어, 고압하에 KOH 발생 용액의 수소 가스를 제거한다. 수용액(67)은 튜우빙(64)과 보호 튜우빙(66) 사이에 규정된 가스 투과 튜우빙(62)의 환형 공간(64) 외부에 흐른다. 방출된 수소 가스는 주위 공기로부터 KOH 발생 스트림으로 이산화탄소의 흡수를 방지하기 위해 제공된 공간(64)에서 흐르는 수용액 스트림에 의해 기기로부터 제거된다. 공간(64)의 수용액의 한 공급원은 검출기 배출물이다.

바람직하게는, 중합 튜우빙(62)은 불활성이며, 높은 파열압 및 높은 가스 투과도를 갖는다. 가스 투과 튜우빙의 내부 부피가 작아서, 넓은 불활성 부피를 갖지 않으며, 대용량 용리제 발생기의 구배 성능을 손상시키지 않아야 한다. 0.015 인치보다 적은 내부 직경을 갖는 가스 투과 튜우빙을 사용하여, 가스 제거 기기가 낮은 불활성 부피 및 높은 파열압을 갖게하는 것이 바람직하다.

폴리메틸펜텐, 폴리프로필렌 및 플루오로중합체, 예컨데, PTFE, ETFE, PFA 및 FEP를 포함하는 많은 중합체로부터 제조된 중합 튜우빙은 고압하에 가스 투과가능하며, 용리제 발생기를 위한 가스 제거 튜우빙으로서 사용될 수 있다.

도 8에 도시된 직결 고압 가스 제거 기기는 또한, 대용량 산 발생기내의 산성 용액과 함께 발생된 산소 가스를 제거하는데 사용될 수 있다.

도시되진 않았지만 본 발명의 또 다른 구체예에서, 도 7의 시스템은 구배 이온 또는 액체 크로마토그래피에 사용될 수 있으며, 여기에서 KOH 이외의 용리제 성분이 요구된다. 구배 펌프, 예를 들어, 다이오넥스 GP-40 펌프 형(Dionex GP-40 pump type)이 하나 이상의 용리제 성분의 설명된 혼합물을 분리 저장기로부터 고압 KOH 발생 칼럼으로 이동하는데 사용될 수 있다. 상기 용리제는 KOH 발생 칼럼의 배출 말단에서 직결 발생되는 KOH로 변형된다. 분리 칼럼으로 이동된 최종 용리제중의 KOH 농도는 대용량 KOH 발생기로 인가되는 전류를 조정하므로써 조절될 수 있다. 대용량 KOH 발생기를 사용하는 구배 시스템은 고순도의 염기 히드록사이드 용액의 사용이 요구되는 적용분야에 특히 유리하다.

도 10에 있어서, 본 발명의 또 다른 형태가 도시되어 있다. 여기에서 저장기(10)는 양이온 염 용액의 용액(예를 들어, 2M 농도에서 K_2HPO_4 1리터)을 포함한다. 장벽(14)은 챔버 안쪽과 소통되는 개구에서 메이팅(mating) 측 발생 챔버(16)의 전체 길이를 따라 사실상 확장되어 있다. 음극(18)은 관통된 백금 음극의 형태이며, 이는 양쪽 음극(18)에서 K^+ 형태의 이온 교환 수지(19)의 층과 직접 접촉하는 챔버(12)를 통해 수성 스트림의 흐름 경로를 따라 연장된다. 물은 도시되진 않았지만, 챔버의 업스트림 측의 유입구를 통해 흐른다. 챔버(12)에서 발생된 KOH는 도시되진 않았지만, 챔버의 다운스트림 측의 배출구에서 배출된다. 관통된 백금 음극은 수지층의 전체 길이를 따라 적합하게 연장된 스크린 형태이며, 음극을 통해 용액이 통과하도록 관통되어 발생된 KOH의 효과적인 제거를 확실하게 한다.

발생 챔버(12)의 또 다른 형태가 도 11에 도시되어 있다. 이러한 구체예는 한쪽에서는 관통된 음극(18) 및 다른 쪽에서는 장벽(14)과 접촉하는 양이온 교환 스크린(70)을 사용한다는 점에서 도 9의 구체예와 상이하다. 양극(16)과 음극(18) 사이의 전기 경로는 장벽(14), 양이온 교환 스크린(10) 및 관통된 음극(18)을 통해 확장된다. 수성 스트림은 챔버(12) 유입구, 관통된 음극(18)을 통해 양이온 교환 스크린(70)으로 흐르며, 여기에서 음극에 근접하고 스크린(70)의 다운스트림 쪽의 챔버(12) 배출구 밖으로 흐른다.

발생 챔버의 또 다른 구체예에는, 도시되진 않았지만, 챔버(12)내의 단지 구조적 용리제가 장벽(14)과 직접적으로 접촉하는 관통된 백금 전극 스크림의 형태의 음극(18)이다. 수성 스트림은 관통된 백금 음극 스크린을 통해 흐른다. 스크린은 50 내지 100㎛에 적합한 크기의 개구를 이용하여, 과도한 압력 저하없이 백금 스크린을 통해 수성 스트림의 흐름을 허용한다. 적합한 스크린은 1 내지 5cm^2의 크기를 갖는다.

염기 발생 챔버 설계의 또 다른 구체예는 도 12에 도시되어 있다. 도 10의 구체예에서와 같이, 장벽(14)은 챔버(12)의 전체 길이를 따라 확장된다. 이러한 실례에서, 관통된 백금 음극(18)은 발생 챔버(12)에서 유체 경로를 형성하는 폴리프로필렌과 같은 비하전된 중합체의 적합하게 형성된 비하전된 스크린(72 및 74) 사이에 샌드위치된다. 스크린(72 및 74)은 도 11의 구체예의 스크린 음극과 동일한 크기일 수 있다. 불활성 도선, 예를 들어, 백금 와이어(76)는 백금 음극(18)과 접촉하며, 장벽(14)과 직접적으로 접촉하는 전기를 제공한다. 전류를 인가하면, 소량의 KOH가 원 위치에 형성된다. KOH는 장벽(12)과 백금 전극(18) 사이의 이온 수송 브릿지로서 제공된다. 스크린(72 및 74)은 충분히 다공성이어서, 과도한 압력 저하 없이 스크린을 통해 물이 흐르게 한다.

도 12의 시스템은 외부적으로 제조된 KOH 용액으로 챔버(12)를 우선적으로 채우면서 작동되며, 이는 장벽(14)과 음극(18) 사이의 이온 수송 브릿지로서 제공된다. 그 후, 전류가 인가된다. 관통된 디스크 음극(18)과 장벽(14) 사이의 우수한 접촉은 하나를 다른 하나로 눌르므로써 유지될 수 있다. 전극은 챔버(12)를 통한 수용액 흐름 경로의 전체 도는 일부를 가로질러 연장되어, 흐르는 수성 스트림과 잘 접촉시킨다.

염기 발생 챔버의 내부 형상의 또 다른 구체예가 양이온을 장벽을 가로질러 이동하는 양극과 음극사이의 전기 경로가 충분하고, 챔버를 통해 흐르는 수성 스트림으로 KOH를 충분히 발생시킬 수 있는 한 사용될 수 있다. 하전된 막 형태의 장벽 및 음극이 염기 발생 챔버를 통해 수성 스트림의 전체 흐름 경로를 따라 사실상 연장된 시스템이 매우 효과적이라는 것을 발견하였다.

상기 시스템은 염기 및 특히 KOH 발생에 대해 설명되어 있다. 그러나, 상기 시스템은 이온 교환층, 장벽 및 전극의 극성을 반전시키므로써 산의 발생에 적용될 수 있다. 이러한 실례에서, 양이온 교환층보다는 음이온 교환층이 사용된다. 또한, 장벽은 음이온은 통과하지만 양이온은 통과하지 않으며, 유체의 흐름을 차단하는 유형이다. 산을 발생시키는데 사용하기에 적합한 장벽은 적합한 두께의 단일 또는 다중 이온 교환 막 또는 이온 교환 물질의 블록 또는 로드로부터 제조될 수 있다. 적합한 형태의 막은 뉴저지에 소재하는 글렌 록의 멤브레인 인터네셔널(Membrane International of Glen Rock, New Jersey)에 의해 제공된다(AMI-7000 양이온 교환 막으로서 고안됨)

저장기(10)에서 공급원으로서 사용하기 위한 양이온 또는 음이온은 원하는 농도로 사용하기 위해 염기 또는 산 형태에 충분히 용해되는 물의 형태이어야 한다. 적합한 양이온은 금속, 바람직하게는 알칼리 금속, 예컨데, 나트륨, 칼륨, 리튬 및 세슘이다. 공지된 고용량의 이온 교환 수지층의 패킹(packing)은 구체예에 사용하기 위한 이러한 양이온 또는 음이온을 제공하며, 이 구체예에서 수지는 양이온 또는 음이온의 공급원으로서 사용된다. 전형적으로, 수지 지지 입자는 칼륨 또는 나트륨 형태이다. 칼륨은 이것의 높은 전도성 때문에 특히 효과적인 교환가능한 양이온이다. 적합한 다른 양이온은 4차 메틸암모늄 및 4차 에틸암모늄이다. 유사하게, 양이온 검정에 적합한 교환가능한 음이온은 염화물, 황산염 및 메탄 술폰산염을 포함한다.

상기 설명된 개념을 이용하여, 대용량 산 발생기는 또한, 충족될 수 있다. 예를 들어, $CH_3SO_3^-$ 이온 공급 저장기를 사용하는 대용량 메탄술폰산(MSA) 발생기는 실례로서 본원에 설명되어 있다. MSA 발생 챔버(12)는 $CH_3SO_3^-$ 형태의 강한 염기성 음이온 교환 수지로 채워지며, 음이온 교환 수지와 직접 접촉되는 Pt 스크린 전극(양극)이 구비되어 있다. MSA 발생 챔버(12)는 장벽(14)으로서 동일한 일반적인 유형의 하나 이상의 양극 음이온 이온 교환 장벽을 통해 $CH_3SO_3^-$ 이온 공급 저장기(10)에 연결된다. 장벽(14)은 공급 저장기로부터 MSA 발생 칼럼의 수지층으로의 $CH_3SO_3^-$ 이온의 통과를 허용하는 반면, $CH_3SO_3^-$ 이온 공급 저장기로부터 MSA 발생 칼럼으로의 양이온의 통과는 방해한다. 장벽(14)은 또한, 고압 MSA 발생 챔버(12)로부터 저압 $CH_3SO_3^-$ 이온 공급 구획을 격리하는 고압 물리 장벽의 역할을 한다.

양이온 공급 저장기와 유사하게, 음이온 공급원($CH_3SO_3^-$) 저장기(10)에는 음극 및 가스 배출 홀이 구비되어 있다. 저장기(1 내지 2리터의 용적)는 $NH_4CH_3SO_3$와 같은 MSA 염 용액으로 채워진다. 용액중의 $CH_3SO_3^-$ 이온의 농도는 바람직하게는 1 내지 2 M 또는 이보다 높아서, 연장된 기간에 걸쳐 MSA를 발생시키기에 충분한 $CH_3SO_3^-$ 이온 공급 저장기중의 $CH_3SO_3^-$ 이온이 있다; 그러나, 더 낮은 농도의 $CH_3SO_3^-$ 이온을 함유하는 MSA 염 용액이 사용될 수 있다. 사용된 MSA 염의 양이온은 음극 $CH_3SO_3^-$ 이온 공급 저장기에 의해 감소되지 않는 것이 바람직하다. 4.5 또는 이보다 높은 염기 해리지수(pK_b)를 갖는 것으로 정의된 '약한 염기성 양이온'(예를 들어, NH_4^+)을 사용하여, 용액중의 유리 OH^- 이온의 농도를 0.1mM 보다 더 낮게 유지시키는 것이 바람직하다. '강한 염기성 양이온'은 4.5 보다 낮은 염기 해리지수(pK_b)를 갖는 것으로 정의된다. $CH_3SO_3^-$ 이온과 같이 OH^- 이온은 음이온 교환 연결기를 가로질러 MSA 발생 칼럼으로 이동될 수 있다. OH^- 이온이 현저한 양으로 음이온 교환 연결기를 거쳐 MSA 발생 칼럼으로 이동된다면, 인가된 전류와 발생된 MSA의 농도 사이의 직선 관계가 손실되는데, 그 이유는 OH^- 이온이 양극에서 발생된 H^+ 이온과 결합해 물을 형성하여, MSA 발생기의 성능을 손상시키기 때문이다.

대용량 MSA 시스템을 작동시키기 위해, 탈이온수를 MSA 발생 챔버(12)를 통해 펌핑시키고, DC 전압을 양극과 음극(18) 사이에 인가시킨다. 적용 분야에서, 물의 전기 분해는 양극 및 음극에서 발생한다. 물이 감소되어 음극에서 수소 및 OH^- 이온을 발생시키고;

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2\uparrow \quad (4)$$

산화되어 양극에서 산소 및 H^+ 이온을 발생시킨다:

$$H_2O + 2e^- \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2\uparrow \quad (5)$$

$CH_3SO_3^-$ 이온은 장벽(14)을 통해 MSA 발생 챔버(12)중의 수지층으로 이동되고, 결국 양극에서 발생된 H^+ 이온과 결합하여, 이온 또는 액체 크로마토그래피의 고순도 용리제로서 사용하기에 적합한 MSA 용액을 발생시킨다.

대용량 산 또는 염기 발생기는 이동상 이온 크로마토그래피(MPIC) 또는 역상 이온쌍 크로마토그래피(RPIPC)에서 용리제로서 사용하기 위한 옥탄술폰산(OSA) 및 4차 부틸암모늄 히드록사이드(TBAOH)과 같은 고순도 이온 짝지음 시제를 발생시킬 수 있다.

상기 설명의 대부분이 이온 및 액체 크로마토그래피중의 발생된 염기 또는 산의 용도에 관련된 것이지만, 이러한 용도는 적정, 유체 주입 검정 및 포스트-칼럼 반응기와 같은 다른 분야에 적용될 수 있다.

특히, 발생된 염기는 (a) 통상적인 적정 검정(예를 들어, 문헌[Douglas A.Skoog and Donald M. West, Fundamentals of Analytical Chemistry, 4th Edition, Saunders College Publishing, San Francisco, 1982, Chapter 8 Theory of Neutralization, p. 195 or Douglas A.Skoog, Principles of Instrumental Analysis, 3rd Edition, Saunders College Publishing , San Francisco, 1985, Chapter 20 Potentiometric Methods, p. 638]에 기재됨), (b) 유체 주입 검정(예를 들어, 문헌[Theory and Automation, Skoog, Chapter 29, p.858-859]에 기재됨), 및 (c) 포스트-칼럼 반응기(예를 들어, 문헌[Paul R. Haddad and Peter E. Jackson, Ion Chromatography, Elsevier, New York, 1988, p. 387 and R.W.Frei Editor and K.Zech, Selective Sample Handling and Detection in High-Performance Liquid Chromatography, Elsevier, New York, 1988, p. 396]에 기재됨)에 공동으로 사용될 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 더욱 잘 설명하기 위해 기재한 것이다.

실시예

실시예 1. 대용량 K^+ 이온 공급 저장기를 사용하는 KOH 발생기를 사용한 KOH의 발생(도 2에 도시된 바와 같음)

칼럼 형태의 K^+ 이온 공급 저장기(10)(18-mm ID x 185-mm 길이) 및 칼럼 형태의 KOH 발생 챔버(12)(4-mm ID x 30-mm 길이)로 구성된 대용량 KOH 발생기를 구성시켰다. KOH 발생 챔버에 K^+ 형태의 18-μm, 8% 가교결합 술폰화된 스티렌/디비닐 벤젠 수지로 채웠다. K^+ 이온 공급 칼럼은 K^+ 형태의 18μm, 8% 가교결합 술폰화된 스티렌/디비닐 벤젠 수지의 175mm 길이 층 및 K^+ 형태의 50μm 폴리아크릴레이트 수지의 10mm 길이 층으로 구성되어 있다. 상기 기기를 30mA의 인가된 전류 및 1.0mL/분의 담체 유량의 조건하에 48시간 동안 시험하였다. 발생된 KOH 용액의 전도력 및 KOH 발생기의 작업 전압을 시험기간 동안 모니터링하였다. 검토 프로필(발생된 KOH 용액의 전도력 대 시간) 및 작업 전압 데이타는 도 13에 도시되어 있다. 기기는 44.4 시간 동안 KOH의 일정한 산출(1.0mL/분의 담체 유량에서 18.7mM KOH) 또는 49.7meq의 유효 용량을 나타내었다. 작업 44.4시간 후, K^+ 이온 공급 칼럼 내의 약산성 카르복실화된 수지층의 더 적은 전도성 중화 영역의 확장으로 인해 작업 전압이 275V(실험에서 사용된 전력 공급의 제한된 작업 전압)로 증가되었으며, 작업 전류 및 발생된 KOH 농도의 감소가 관찰되었다. 이러한 결과는 연장된 기간에 걸쳐 KOH 용액을 발생시키기 위한 큰 K^+ 이온 공급 칼럼을 사용하는 대용량 KOH 발생기의 이용 가능성을 나타낸다.

실시예 2. K^+ 이온 공급 칼럼을 통과하는 흐름을 이용하는 대용량 KOH 발생기를 이용한 KOH의 발생(도 4에 도시된 바와 같음)

K^+ 이온 공급 칼럼을 통과하는 흐름을 이용하는 대용량 KOH 발생기를 본 발명의 이러한 구체예를 평가하도록 구성시켰다(도 4). 칼럼 형태의 K^+ 이온 공급 저장기(10)(4-mm ID x 25-mm 길이) 및 KOH 발생 챔버(4-mm ID x 25-mm 길이) 둘 모두를 통과하는 흐름을 K^+ 형태의 18μm, 8% 가교결합 술폰화된 스티렌/디비닐 벤젠 수지로 채우고, 이들의 배출구에 다공성 Pt 프릿 전극을 장착시켰다. 원거리 저장기내의 100-mM KCl 용액을 1.0mL/분의 유량으로 K^+ 이온 공급 칼럼을 통한 흐름을 통해 연속적으로 펌핑시켰다. 대용량 KOH 발생기를 10.5, 21 및 30.5mM의 인가된 전류하에 23시간 동안 시험하였다. 실험 동안 작업 전압은 40 내지 60V 이었다. 도 14에는 1.0mL/분의 담체 유량에서 발생된 KOH 용액과 10.5, 21 및 30.5mA로 인가된 전류의 전도성 프로필이 도시되어 있다. 발생된 KOH의 농도는 인가된 전류에 직접 비례한다. 상기 결과는 연장된 기간에 걸쳐 KOH 용액을 발생시키기 위해 K^+ 이온 공급 칼럼을 통한 흐름을 이용해 대용량 KOH 발생기를 사용할 수 있다는 것을 보여준다.

실시예 3. K^+ 이온 공급 저장기를 사용한 대용량 발생기를 이용한 KOH 발생(도 3에 도시된 바와 같음)

K^+ 이온 공급원 저장기(10)를 사용하는 대용량 KOH 발생기를 본 발명의 이러한 바람직한 구체예를 평가하기 위해 구성하였다(도 3). KOH 발생 챔버(5.2-mm ID x 37-mm 길이)를 K^+ 형태의 18-μm, 8% 가교결합 술폰화된 스티렌/디비닐 벤젠 수지로 채우고, 이것의 배출구에 다공성 Pt 프릿 전극을 장착시켰다. K^+ 이온 공급원 저장기(10)를 2.0 M K_2HPO_4 용액으로 채웠다. 대용량 KOH 발생기를 30mA의 일전한 전류 및 1.0mL/분의 담체 유량하에 총 832시간 동안 연속적으로 작동시켰다. 작업 전압은 시험동안 약 60V 이었다. 상기 기기를 사용하여 발생된 KOH 용액을 정기적으로 모으고, 10mM 질산 표준물을 사용하여 적정하여, 발생된 KOH 농도를 측정하였다. 도 15에는 모아진 용액중의 측정된 KOH 농도가 도시되어 있다. 744시간에 걸쳐, 평균 측정된 KOH 농도는 17.7mM(n=18 및 RSD = 2.2%)이었으며, 이는 18.7mM의 이론상 농도의 95%에 상응하는 값이다. 상기 결과는 대용량 K^+ 이온 공급 저장기를 사용하는 대용량 KOH 발생기를 사용하여, 연장된 기간에 걸쳐 KOH 용액을 발생시키는 것을 용이하게 할 수 있다는 것을 나타낸다.

실시예 4. K^+ 이온 공급 저장기 및 세 KOH 발생 챔버를 사용하는 대용량 발생기를 사용한 KOH 발생(도 5에 도시된 바와 같음)

도 5에 도시된 바와 같이 K^+ 이온 공급 저장기 및 3 KOH 발생 챔버를 사용한 대용량 KOH 발생기를 구성시켰다. 각각의 KOH 발생 챔버(5.2-mm ID x 10-mm 길이)에 K^+ 형태의 18μm, 8% 가교결합 술폰화된 스티렌/디비닐 벤젠 수지로 채우고, 이것의 배출구에서 다공성 Pt 프릿 전극을 장착시켰다. K^+ 이온 공급 저장기에 2.0M K_2HPO_4 용액을 채웠다. 대용량 KOH 발생기를 사용하여, 10 내지 160mA의 인가된 전류 및 1.0 또는 2.0mL/분의 담체 유량하에 KOH 용액을 발생시켰다. 160mA로 인가된 전류가 2.0mL/분에서 50mM KOH를 발생시키기 위해 유지될 경우, KOH 발생기에 대한 작업 전압은 45V이었다.

KOH 발생기를 이용하여 상이하게 인가된 전류하에 발생된 KOH 농도를 10-mM 질산 표준물을 이용한 적정에 의해 측정하였다. 상기 결과는 표 1에 요약하였다. 이러한 KOH 발생기에서, 제 1 KOH 발생 챔버에 발생된 KOH 용액은 제 2 및 제 3 KOH 발생 챔버를 통해 흐른다. 제 2 및 제 3 KOH 발생 챔버중의 KOH 용액의 존재는 제 2 및 제 3 챔버내의 KOH 발생에 영향을 끼치지 못한다. 이러한 KOH 발생기의 전해질 산출 %는 이론적 제한값에 매우 근접한, 10mA에서 96.8% 내지 100mA에서 99.0%이었으며, 이는 표 1에 기재되어 있다. 인가된 전류와 발생된 KOH의 측정된 농도사이에는 우수한 상호관계(R^2 =0.9998)가 있다(도 16).

표 1. 대용량 KOH 발생기와 세 KOH 발생 챔버를 사용하여 발생된 KOH의 계산되고 측정된 농도

[표 1]

인가된 전류	유량, mL/분	계산된 농도, mM	측정된농도[a],mM(n=3)	산출율(n=3)	RSD율(n=3)
10mA	2.0	3.1	3.0	96.8	0.2
50mA	2.0	15.5	15.1	97.4	0.4
100mA	2.0	31.1	30.8	99.0	0.9
100mA	1.0	62.2	61.2	98.4	0.5
30mA+10mM NaOH	2.0	19.3	19.2	98.9	0.9
60mA+10mM NaoH	2.0	28.7	28.4	98.4	1.3

[a]측정한 횟수는 3회이다.

[b]산출율은 하기 식을 이용하여 계산하였다:

산출율 = (측정된 농도 - 계산된 농도)/계산된 농도 * 100

상기 결과는 일련의 연결 다중 KOH 발생 챔버가 발생된 KOH 농도를 증가시키기 위한 존속가능한 방법이라는 것을 보여준다. 또한, 상기 결과는 비교적 높은 농도의 KOH가 과도한 가열에 의해 제한되지 않으면서 다중 KOH 발생 챔버로 대용량 KOH 발생기를 이용하여 정확하게 발생될 수 있다는 것을 입증해 준다.

실시예 5. 다중 이온 교환 연결기를 갖는 KOH 발생 챔버를 사용한 대용량 KOH 발생기의 평가(도 6에 도시되어 있는 바와 같음)

도 7에 도시된 바와 같이 K^+ 이온 공급원 저장기가 구비된 대용량 KOH와 두개의 다중 이온 교환 연결기가 구비된 칼럼 형태의 KOH 발생 챔버를 구성하였다. K^+ 이온 공급 저장기를 2.0M K_2HPO_4 용액으로 채웠다. 칼럼 형태의 KOH 발생 챔버(12)((5.2-mm ID) x 10-mm 길이)를 K^+ 형태의 18㎛, 8% 가교결합 술폰화된 스티렌/디비닐 벤젠 수지로 채우고, 이것의 배출구에 다공성 Pt 프릿 전극을 장착시켰다. KOH 발생 칼럼을 하나 또는 두개의 이온 교환 연결기(각각 5mm의 접촉 직경을 가짐)를 사용하여 실험 동안 K^+ 이온 공급 저장기에 연결시켰다. 인가된 전류는 10 내지 90mA이었으며, 작업 전압을 모니터링하였다. 담체 유량을 2.0mL/분으로 유지시켰다.

KOH 발생기에 대해 결정된 인가된 전류에 대한 작업 전압의 의존도가 도 17에 도시되어 있다. 제공된 인가된 전류에 있어서, 두개의 이온 교환 연결기를 사용하는 발생기에 필요한 작업 전압은 하나의 이온 교환 연결기를 사용하는 발생기에 요구되는 전압보다 약 30% 낮다. 단일 KOH 발생 칼럼에서 다중 이온 교환 연결기의 사용은 K^+ 이온 공급 저장기로부터 KOH 발생 칼럼으로의 K^+ 이온의 이동 경로를 확실히 증가시켜, 기기 작업 전압을 감소시킨다. 상기 결과는 단일 KOH 발생 칼럼중의 다중 이온 교환 연결기의 사용이 비교적 높은 농도에서 KOH 발생을 촉진할 수 있는 방법이라는 것을 보여준다.

실시예 6. 대용량 KOH 발생기를 위한 상이한 음극 구성의 평가

도 3에 도시된 바와 같이, K^+ 이온 공급원 저장기를 사용하는 대용량 KOH 발생기를 구성시켰다. K^+ 이온 공급 저장기를 2.0M K_2HPO_4 용액으로 채웠다. 칼럼 형태의 KOH 발생 챔버(5.2-mm ID x 10-mm 길이)를 K^+ 형태의 18㎛, 8% 가교결합 술폰화된 스티렌/디비닐 벤젠 수지로 채웠다. KOH 발생 칼럼을 하나의 이온 교환 연결기(접촉 직경이 5mm)를 사용하여 K^+ 이온 공급 저장기에 연결시켰다. 세 음극 구성을 KOH 발생 칼럼에 대해 시험하였다: 하나의 다공성 Pt 프릿(4mm 직경)을 발생 칼럼의 배출구에 위치시키고, 두개의 다공성 Pt 프릿(4mm 직경)을 발생 칼럼의 유입구 및 배출구에 위치시키고, Pt 스크린을 형성시켜, KOH 발생 칼럼의 수지층 주위를 감쌌다. 인가된 전류는 1.0 내지 70mA이었으며, 작업 전압을 모니터링하였다. 담체 유량은 2.0mL/분으로 유지시켰다.

세 음극 구성에서 작동된 KOH에 대해 결정된 인가된 전류에 대한 작업 전압의 의존도가 도 18에 도시되어 있다. 60mA의 인가된 전류에서, 하나의 다공성 Pt 프릿이 음극으로서 사용될 경우, 작업 전압은 45V이며, 두개의 다공성 Pt 프릿이 음극으로서 사용될 경우, 40V이며, 음극이 형성된 Pt 스크린으로 구성되어 수지층을 둘러싸는 경우 29V이다. 상기 결과는 KOH 발생기의 작업 전압이 이온 교환 수지와 전극 사이의 접촉 영역의 증가를 현저하게 감소시켜, 비교적 고농도의 KOH가 과도한 가열의 제한 없이 발생될 수 있다는 것을 보여준다.

실시예 7. 수소 가스의 직결 고압 제거

직결 고압 가스 투과 제거 기기를 도 9에 도시된 고안에 따라 구성하였다. 바이오제너럴 인코포레이션(Biogeneral Inc.)(San Diego, CA)으로부터 획득한 중합 튜우빙(0.020-인치 OD x 0.010-인치 ID x 1.0 미터 길이)을 기기에서 가스 투과 튜우빙으로서 사용하였다. 실시예 4에 설명된 대용량 KOH 발생기를 사용하여 160mA까지 인가된 전류하에 발생된 KOH 용액중의 수소 가스 제거에 대해 기기를 시험하였다. 발생기에 대한 담체 유량은 2.0mL/분이었다. 일부 실험에서, 기기의 배출구는 2.0mL/분에서 1400psi의 압력 저하를 유도하는 0.005인치 ID PEEK 튜우빙 조각과 연결되어 있다; PEEK 튜우빙 배출구를 작고 깨끗한 유리병의 탈이온수중에 침수시켰으며, KOH 용액중의 수소 가스의 존재를 시각적으로 모니터링하였다(가스 거품의 형성에 의해 관찰됨). 일부 실험에서, KOH 발생기 및 가스 제거 기기는 도 10에 도시된 바와 같이 이온 크로마토그래피 시스템에 설치되어 있으며, 도 9에 도시된 바와 같이, 크로마토그래피 시스템 용리제의 흐름은 가스 투과가능한 튜우빙의 외측을 감싸는데 사용되어 방출된 수소 가스를 제거하고, 주변 공기로부터 이산화탄소의 재흡착을 방해한다.

직결 고압 가스 제거 기기는 수소 가스를 제거하는데 매우 효과적이다. 수소 가스 거품은 160mA 이하로 인가된 전류에서 발생된 KOH 용액중에 시각적으로 관찰되지 않는다. 도 19에는 기기를 사용하여 수득된 상이한 전류에서 측정된

기준선 피크에서 피크로의 잡음이 도시되어 있다; 이들은 통상적인 이온 크로마토그래피 시스템으로 획득된 값과 유사하다. 160mA의 인가된 전류하에서, 수소 가스는 약 1.1mL/분의 속도에서 발생되었다(14.7psi에서의 가스 부피). 따라서, 기기의 가스 제거 효과는 매우 현저하며, 특히 사용된 튜우빙의 길이가 단지 1.0미터이며, 이것의 내부 부피가 단지 51μℓ라는 점이 특히 주시될만 하다.

실시예 8. 이온 크로마토그래피에 의한 보통의 음이온의 이소크래틱 및 구배 분리에서 대용량 KOH의 용도

대용량 KOH 발생기로 구성된 이온 크로마토그래피 시스템, 직결 고압 가스 제거 기기 및 보통의 다이오넥스 이온 크로마토그래피 시스템 요소를 도 10에 도시된 바와 같이 조립하였다. 사용된 대용량 KOH 발생기는 실시예 3에 설명된 발생기와 유사하였다. 실시예 7에 설명된 직결 고압 가스 제거 기기를 사용하였다. 다이오넥스 AS 11 칼럼(4-mm ID x 250-mm 길이)을 분석적 분리 칼럼으로서 사용하였다. 이소크래틱 분리 실험에서, 대용량 KOH 발생기를 40mA의 일정한 전류로 인가하여 2.0mL/분에서 12.4mM KOH를 발생시켰다. 구배 분리 실험에서, 대용량 KOH 발생기로 인가된 전류를 20초 당 0.5mA의 단계에서 2.0mA에서 50mA로 변화시켜, 2.0mL/분에서 0.6 내지 15.5mM의 KOH의 구배를 발생시켰다.

도 20 및 21에는 각각 플루오르화물, 염화물, 질산염, 황산염 및 인산염의 대표적인 이소크래틱 및 구배 분리법이 도시되어 있다. 도 22에는 대용량 KOH 발생기를 사용하여 발생된 16 연속적인 KOH 구배의 재현가능한 오버레이가 도시되어 있다. KOH 구배 동안 크로마토그래피 기준선 이동이 도 21에 도시된 크로마토그램의 50nS보다 적다는 것을 지적할 가치가 있다. 동일한 히드록사이드 구배가 통상적인 구배 펌프를 사용하여 발생된다면, 기준선 이동은 일반적으로 약 500 내지 1500nS이다. 이러한 결과는 고순도 KOH 용액이 대용량 KOH 발생기를 사용하여 재현가능하게 발생될 수 있으며, 이온 크로마토그래피에서 용리제로서 효과적으로 사용될 수 있다는 것을 입증해 준다. 또한, 이러한 결과는, 다음 실시예서 설명될 바와 같이, 구배 분리 동안 직결 발생된 고순도 히드록사이드 용액의 사용이 최소 기준선 이동을 초래하기 때문에 이온 크로마토그래피 방법의 성능이 증진될 수 있다는 점을 암시한다.

실시예 9. 이온 크로마토그래피에 의한 고순도 물중의 근소한 음이온의 측정에서 대용량 KOH 발생기의 용도

다이오넥스 출원 노트 113에는 고순도 물중의 근소한 음이온을 측정하는 방법이 설명되어 있다. 이 방법에서, 큰 부피의 직접 주입 방법이 사용되었으며(샘플 루프는 750μL임), 표적 음이온을 NaOH 구배를 사용하여 다이오넥스 마이크로보어 AS 11 칼럼(Dionex microbore AS 11 column)(2-mm ID x 250-mm 길이)상에서 분리하였다. 도 23은 전형적인 크로마토그램이 NaOH 구배(0.5 내지 26mM NaOH)가 구배 펌프를 사용하여 발생되고, NaOH 용액이 통상적인 수단에 의해 제조될 경우 수득된다는 것을 보여준다. 기준선 이동은 구배 동안 약 500nS이다. 기준선 이동은 NaOH 용액이 용액 제조 및 사용 동안, 심지어는 예방 조치동안 주변 공기하에서 이산화탄소로 용이하게 오염되기 때문에 발생한다.

대용량 KOH 발생기에 의해 발생된 고순도 KOH 용리제의 사용 이점을 입증하기 위해, 실시예 8에서 사용된 시스템과 유사한 이온 크로마토그래피 시스템을 조립하였다. 다이오넥스 마이크로보어 AS-11 칼럼을 분석적 분리 칼럼으로서 사용하였다. 대용량 KOH 발생기에 인가된 전류는 17초당 0.4mA의 단계에서 0.4 내지 21mA로 하전되어 0.5mL/분에서 0.5 내지 26mM의 KOH 구배를 발생시켰다.

도 24에는 0.9 내지 3.0ppb의 수준에서 10 음이온으로 스파이크된 탈이온수의 샘플에 대해 수득된 대표적인 크로마토그램이 도시되어 있다. 대용량 KOH 발생기로 발생된 KOH 용액은 사실상 탄산염으로 오염되지 않았기 때문에, 관찰된 기준선 이동은 구배 동안 80nS 미만이었다. KOH 발생기를 이용하여 수득된 구배 동안 현저하게 적은 기준선 이동은

상기 방법의 성능 증진을 유도한다. 이러한 결과는 이온 크로마토그래피 방법의 성능이 대용량 KOH 발생기를 사용하여 증진될 수 있다는 것을 보여준다.

실시예 10. 대용량 $CH_3SO_3^-$ 이온 공급 저장기를 사용하는 대용량 MSA 발생기를 사용한 메탄술폰산(MSA)의 발생

$CH_3SO_3^-$ 이온 공급 저장기를 사용하는 대용량 MSA 발생기를 본 발명의 바람직한 구체예를 평가하기 위해 구성하였다. MSA 발생 칼럼(7-mm ID x 10-mm 길이)을 $CH_3SO_3^-$ 형태의 20-μm, 8% 가교결합 강염기성(4기 아민 작용기) 스티렌/디비닐 벤젠 수지로 채우고, Pt 스크린 음극을 장착시켰다. $CH_3SO_3^-$ 이온 공급 저장기를 2.0M $NH_4CH_3SO_3$ 용액으로 채웠다. 대용량 MSA 발생기를 사용하여, 10 내지 100mA로 인가된 전류 및 1.0 또는 2.0mL/분의 담체 유량하에 MSA 용액을 발생시켰다. 대용량 MSA 발생기에 대한 작업 전압은 10mA에서 9.5V, 50mA에서 30V 및 100mA에서 38.5V이었다. 10, 40 및 80mA에서 발생된 MSA의 농도를 10-mM NaOH 표준물을 이용하여 적정에 의해 측정하였다. 도 25는 인가된 전류와 측정된 발생된 MSA의 농도 사이의 우수한 상관관계($R^2=0.9997$)가 있음을 보여준다. 일부 실험에서, 대용량 MSA 발생기로 인가된 전류를 5초 당 1.0mA의 단계에서 28.5mA 내지 70mA로 변화되어, 1.0mL/분에서 17.7mM 내지 43.5mM의 구배를 형성하였다. 도 26은 대용한 MSA 발생기를 사용하여 발생된 16 연속적인 MSA 구배의 재현가능한 오버레이를 보여준다. 이러한 결과는 대용량 MSA 발생기가 정확하고 재현가능하게 원하는 농도에서 MSA를 발생시키는데 사용될 수 있다는 것을 보여준다.

실시예 11. 이온 크로마토그래피에 의한 양이온 분리에서 대용량 MSA 발생기의 용도

대용량 MSA 발생기, 직결 고압 가스 제거 기기 및 보통의 다이오넥스 이온 크로마토그래피 시스템 요소로 구성된 이온 크로마토그래피 시스템을 조립하였다. 실시예 10에 설명된 대용량 MSA 발생기를 사용하였다. 실시예 7에 설명된 직결 고압 가스 제거 기기를 사용하였다. 다이오넥스 CS12A 칼럼(4-mm ID x 250-mm 길이)을 분석적 분리 칼럼으로서 사용하였다. 대용량 MSA 발생기에 인가된 전류는 5초당 1.0mA의 단계에서 28.5mA 내지 70mA로 변화되어, 1.0mL/분에서 17.7mM 내지 43.5mM의 MSA 구배를 발생시켰다. 일부 실험에서, 1.0mL/분에서 17.7mM에서 43.5mM으로의 MSA 구배를, 탈이온수 및 시제 등급 MSA로부터 제조된 100mM MSA 용액을 갖는 다이오넥스 GP40 구배 펌프를 사용하여 발생시켰다.

도 27에는 대용량 MSA 발생기를 사용하여 발생된 MSA 구배를 이용한 10 양이온의 대표적인 구배 분리가 도시되어 있다. 도 28에는 대용량 MSA 발생기 또는 GP40 구배 펌프로 발생된 동일한 MSA 구배를 사용하여, 표준 이하의 μg/L 수준에서 10 양이온으로 스파이크된 고순도 물 샘플에 대해 수득된 두가지의 대표적인 크로마토그램의 오버레이가 도시되어 있다. 상기 결과는, GP40 펌프 구배보다 상기 구배동안 MSA 발생기 구배가 더 낮은 검출기 배경 및 더 작은 기준선 이동을 산출한다는 것을 보여준다. 이러한 개선은 발생된 대용량 MSA를 이용하여 발생된 MSA 용액이 시제 등급 MSA에 존재할 수 있는 고순도이며, 오염되지 않는다는 점에 기여할 수 있다.

또한, 상기 결과는 칼슘, 스트로튬 및 바륨의 용리가 MSA 발생기 구배를 사용하여 수득된 크로마토그램과 비교할 경우, GP40 펌프 구배를 사용하여 수득된 크로마토그램에서 약 1분 지연된다는 것을 보여준다. 대용량 MSA 발생기 및 직결 고압 가스 제거 기기를 사용하는 이온 크로마토그래피 시스템에서, 두 기기의 총 불활성 부피는 0.1mL 미만이었다. 다른 한편으로, 사용된 GP40 구배 펌프는 약 1.0mL의 총 불활성 부피를 가졌다(밸브 및 펌프 헤드에 비례하는 불활성 부피로 구성). 도 29는 대용량 MSA 발생기 및 GP40 구배 펌프를 사용하여 발생된 MSA 구배가 비교되어 도시되어 있다. 상기 결과는 MSA 발생기 구배의 프로필이 MSA 구배에서 최소의 연장을 갖는 반면, 현저한 구배 지연은 GP40 구배 펌프가 사용될 경우 관찰된다는 것을 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 양이온 공급원 저장기에 양이온 공급원을 제공하는 단계,

(b) 양이온 수송 브릿지를 제공하면서, 사실상 액체 흐름을 방해하는 제 1 장벽에 의해 양이온 공급원 저장기로부터 분리된 제 1 염기 발생 챔버를 통해 수성액 스트림을 흐르게 하는 단계,

(c) 양이온 공급원 저장기와 전기적으로 연통하는 양극과 제 1 염기 발생 챔버와 전기적으로 연통하는 음극 사이에 전위를 인가하여, 제 1 염기 발생 챔버에서 히드록사이드 이온을 전해적으로 발생시키고, 양이온 공급원 저장기의 양이온을 제 1 장벽쪽으로 전기이동시키고, 제 1 장벽을 가로질러 음극쪽으로 이동된 양이온을 히드록사이드 이온과 결합시켜 양이온 히드록사이드를 형성시키는 단계, 및

(d) 제 1 염기 발생 챔버로부터의 유출물로서 수성액 스트림중의 양이온 히드록사이드를 회수하는 단계를 포함하여, 염기를 발생시키는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 양이온 공급원이 염 용액 및 양이온 히드록사이드 용액으로 구성된 군으로부터 선택된 양이온 함유 용액을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 양이온 함유 용액을 원거리 저장기로부터 펌핑하여 양이온 공급원 저장기에 공급함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 양이온 함유 용액의 스트림을 양이온 저장기로부터 원거리 저장기로 재순환시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 양이온 공급원 저장기의 용적이 제 1 염기 발생 챔버 용적의 약 5배 이상임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 제 1 염기 발생 챔버가 가압되고, 제 1 염기 발생 챔버에서 유지된 압력이 양이온 공급원 저장기에서 유지된 압력의 약 2배 이상임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 양이온 공급원이 양이온 히드록사이드를 형성하는 유형의 교환가능한 양이온을 포함하는 양이온 교환층을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 양이온 교환층이 고정층의 양이온 교환 수지 입자 또는 수성액에 현탁된 양이온 교환 수지 입자를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 7 항에 있어서, 양이온 교환층이 장벽에 근접한 다운스트림 약산성 층부 및 제 1 장벽 말단쪽의 업스트림 강산성 층부를 포함하며, 업스트림 및 다운스트림부는 유체 연통되므로써, 약산성 층부상에서의 양극에서 발생된 히드로늄 이온의 음극쪽으로의 이동이 양이온의 이동과 비교하여 느림을 특징으로 하는 방법

청구항 10.

제 7 항에 있어서, 양이온 함유 용액의 공급원을 원거리 저장기로부터 연속적으로 펌핑하여 양이온 저장기에 공급함을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 양이온 함유 용액의 스트림을 원거리 저장기로 재순환시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제 1 항에 있어서, 양이온 공급원 저장기내의 양이온을 제 2 장벽을 통해 제 1 염기 발생 챔버로 전기이동시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 제 2 염기 발생 챔버, 및 양이온 공급원 저장기와 염기 발생 챔버 사이에 위치한 제 2 장벽을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 1 항에 있어서,

(e) 단계(d)에서 발생된 양이온 히드록사이드, 및 검출하려는 음이온을 크로마토그래프로 분리시키는 크로마토그래피 분리기를 통해 검출되는 음이온을 함유하는 액체 샘플을 흐르게 하여, 크로마토그래피 유출물을 형성시키는 단계, 및

(f) 추가 처리 또는 비처리하에, 크로마토그래피 유출물을 크로마토그래피 유출물중의 분리된 이온이 검출되는 검출기를 통과시키는 단계를 추가로 포함하여, 음이온 검정 시스템용 염기 용리제를 형성시키는데 이용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제 14 항에 있어서, 단계(e)와 (f) 사이에

(g) 크로마토그래피 유출물을 양이온 교환층을 포함하는 억제기를 통해 흐르게 하여, 양이온 히드록사이드를 약하게 이온화된 형태로 전환시키는 단계로서, 크로마토그래피 유출물이 검출기를 통과하는 억제기 유출물로서 존재하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 단계(e) 전에

(h) 구배 펌프를 통해 하나 이상의 구배 용리제를 양이온 히드록사이드 용리제 스트림으로 펌핑시키는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제 14 항에 있어서, 크로마토그래피 유출물로부터 압력 제한 다운스트림을 통과시키므로써 크로마토그래피 유출물을 가압시킴을 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.

(a) 음이온 공급원 저장기에 음이온 공급원을 제공하는 단계,

(b) 음이온 수송 브릿지를 제공하면서, 사실상 액체 흐름을 방해하는 제 1 장벽에 의해 음이온 공급원 저장기로부터 분리된 제 1 산 발생 챔버를 통해 수성액 스트림을 흐르게 하는 단계,

(c) 음이온 공급원 저장기와 전기적으로 연통하는 음극과 제 1 산 발생 챔버와 전기적으로 연통하는 양극 사이에 전위를 인가하여, 제 1 산 발생 챔버에서 히드로늄 이온을 전해적으로 발생시키고, 음이온 공급원 저장기의 음이온을 제 1 장벽쪽으로 전기이동시키고, 제 1 장벽을 가로질러 양극쪽으로 이동된 음이온을 히드로늄 이온과 결합시켜 산을 형성시키는 단계, 및

(d) 제 1 산 발생 챔버로부터의 유출물로서 수성액 스트림중의 산을 회수하는 단계를 포함하여, 산을 발생시키는 방법.

청구항 19.

제 18 항에 있어서, 음이온 공급원이 염 용액 및 산 용액으로 구성된 군으로부터 선택된 음이온 함유 용액을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

제 18 항에 있어서, 음이온 함유 용액을 원거리 저장기로부터 펌핑하여 음이온 공급원 저장기에 공급함을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

제 20 항에 있어서, 음이온 함유 용액의 스트림을 음이온 저장기로부터 원거리 저장기로 재순환시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 22.

제 18 항에 있어서, 음이온 공급원 저장기의 용적이 제 1 산 발생 챔버 용적의 약 5배 이상임을 특징으로 하는 방법.

청구항 23.

제 18 항에 있어서, 제 1 산 발생 챔버가 가압되고, 제 1 산 발생 챔버에서 유지된 압력이 음이온 공급원 저장기에서 유지된 압력의 약 2배 이상임을 특징으로 하는 방법.

청구항 24.

제 18 항에 있어서, 양이온 공급원이 산을 형성하는 유형의 교환가능한 음이온을 포함하는 음이온 교환층을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 25.

제 24 항에 있어서, 음이온 교환층이 고정층의 이온 교환 수지 입자 또는 수성액에 현탁된 이온 교환 수지 입자를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 26.

제 24 항에 있어서, 음이온 교환층이 장벽에 근접한 다운스트림 약염기성 층부 및 제 1 장벽 말단쪽의 업스트림 강염기성 층부를 포함하며, 업스트림 및 다운스트림부는 유체 연통되므로써, 약염기성 층부상에서의 음극에서 발생된 히드록사이드 이온의 양극쪽으로의 이동이 음이온의 이동과 비교하여 느림을 특징으로 하는 방법

청구항 27.

제 24 항에 있어서, 음이온 함유 용액의 공급원을 원거리 저장기로부터 연속적으로 펌핑하여 음이온 저장기에 공급함을 특징으로 하는 방법.

청구항 28.

제 27 항에 있어서, 음이온 함유 용액의 스트림을 원거리 저장기로 재순환시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 29.

제 18 항에 있어서, 음이온 공급원 저장기내의 음이온을 제 2 장벽을 통해 제 1 산 발생 챔버로 전기이동시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 30.

제 18 항에 있어서, 하나 이상의 제 2 음이온 발생 챔버, 및 음이온 공급원 저장기와 음이온 발생 챔버 사이에 위치한 제 2 장벽을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 31.

제 18 항에 있어서,

(e) 단계(d)에서 발생된 산, 및 검출하려는 양이온을 크로마토그래프로 분리시키는 크로마토그래피 분리기를 통해 검출되는 양이온을 함유하는 액체 샘플을 흐르게 하여, 크로마토그래피 유출물을 형성시키는 단계, 및

(f) 추가 처리 또는 비처리하에, 크로마토그래피 유출물을 크로마토그래피 유출물중의 분리된 양이온이 검출되는 검출기를 통과시키는 단계를 추가로 포함하여, 양이온 검정 시스템용 산 용리제를 형성시키는데 이용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 32.

제 31 항에 있어서, 단계(e)와 (f) 사이에

(g) 크로마토그래피 유출물을 음이온 교환층을 포함하는 억제기를 통해 흐르게 하여, 산을 약하게 이온화된 형태로 전환시키는 단계로서, 크로마토그래피 유출물이 검출기를 통과하는 억제기 유출물로서 존재하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 33.

제 32 항에 있어서, 단계(c) 전에

(h) 구배 펌프를 통해 하나 이상의 구배 용리제를 산 용리제 스트림으로 펌핑시키는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 34.

제 31 항에 있어서, 크로마토그래피 유출물로부터 압력 제한 다운스트림을 통과시키므로써 크로마토그래피 유출물을 가압시킴을 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 35.

(a) 음이온 또는 양이온의 공급원을 함유하는 이온 공급원 저장기,

(b) 유입구 및 배출구가 구비된 산 또는 염기 발생 챔버,

(c) 양이온 또는 음이온중 한 전하의 이온을 위한 이온 수송 브릿지를 제공하면서, 액체 흐름을 사실상 방해하는, 이온 공급원 저장기와 산 또는 염기 발생 챔버 사이에 위치한 하전된 제 1 장벽,

(d) 이온 공급원 저장기와 전기적으로 연통하는 제 1 전극,

(e) 제 1 산 또는 염기 발생 챔버와 전기적으로 연통하는 제 2 전극, 및

(f) 산 또는 염기 발생 챔버 유입구와 유체 연통하는 수성액 공급원을 포함하는 산 또는 염기를 발생시키는 장치.

청구항 36.

제 35 항에 있어서,

(g) 제 1 전극과 제 2 전극사이에 전위를 인가하기 위한 전력 공급기를 추가로 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 37.

제 36 항에 있어서, 산 또는 염기 발생 챔버에서 발생된 산 또는 염기가 관심있는 양이온 또는 음이온중 한 전하의 이온의 검정을 위한 용리제 스트림으로써 사용되며,

(h) 검출하려는 이온의 액체 샘플 스트림을 주입하기 위한 샘플 주입구,

(i) 유입구와 배출구가 구비되어 있으며, 관심있는 이온을 분리하기 위한 크로마토그래피 분리기로서, 유입구가 샘플 주입구, 및 산 또는 염기 발생기 배출구와 유체 연통되어, 크로마토그래피 유출물이 배출구로부터 배출되는 크로마토그래피 분리기, 및

(j) 크로마토그래피 유출물중의 관심있는 분리된 이온을 검출하기 위한 크로마토그래피 분리기와 유체 연통되는 검출기를 추가로 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 38.

제 37 항에 있어서,

(k) 제 1 산 또는 염기 발생 챔버에서 발생된 이온 함유 용액으로 하나 이상의 구배 용리제를 펌핑하기 위한 구배 펌프를 추가로 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 39.

제 37 항에 있어서,

(k) 제 1 산 또는 염기 발생 챔버 배출구와 유체 연통되는 흐름 제한기를 추가로 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 40.

제 35 항에 있어서, 이온 공급원 저장기에 유입구 및 배출구가 구비되어 있으며,

(g) 유입구 및 배출구가 구비된 이온 함유 용액을 위한 원거리 저장기, 및

(h) 이온 함유 용액을 원거리 저장기 배출구로부터 이온 공급원 저장기 유입구로 펌핑하기 위한 펌프를 추가로 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 41.

제 40 항에 있어서,

(i) 이온 공급원 저장기 배출구와 원거리 저장기 유입구를 연결하는 재순환 도관을 추가로 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 42.

제 33 항에 있어서, 이온 공급원 저장기의 용적이 산 또는 염기 발생기 챔버 용적의 5배 이상임을 특징으로 하는 장치.

청구항 43.

제 35 항에 있어서, 양이온 공급원이 산 또는 염기를 형성하는 유형의 교환가능한 이온을 포함하는 이온 교환층을 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 44.

제 43 항에 있어서, 이온 교환층이 고정층의 이온 교환 수지 입자 또는 수성액에 현탁된 이온 교환 수지 입자를 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 45.

제 43 항에 있어서, 이온 교환층이 서로 유체 연통되는, 제 1 장벽에 근접한 다운스트림 약산성 또는 약염기성부, 및 약산성 또는 약염기성부의 전하와 동일한 전하의 업스트림 강산성 또는 강염기성부를 포함하는 이온 교환 수지 입자층을 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 46.

제 35 항에 있어서, 이온 공급원 저장기와 제 1 산 또는 염기 발생 챔버 사이에 위치한 제 1 장벽과 동일한 유형의 제 2 장벽을 추가로 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 47.

제 35 항에 있어서,

(g) 제 1 장벽과 제 2 전극 사이에 위치하며, 이들 사이의 이온 경로를 제공하는 제 1 장벽과 동일한 전하의 교환가능한 이온을 갖는 이온 교환 수지층을 추가로 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 48.

제 35 항에 있어서,

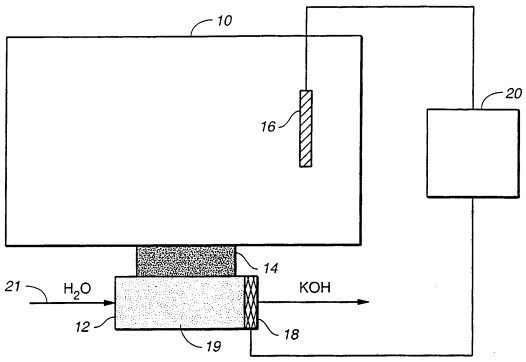
(g) 산 또는 염기 발생 챔버에서 제 2 전극과 제 1 장벽 사이에 위치하며, 이들 사이의 이온 경로를 제공하는 제 1 장벽과 동일한 전하의 하전된 스크린을 추가로 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 49.

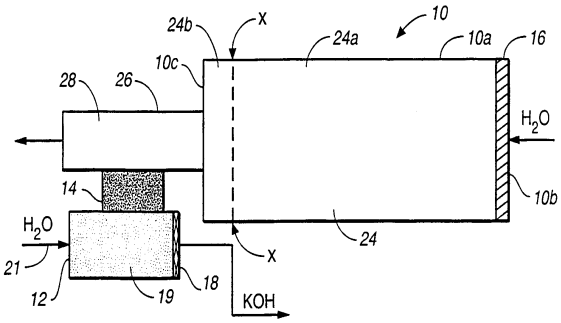
제 35 항에 있어서, 산 또는 염기 발생 챔버에서 제 2 전극과 제 1 장벽 사이에 하전되지 않은 스크린을 추가로 포함함을 특징으로 하는 장치.

도면

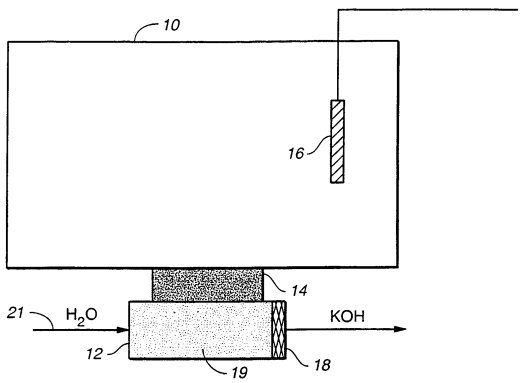
도면 1



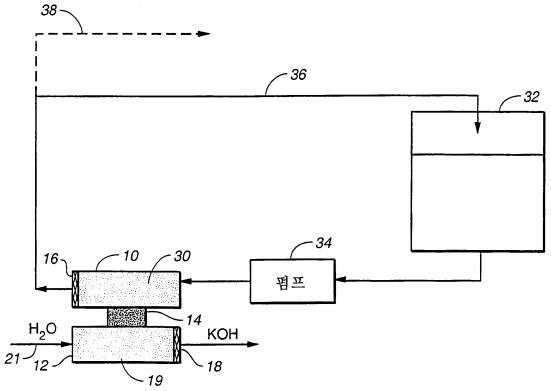
도면 2



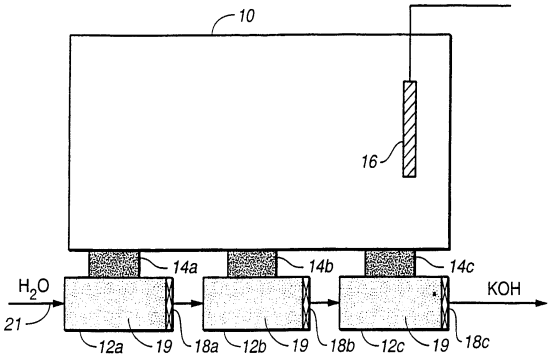
도면 3



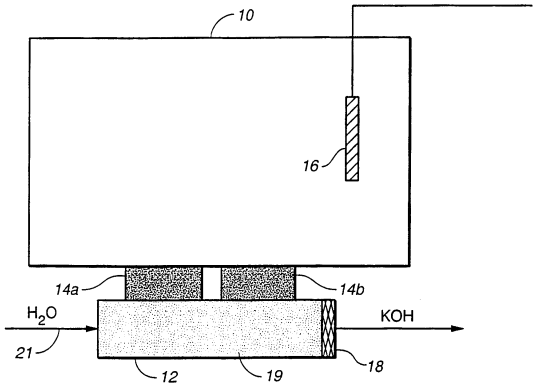
도면 4



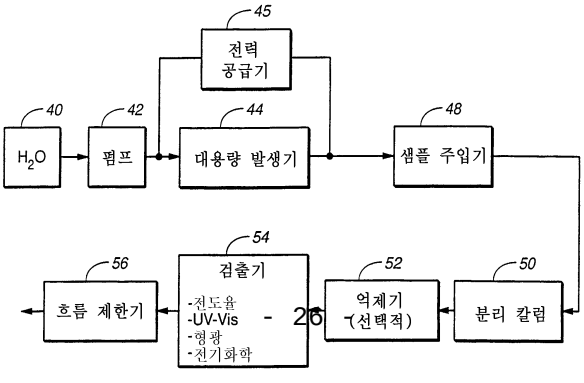
도면 5



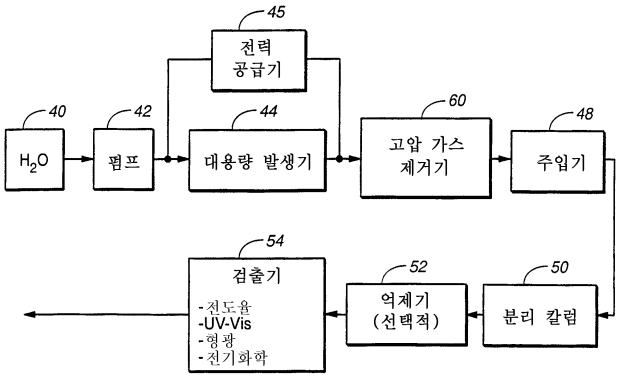
도면 6



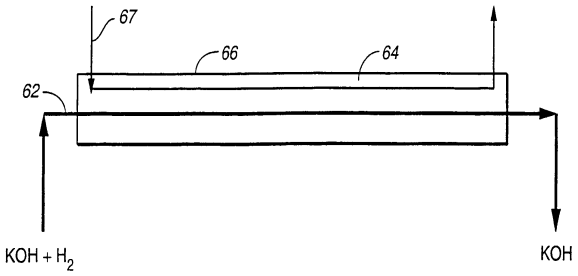
도면 7



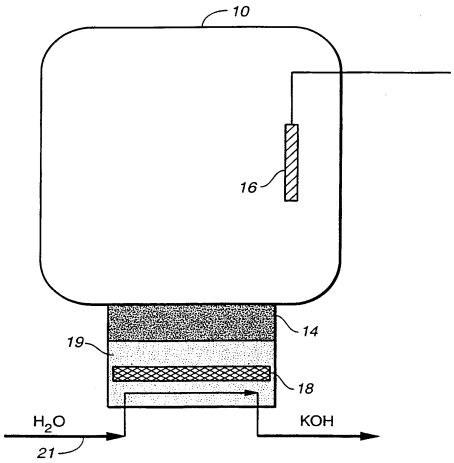
도면 8



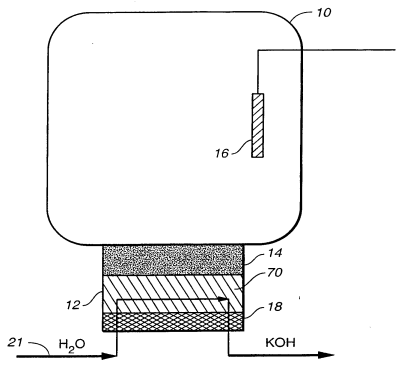
도면 9



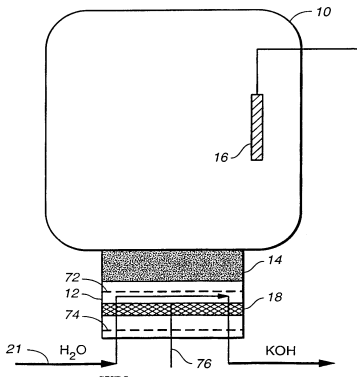
도면 10



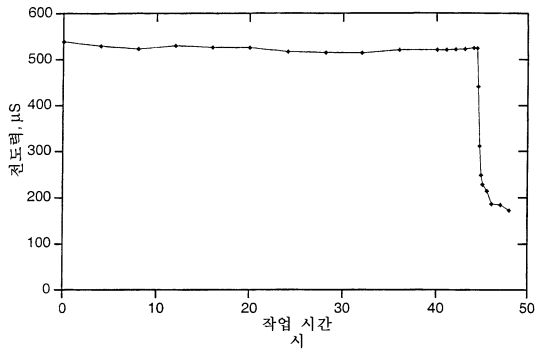
도면 11



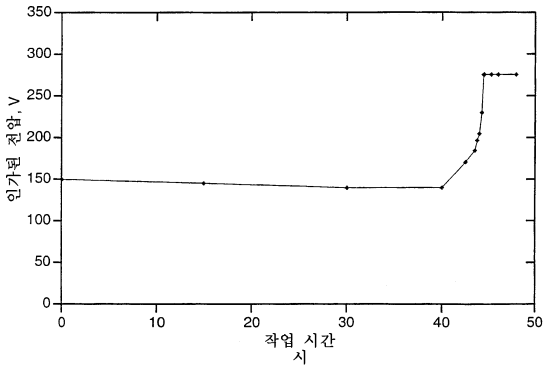
도면 12



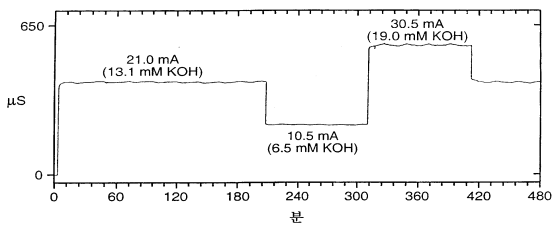
도면 13a



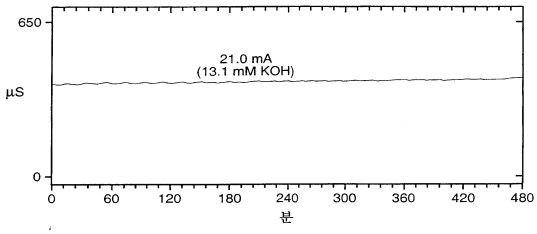
도면 13b



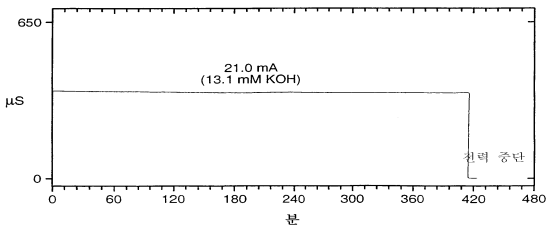
도면 14a



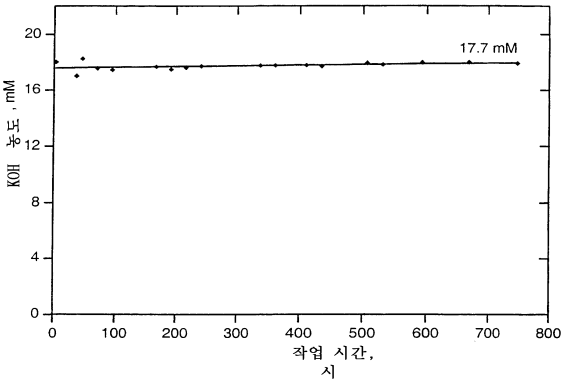
도면 14b



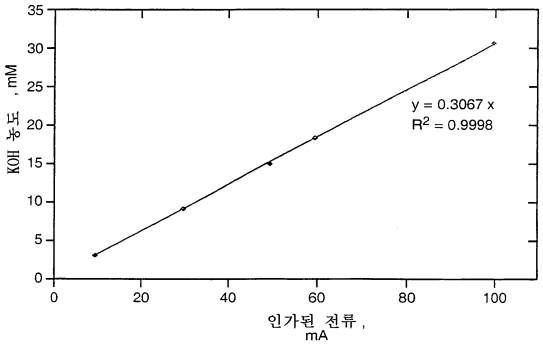
도면 14c



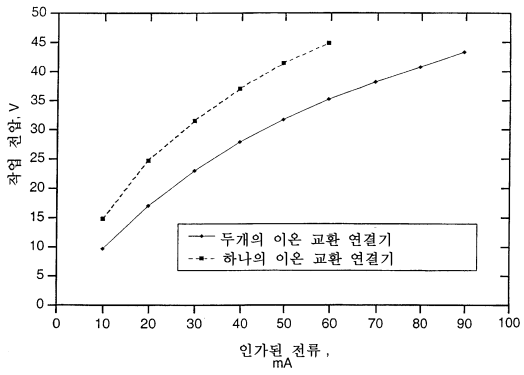
도면 15



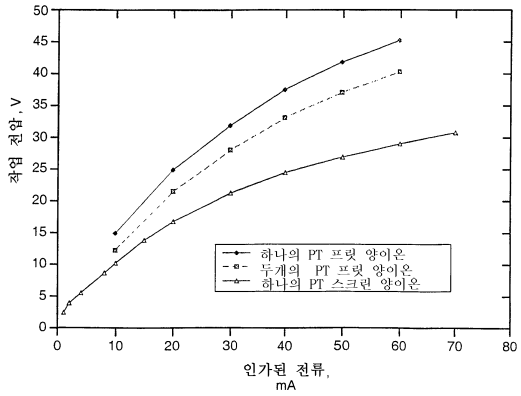
도면 16



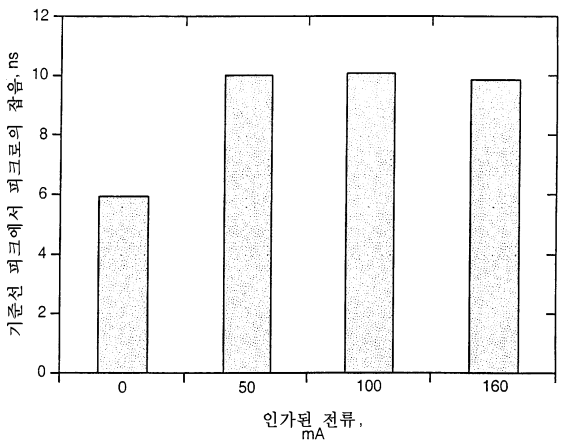
도면 17



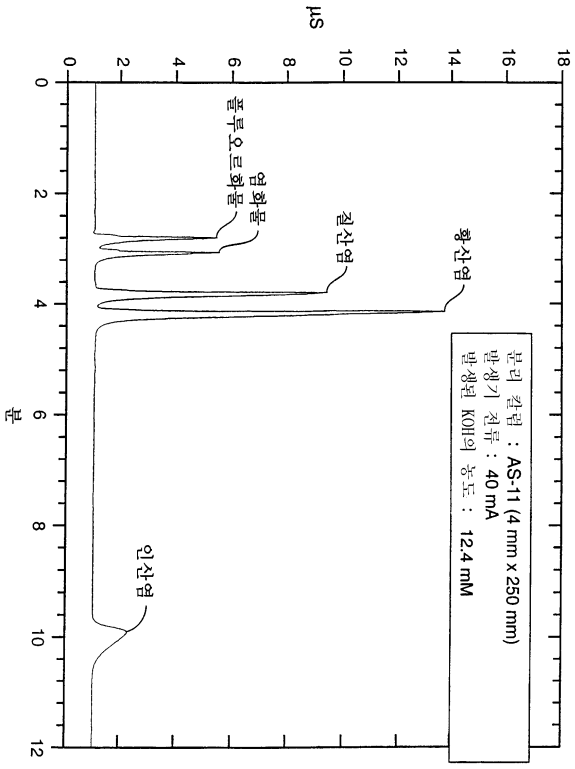
도면 18



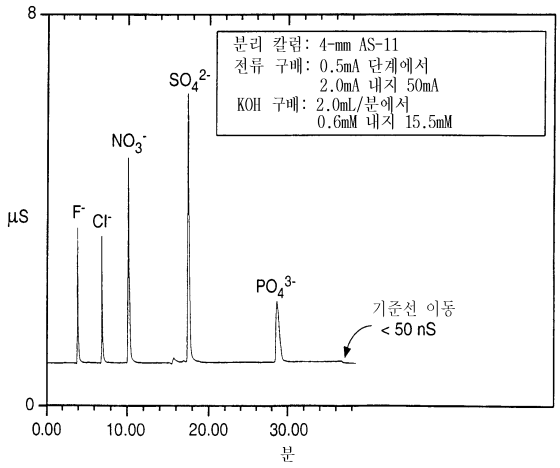
도면 19



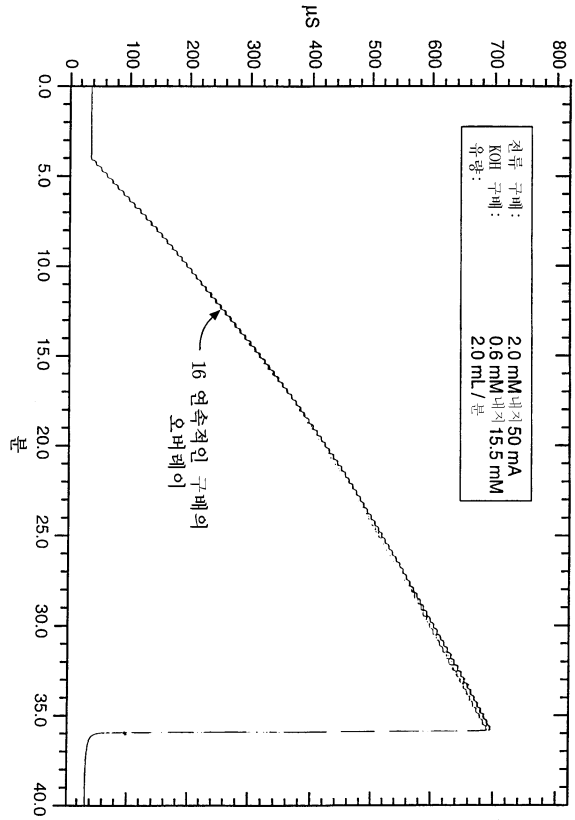
도면 20


μS
분
플루오르화물
염화물
질산염
황산염
인산염
분리 칼럼 : AS-11 (4 mm x 250 mm)
발생기 전류 : 40 mA
발생된 KOH의 농도 : 12.4 mM

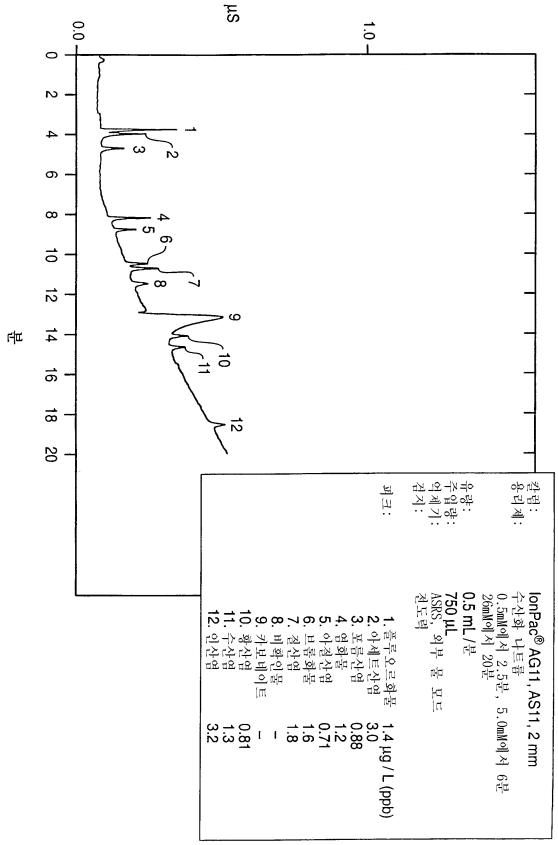
도면 21


분리 칼럼: 4-mm AS-11
전류 구배: 0.5mA 단계에서
2.0mA 내지 50mA
KOH 구배: 2.0mL/분에서
0.6mM 내지 15.5mM
F-
Cl-
NO3-
SO4 2-
PO4 3-
기준선 이동
< 50 nS
μS
분

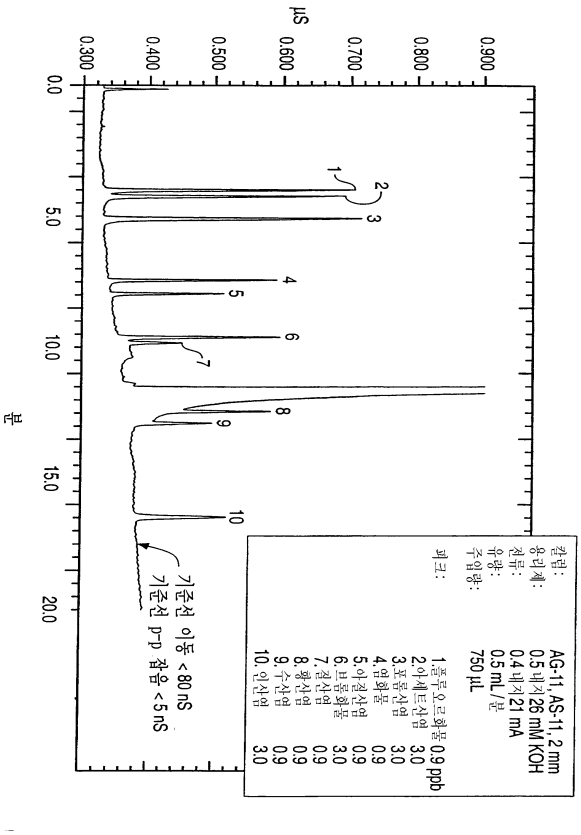
도면 22


μS
분
전류 구배:
KOH 구배:
유량:
2.0 mM 내지 50 mA
0.6 mM 내지 15.5 mM
2.0 mL/분
16 연속적인 구배의 오버레이

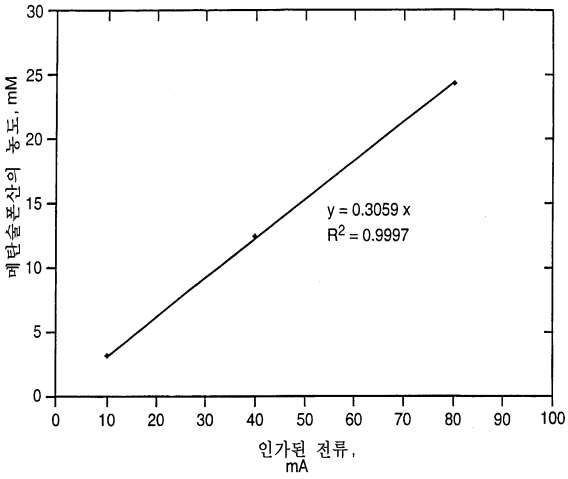
도면 23


μS
분
컬럼:
용리제:
IonPac® AG11, AS11, 2 mm
수산화 나트륨
0.5mM에서 2.5분, 5.0mM에서 6분
25mM에서 20분
유량:
주입량:
억제기:
검지:
피크:
0.5 mL/분
750 μL
ASRS® 외부 물 모드
전도력
1. 폴루오르화물 1.4 μg/L (ppb)
2. 아세트산염 3.0
3. 포름산염 0.88
4. 염화물 1.2
5. 아질산염 0.71
6. 브롬화물 1.6
7. 질산염 1.8
8. 베타인 물 –
9. 카보네이트 –
10. 황산염 0.81
11. 수산염 1.3
12. 인산염 3.2

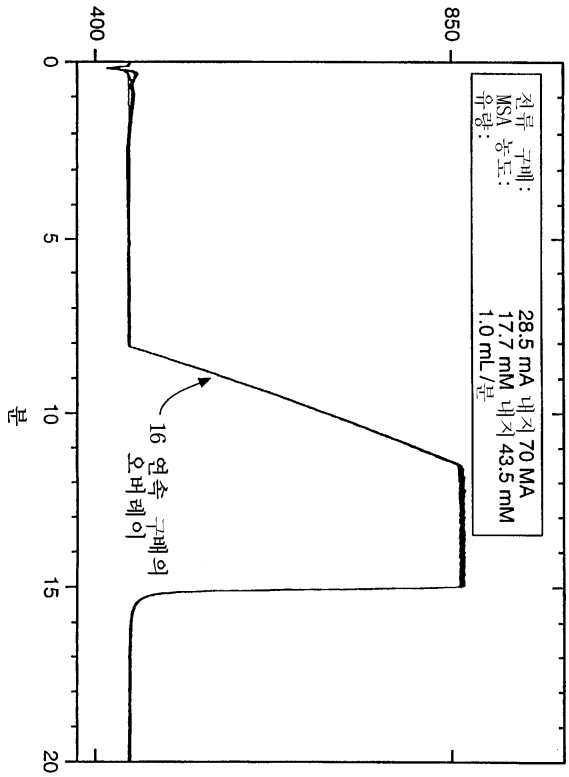
도면 24


μS
분
기준선 이동 < 80 nS
기준선 p-p 잡음 < 5 nS
칼럼: AG-11, AS-11, 2 mm
용리제: 0.5 내지 26 mM KOH
전류: 0.4 내지 21 mA
유량: 0.5 mL/분
주입량: 750 μL
피크: 1. 플루오르화물 0.9 ppb
2. 아세트산염 3.0
3. 포름산염 3.0
4. 염화물 0.9
5. 아질산염 0.9
6. 브롬화물 3.0
7. 질산염 0.9
8. 황산염 0.9
9. 수산염 0.9
10. 인산염 3.0

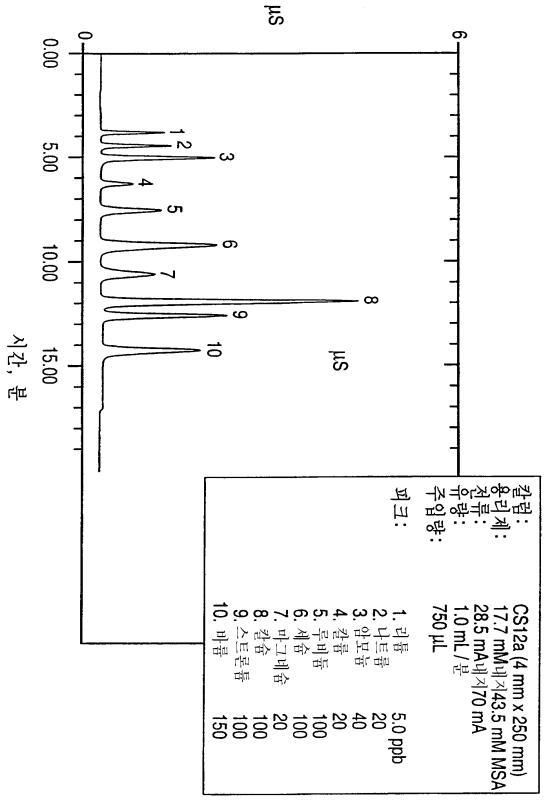
도면 25


메탄술폰산의 농도, mM
인가된 전류, mA
y = 0.3059 x
R2 = 0.9997

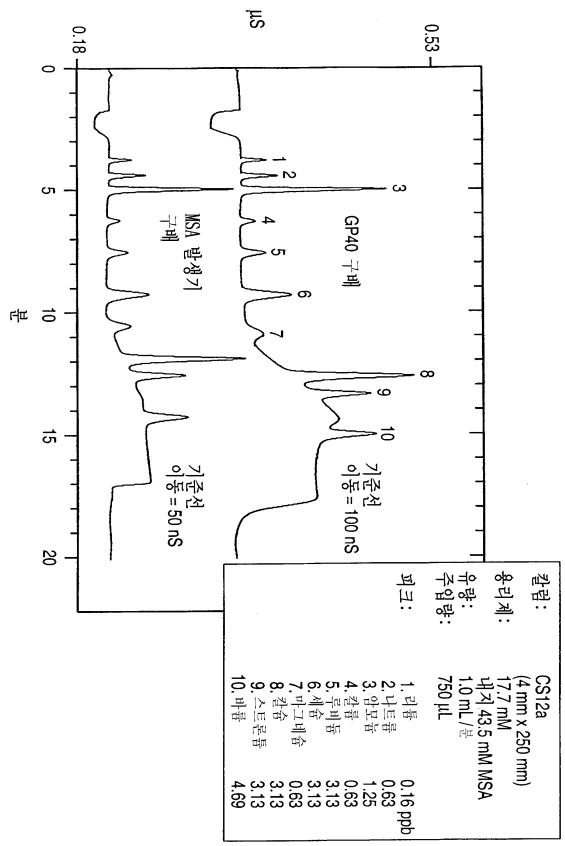
도면 26


전류 구배:
MSA 농도:
유량:
28.5 mA 내지 70 MA
17.7 mM 내지 43.5 mM
1.0 mL/분
16 연속 구배의 오버레이
분
400
850
0
5
10
15
20

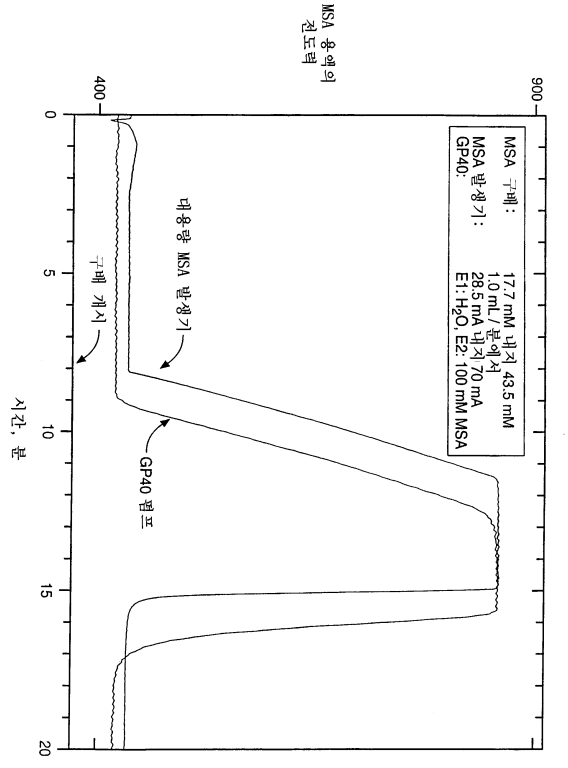
도면 27


μS
μS
시간, 분
0.00
5.00
10.00
15.00
0
6
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
컬럼:
용리제:
전류:
유량:
주입량:
피크:
CS12a (4 mm x 250 mm)
17.7 mM내지43.5 mM MSA
28.5 mA내지70 mA
1.0 mL/분
750 μL
1. 리튬 5.0 ppb
2. 나트륨 20
3. 암모늄 40
4. 칼륨 20
5. 루비듐 100
6. 세슘 100
7. 마그네슘 20
8. 칼슘 100
9. 스트론튬 100
10. 바륨 150

도면 28


µS
0.53
0.18
0
5
10
15
20
분
GP40 구배
MSA 발생기 구배
기준선 이동 = 100 nS
기준선 이동 = 50 nS
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
칼럼: CS12a
용리제: (4 mm x 250 mm)
17.7 mM
내지 43.5 mM MSA
유량: 1.0 mL/분
주입량: 750 µL
피크:
1. 리튬 0.16 ppb
2. 나트륨 0.63
3. 암모늄 1.25
4. 칼륨 0.63
5. 루비듐 3.13
6. 세슘 3.13
7. 마그네슘 0.63
8. 칼슘 3.13
9. 스트론튬 3.13
10. 바륨 4.69

도면 29


MSA 용액의 전도력
900
400
0
5
10
15
20
시간, 분
MSA 구배: 17.7 mM 내지 43.5 mM
MSA 발생기: 1.0 mL/분에서
GP40: 28.5 mA 내지 70 mA
E1: H2O, E2: 100 mM MSA
대용량 MSA 발생기
구배 개시
GP40 펌프