



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680005885.8

[43] 公开日 2008年2月20日

[11] 公开号 CN 101128732A

[22] 申请日 2006.2.10

[21] 申请号 200680005885.8

[30] 优先权

[32] 2005.2.23 [33] US [31] 11/065,335

[86] 国际申请 PCT/US2006/004865 2006.2.10

[87] 国际公布 WO2006/091404 英 2006.8.31

[85] 进入国家阶段日期 2007.8.23

[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 克里斯托弗·A·波尔

内波古萨·阿弗达洛维克

约翰·M·里维洛

阿香瓦·西里雷克斯

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴

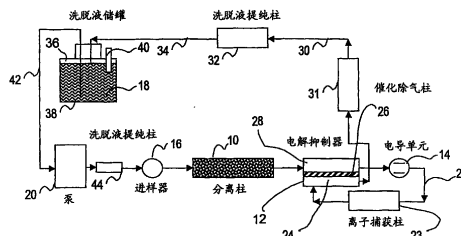
权利要求书4页 说明书20页 附图5页

[54] 发明名称

具有催化脱气的离子色谱系统

[57] 摘要

本发明披露一种液相色谱系统，所述系统包括在催化除气室(31)中催化结合色谱洗脱液流中的氢气和氧气，以形成水并由此降低所述洗脱液流中的气体含量。本发明还披露一种液相色谱系统，其中使源自检测器(14)的流出物循环至膜抑制器(12)，然后使所述流出物与洗脱液源(18)混合而循环至色谱柱(10)。



1. 一种色谱法，所述方法包括以下步骤：
 - (a) 将样品离子性物质注入到含水洗脱液流中，
 - (b) 通过使所述洗脱液流流过色谱分离介质，色谱分离所述洗脱液流中的所述样品离子性物质，
 - (c) 检测源自所述色谱介质的所述洗脱液流流出物中的所述分离样品离子性物质，和
 - (d) 在催化除气室中，催化结合所述洗脱液流中的氢气或氧气或催化分解其中的过氧化氢，或者两者均进行，以形成水并减少所述洗脱液流中的气体含量。
2. 权利要求1的方法，所述方法还包括：
 - (e) 在所述洗脱液流中，电解形成所述氢气和氧气。
3. 权利要求1的方法，所述方法还包括：
 - (e) 在所述洗脱液流中电解生成电解质，形成所述氢气、氧气或两者作为所述电解质生成的副产物。
4. 权利要求1的方法，所述方法还包括：
 - (e) 在色谱分离之后并且检测之前，电解抑制所述电解质的导电性。
5. 权利要求4的方法，其中在所述洗脱液流中生成所述氢气、氧气或两者，作为抑制过程中的副产物。
6. 权利要求3的方法，其中在离子交换介质中进行所述电解质生成，所述方法还包括：
 - (f) 穿过所述离子交换介质，在被隔开的第一和第二电极之间施加电势，邻近所述第一电极在所述洗脱液中生成所述氢气或氧气。
7. 权利要求6的方法，其中在所述第一电极和所述离子交换介质之间设置离子交换隔离物，所述隔离物能够仅使具有一种电荷的离子通过而阻挡大部分液流。
8. 权利要求3的方法，其中通过以下步骤进行所述电解质生成：
 - (f) 穿过阴离子交换隔离物，在被隔开的第一和第二电极之间施加电势，所述阴离子交换隔离物能够仅使具有一种电荷的离子通过而阻挡大部分液流。

9. 权利要求1的方法，其中在步骤(c)之后，将所述洗脱液流导向所述色谱介质。

10. 权利要求3的方法，其中所述副产物气体为氢气或氧气而不是两者，所述方法还包括：

(f) 在与所述洗脱液流流体连通的气体生成室中，对于氧气副产物生成氢气，或者对于氢气副产物生成氧气。

11. 权利要求1的方法，其中步骤(d)中形成的水流进所述洗脱液流，作为洗脱液的水源。

12. 权利要求1的方法，其中向源自独立来源的所述洗脱液流提供氢气和氧气。

13. 一种色谱法，所述方法包括：

(a) 色谱分离流过色谱分离介质的洗脱液水流中的样品离子性物质，以形成色谱流出物，

(b) 通过使源自步骤(a)的色谱流出物流过膜抑制器中第一离子交换膜一侧上的色谱流出物流体通道，来抑制所述色谱流出物，

(c) 使源自所述色谱流出物流体通道的抑制器流出物流过流通检测器，以形成检测器流出物流，

(d) 使源自步骤(c)的检测器流出物从所述色谱流出物流体通道循环至所述膜抑制器中的检测器流出物流体通道，所述流体通道位于所述第一膜的相对侧，和

(e) 使源自所述检测器流出物流体通道的流出物与洗脱液源混合，并使所述混合物流至所述色谱分离介质。

14. 权利要求13的方法，所述方法还包括以下步骤：

(f) 在与所述洗脱液源混合之前，至少部分地除去所述检测器流出物流中的离子组分。

15. 权利要求13的方法，所述方法还包括以下步骤：

(f) 在催化除气室中，催化结合所述检测器流出物流中的氢气和氧气或催化分解其中的过氧化氢，或者两者均进行，以形成水，从而减少所述检测器流出物流中的气体含量。

16. 权利要求13的方法，所述方法还包括以下步骤：

在所述检测器流出物流流过所述分离介质之前，使其与源自洗脱液

源的洗脱液混合。

17. 一种色谱设备，所述设备包括：

(a) 色谱分离介质，

(b) 检测器，

(c) 含水洗脱液流管道，其提供所述色谱分离介质和所述检测器之间的流体连通，和

(d) 催化除气室，其与所述管道流体连通并包含催化剂，用于结合所述洗脱液流中的氢气和氧气或催化分解其中的过氧化物，或者两者均进行，以形成水并减少所述洗脱液流中的气体含量。

18. 权利要求17的设备，所述设备还包括：

(e) 相隔的第一和第二电极，所述电极用于施加通过所述洗脱液流的电势，生成氢气、氧气或两者，作为所述洗脱液流中的副产物。

19. 权利要求17的设备，所述设备还包括：

(e) 与所述管道流体连通的电解电解质生成器，其用于生成电解质和副产物氢气、氧气或两者。

20. 权利要求19的设备，其中所述电解电解质生成器包括离子交换介质和用于使电势通过所述离子交换膜的相隔的第一和第二电极。

21. 权利要求20的设备，其中所述电解电解质生成器还包括设置在所述第一电极和所述离子交换介质之间的离子交换隔离物，其能够仅使具有一种电荷的离子通过而阻挡大部分液流。

22. 权利要求19的设备，其中所述电解电解质生成器还包括离子交换隔离物以及位于所述隔离物相对侧上的相隔的第一和第二电极，所述离子交换隔离物能够仅使具有一种电荷的离子通过而阻挡大部分液流。

23. 权利要求17的设备，所述设备还包括：

(e) 将源自所述检测器的流出物导向色谱分离介质的循环线。

24. 权利要求17的设备，所述设备还包括与所述液相洗脱液流管道流体连通的氢气和氧气加压源。

25. 一种色谱设备，所述设备包括：

(a) 色谱分离介质，

(b) 检测器，

(c) 膜抑制器，其包括色谱流出物流体通道、检测器流出物流体通

道和隔开所述两个流体通道的离子交换膜，

(d) 第一管道，其提供所述分离器介质和所述膜抑制器之间的流体连通，

(e) 第二管道，其提供所述膜抑制器和所述检测器之间的流体连通，

(f) 第三管道，其提供所述检测器和所述检测器流出物流体通道之间的流体连通，和

(g) 第四管道，其提供所述检测器流出物流体通道与所述分离介质之间的流体连通。

26. 权利要求25的设备，所述设备还包括：

(h) 催化除气室，其与所述第一、第二或第三管道中的至少一个流体连通并包含用于在至少一个所述管道中结合氢气和氧气的催化剂。

具有催化脱气的离子色谱系统

发明背景

从1975年引入以来，离子色谱已成为被广泛使用的分析技术，用于确定各种样品基体中的阴离子和阳离子分析物。在离子色谱法中，酸、碱或盐的稀溶液一般用作色谱洗脱液中的电解质。

传统地，通过用试剂纯级化学制剂稀释，离线制备洗脱液。色谱洗脱液的离线制备可能是繁重的并易于出现操作者失误，且常常引入污染物。例如，在阴离子离子色谱分离中，在洗脱液中广泛用作电解质的NaOH稀溶液易于被碳酸盐污染。因为可从试剂中或通过从空气中吸收二氧化碳引入碳酸盐杂质，所以难以制备不含碳酸盐的NaOH洗脱液。NaOH洗脱液中存在碳酸盐常常损害离子色谱法的性能，并可在氢氧化物梯度洗脱(hydroxide gradient)中造成不希望的色谱基线漂移(chromatographic baseline drift)，甚至造成无法再现目标分析物停留时间(retention time)。因而，普遍需要在离子色谱分离中用作洗脱液的高纯酸、碱或盐的便利来源。

研究者研究了许多利用电解水和通过离子交换介质电荷选择性电迁移离子的方法，来提纯或生成高纯离子色谱洗脱液。

美国专利5,045,204描述了在不纯酸或碱流过沿渗透选择性离子交换膜的源通道(source channel)时，在洗脱液生成器(eluent generator)中对所述不纯酸或碱进行提纯，所述渗透选择性离子交换膜将源通道与产物通道隔开。所述膜能够选择性通过阳离子或阴离子。在源通道和产品通道之间施加电势，使得所述酸或碱的阴离子或阳离子经过源通道到达产物通道，而在其中分别与电解生成的氢氧根离子或水合氢离子生成碱或酸。该系统要求酸或碱的水流(aqueous stream)作为原料源(starting source)或储罐(reservoir)。

美国专利6,036,921、6,225,129、6,316,271、6,316,270、6,315,954和6,682,701描述了通过使用水作为载体可用于生成高纯酸溶液和碱溶液的电解装置。使用这些装置，在线自动生成高纯、无污染的酸或碱溶液，在色谱分离中用作洗脱液。这些装置简化了梯度分离(gradient separation)，目

前使用具有最小延迟的电流梯度而不是常规的机械梯度泵，来进行所述的梯度分离。使用电解洗脱液生成器生成的高纯洗脱液可显著地改进离子色谱法的性能。

美国专利申请 2004/0048389 描述了用于生成盐溶液的电解装置。在这些装置中，通过以下步骤在水溶液中生成酸或碱：(a) 在被第一隔离物 (barrier) (例如阴离子交换膜) 隔开的第一酸或碱生成区中，邻近水溶液 (aqueous liquid) 提供第一离子源，所述隔离物基本上防止液流及仅传输与所述第一离子具有相同电荷的离子，(b) 在被第二隔离物隔开的第二酸或碱生成区中，邻近水溶液提供具有相反电荷的第二离子源，所述隔离物仅传输与第二离子具有相同电荷的离子，以及(c) 通过在所述第一和第二区之间施加电势，将离子传输通过所述第一隔离物，而在所述第一或第二区之一中生成含酸的水溶液并在另一个区中生成含碱的水溶液，这可使所述含酸的水溶液和含碱的水溶液结合形成盐溶液，例如碳酸钾溶液。已证实在离子色谱中使用这些电解装置生成洗脱液的优点。

离子色谱系统的连续运行可消耗大量洗脱液。就成本和人工而言，稳定制备如此大量的洗脱液以及处理用过的洗脱液可能对系统操作者造成严峻的后勤挑战 (logistical challenge)，特别是在要求无人值守或不频繁值守运行的情况下。尽管克服了大量有关离子色谱中洗脱液常规制备方法的问题，然而，为了连续运行，使用在线电解洗脱液生成装置仍要求不断地从外部来源稳定提供高纯水，并仍存在废料处理的问题。

为简化离子色谱的操作、将废料处理最小化以及降低运行成本，提供能够使所制备的洗脱液或用于电解洗脱液制备的水循环的系统将是具有优势的。

发明内容

在本发明的一个实施方案中，提供包括以下步骤的色谱法：(a) 将样品离子性物质 (sample ionic species) 注入到含水的洗脱液流中，(b) 通过使所述洗脱液流中的所述样品离子性物质流过色谱分离介质，对其进行色谱分离，(c) 检测源自所述色谱介质的洗脱液流流出物中经分离的样品离子性物质；以及(d) 在催化除气室中，催化结合所述洗脱液流中的氢气和氧气，或催化分解所述洗脱液流中的过氧化氢，或者两者均进行，以形成水并降低

所述洗脱液流中的气体含量。

在另一个实施方案中，提供包括以下步骤的色谱法：(a) 对流过色谱分离介质的含水洗脱液流（aqueous liquid eluent stream）中的样品离子性物质进行色谱分离，以形成色谱流出物（chromatography effluent），(b) 通过使步骤(a)的色谱流出物流过膜抑制器中第一离子交换膜一侧上的色谱流出物流体通道，而抑制所述色谱流出物，(c)使源自色谱流出物流体通道的抑制器流出物流过流通检测器（flow-through detector），而形成检测器流出物流，(d) 使步骤(c)的检测器流出物从色谱流出物流体通道循环至膜抑制器中的检测器流出物流体通道，所述检测器流出物流体通道位于所述第一膜的相对侧，以及(e) 使源自检测器流出物流体通道的流出物与洗脱液源混合，并使所述混合物流至色谱分离介质。

在本发明另一个实施方案中，提供能够实施上述方法的设备。

附图说明

图 1、2 和 3 为本发明不同实施方案的设备的示意图。

图 4 和 5 为说明利用本发明的实验结果的色谱。

具体实施方式

本发明的系统用于确定完全为阴离子或阳离子的离子性物质。合适的液相样品包括地表水、诸如工业化学废水的其它液体、体液、饮料或饮用水。术语“离子性物质”包括离子形式的分子物质和在本发明的条件下可电离的分子。术语“洗脱液”指的是在液相色谱系统中流动的输送待检测样品的溶液。在本申请中有时术语洗脱液也指所述溶液中的电解质。洗脱液通常为水基的，但只要所述洗脱液是电化学稳定，则可包括有机溶剂。

在某些实施方案中，本发明包括抑制器。抑制器的用途是提高分析物导电性的同时降低分析流（analysis stream）背景的导电性和噪声（即提高信噪比），同时保持色谱分离效率。

参考图 1，图示了用于实施本发明的简化设备。该系统包括抑制器，具有流出物从检测器至所述抑制器的循环。所述系统的上述部分与美国专利 5,248,426 中所示的常规系统相似。图 1 所示系统与上述专利的一个重要差别在于，优选在源自抑制器的流出物在流出物储罐中与洗脱液混合之后，

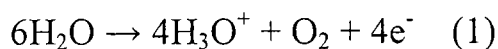
使所述流出物循环至分离柱，作为部分用于分离的洗脱液电解质。在优选实施方案中，在所述系统中使用一个或多个洗脱液提纯柱，例如离子捕获柱 (ion trap column)，以在分离柱中用作洗脱液之前除去循环流中通常为离子形式的污染物。

具体参考图 1，所述系统包括通常为色谱分离介质色谱柱 10 形式的色谱分离介质（如本申请所用，术语“柱”指的是起到所示作用的具有任意构造内室的流通壳体 (flow-through housing)）。可采用任何已知的色谱分离介质，所述介质包括离子交换树脂、与离子交换位点永久连接的多孔疏水色谱树脂和用于流动相离子色谱 (MPIC) 的介质。

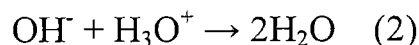
安排抑制器 12 与柱 10 串联，所述抑制器 12 用于抑制源自柱 10 的洗脱液电解质的导电性，而不抑制被分离离子的导电性。将源自抑制器 12 的流出物导向优选为检测器流通电导单元 (detector flow-through conductivity cell) 14 形式的检测器，用于检测柱 10 分离出的离子性物质。经由进样阀或进样器 16 提供包括离子性物质的合适样品，使所述样品在洗脱液溶液中经过设备，所述洗脱液溶液源自洗脱液源或储罐 18，由泵 20 抽取，之后经过进样阀 16。将离开柱 10 的色谱流出物溶液导入抑制器 12，在所述抑制器 12 中，将电解质转化为弱导电性形式。源自抑制器 12 的色谱流出物经过图示为电导单元的检测器 14，在所述检测器 14 中，离子性物质的存在产生与离子材料量成比例的电信号。通常，将所述信号从检测器 14 导向电导计（未示出）。也可使用用于在色谱系统中检测离子物质的任何其它已知检测器，包括吸光度 (absorbance) 检测器和电化学检测器。

在一个实施方案中，在循环管道 22 中，将被称为检测器流出物的源自电导检测器 14 的流出物导向抑制器 12 中至少一个流通检测器流出物流体通道 24。离子交换膜 26 将检测器流出物流体通道 24 与从色谱柱 10 接收流出物的色谱分离流出物流体通道 28 隔开。在所示的简化方案中，仅使用了单个检测器流出物流体通道 24。本发明的系统也可用于其它膜抑制器，例如美国专利 5,248,426 中所示的夹层型抑制器。在夹层型抑制器中，色谱分离流出物流体通道，其两侧为被离子交换膜隔开的两个检测器流出物流体通道。在该实施方案中，可通过使用分流阀 (splitter valve)，向检测器流出物流体通道提供源自电导检测器 14 的检测器流出物。如美国专利 5,248,426 所示的检测器流出物流体通道提供了所述夹层型抑制器的细节和

利用电导单元的循环。如图所示，对于阴离子分析，向检测器流出物流体通道充正电并根据下式生成经过膜 26 的水合氢离子：



在色谱流出物流体通道中，电解质的阳离子，例如钠离子，经过膜 26 进入电解抑制器阴极的流出物。根据下式，将氢氧化物转化为水：



在优选实施方案中，所述抑制器为如美国专利 5,352,360 图 3 和图 4 所示的电解型。

适用于阴离子色谱的洗脱液溶液，包括诸如氢氧化钠的碱金属氢氧化物、诸如碳酸钠的碱金属碳酸盐和碳酸氢盐、诸如硼酸钠等碱金属硼酸盐、上述组合，以及前述专利中的洗脱液系统。

本发明的循环系统也可用于分析阳离子（例如锂、钠、铵、钾、镁和钙）。在这种情况下，所述洗脱液电解质通常为不破坏所述膜的酸。已发现在电解条件下甲磺酸对于所述膜是惰性的。其它酸（例如硝酸和盐酸）产生可能破坏所述膜的电化学副产物，因而，对于所述的典型膜，通常是不优选的。

在美国专利 5,248,426 的流出物循环系统中，将源自检测器流出物流体通道的流出物导向废料。相反，在图 1 所示的系统中，优选通过流经洗脱液储罐 18，将所述流出物再导向分离柱 10。

具体参考图 1，源自检测器流出物流体通道的流出物在线 30 中流过任选的催化除气柱 31 和任选的洗脱液提纯柱 32，并从那里流过管道 (tubing)，所述管道穿过洗脱液储罐 18 容器 38 的盖板 (closure) 36 伸出。在储罐容器 38 中提供任选的气体出口 40，以排出系统中电解生成的氢气和氧气。在线 42 中将源自储罐 18 的洗脱液溶液导向分离柱 10，作为用于分离的洗脱液源。如图所示，线 42 中的洗脱液流过分离柱 10 之前的泵 10 和任选的洗脱液提纯柱 44。

同样如图 1 所示，可将任选的离子捕获柱 23 放在电导单元 14 和抑制器 12 之间的线 22 中。优选地，对于使用碳酸盐洗脱液的阴离子分析，以碳酸盐形式的阴离子交换树脂填充离子捕获柱 23，或者对于使用氢氧化物洗脱液的阴离子分析，以氢氧化物形式的阴离子交换树脂填充离子捕获柱。典型地，所述离子捕获柱 23 仅除去带有一种电荷，即正电荷或负电荷的离

子。对于使用酸性洗脱液的阳离子分析，可以水合氢离子形式的阳离子交换树脂填充所述离子捕获柱。离子捕获柱起到使分析物离子保留在经抑制的洗脱液中的作用。

对于洗脱液从检测器循环至分离柱的系统，优选除去通过进样阀 16 注入的样品污染物，而其它痕量污染物可能从离子色谱系统的运行中产生。可通过使用一个或两个提纯柱 32 或 44 进行上述步骤。洗脱液提纯柱的一种形式优选包括入口区和出口区（未示出），在所述入口区中具有优选为所用洗脱液阳离子形式的强酸性阳离子交换材料，例如树脂。例如，对于碳酸钠洗脱液，所述树脂优选为钠的形式，或者对于硫酸洗脱液，所述树脂优选为水合氢离子的形式。可以强碱性阳离子交换材料填充所述出口区，例如流动洗脱液阴离子形式的树脂。例如，对于碳酸钠洗脱液，所述形式可为碳酸根，或者对于硫酸洗脱液，所述形式可为硫酸根。对于用于提纯柱的阳离子交换树脂和阴离子交换树脂，优选使用高度交联和大孔的大面积树脂。优选使用交联度至少 20%、优选至少 30%，以及表面积至少 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、优选至少 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 的树脂。所述树脂能够有效地除去所注入样品的组分和系统中所生成的其它痕量污染物。所述树脂的实例包括可购自 Bio-Rad (Hercules, CA) 的 AG MP-50 强酸性阳离子交换树脂和 AG MP-1M 强碱性阴离子交换树脂。可采用其它形式的任选的洗脱液提纯器。

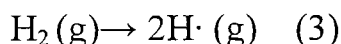
任选地，洗脱液提纯柱 32 或 44 还可包括中性多孔树脂附加部分，所述中性多孔树脂优选具有大的表面积，以除去循环洗脱液中不带电荷的污染物。在所示实施方案中，将任选的较小提纯柱 44 放置在泵 20 的出口，与之相比，将较大洗脱液提纯柱 32 放置在抑制器 12 的上游，以在进入分离柱 10 之前进一步提纯洗脱液。如果使用第二提纯柱 44，那么所述第二提纯柱的容量优选为提纯柱 32 容量的约 50% 或以下。合适地，柱 32 具有至少 0.5 毫克当量的离子交换容量。

通常，洗脱液提纯柱和离子捕获柱除去源自所注入样品的离子和源自所述系统的一些痕量成分。当经提纯的洗脱液循环回到洗脱液储罐 18 中时，所述溶液通常包含电解生成的氢气和氧气的混合物。可经由气体出口 36 从所装配的洗脱液储罐 18 中除去这些气体中的一些。

在优选实施方案中，包括内流通室的催化除气柱 31 用于除去洗脱液色谱系统中的氢气和氧气，所述洗脱液色谱系统使洗脱液自检测器循环以重

复利用。在一个实施方案中，在柱 32 之前或之后，在线 30 或 34 中提供柱 31。

讨论催化除气室的运行原理是有用，所述催化除气室通常包含在本申请称为柱的流通壳体中。尽管氢氧结合形成水为放热过程，但将氢和氧混合在一起时两者不自动发生反应。其原因在于需要相对较大的活化能来启动该反应。该机理有些复杂。它是自由基机理，引发步骤之一为：



断开两个氢原子之间的键需要 432 kJ/mole。所述能量最初可由火花或火焰提供。反应开始之后，所产生的能量为继续使氢分子断裂分开提供所需的能量。催化剂提供其他可能的机理，该机理具有较低的活化能，由此使所述反应的进行可以无需最初加入能量，例如火焰或火花。

已知铂可催化氢和氧的反应 (Nature, vol. 390, 495-497, 1997; Journal of Chemical Physics, vol. 107, 6443-6447, 1997; Surface Science, vol. 324, 185-201, 1995)。如果将铂放进充满氢和氧的容器，那么铂随着加热开始发光，并且水滴在容器中凝结。对铂进行冷却使其恰好不点燃混合物，由此使氢和氧平稳地转化为水。之所以发生该反应，是由于铂为所述反应提供了新途径。在新途径中，氢分子与铂原子在铂表面上进行反应。所述反应使 H-H 键断开并形成两个 Pt-H 键。该过程的活化能较小。氧又以非常小的活化能与所述 Pt-H 基团发生反应而形成水。经由这种低能反应途径，铂催化了氧气和氢气的再结合。术语“催化剂”包括起这种作用的任何催化剂。作为这种催化剂的一个具体实例，对铂进行了描述。

上述利用例如铂等催化剂的已知性质催化引发氢气和氧气之间的反应而形成水的原理为本发明的催化除气室用于液相色谱提供了基础。由此可在图 1 所示的系统中除去洗脱液中电解抑制器的气体电解质副产物。在所述系统中，使源自电解抑制器回收室 24 (electrolytic suppressor regenerant chamber) 出口的流出物经过催化除气柱 31，流出物中存在的氢和氧在此发生催化反应而形成水。可以用合适的催化剂例如金属颗粒状、网状 (mesh) 或箔片状的纯 Pt 填充柱 31。或者，也可以用涂敷有 Pt 的其它惰性基体填充所述柱。在本发明中，任选的催化除气柱 31 起到几个重要的作用。首先，它提供了极佳的方法，从而便利地除去积聚的氢气和氧气，由此便于连续洗脱液循环的运行。其次，可认为在所述柱中氢和氧形成水的反应是符合

化学计量比的，并且可认为所形成的水量大体上与在抑制器的电解操作中产生氢气和氧气所最初消耗掉的水量相等。原则上，这种特征消除了抑制器的电解操作中因消耗水而造成的洗脱液浓度的增大。再次，Pt 催化除气柱还起到催化分解痕量级过氧化氢的作用，所述痕量级过氧化氢可能在抑制器的电解操作过程中形成。由于过氧化氢可能破坏所述系统的分离柱和洗脱液提纯柱中的离子交换官能团并劣化所述柱的性能，所以在循环洗脱液中存在过氧化氢具有潜在危害。使用 Pt 催化分解过氧化氢是广为人知的 (Bull. Korean Chem. Society, 1999, vol. 20(6), 696; 美国专利 6,228,333)。

催化除气室可具有多种物理形式。一个实施方案使用具有烧结流通终端部件 (fritted flow-through end fitting) 的色谱柱壳体，所述终端部件用于保留柱内填充的纯 Pt 金属颗粒、筛网或箔片。还可以用涂敷有 Pt 的其它惰性基体填充柱。在优选实施方案中，所述柱的内径为 0.1 mm 或更大，其长度为 0.5 cm 或更长。优选使用具有大表面积的 Pt 填充材料以提高其催化效率。还优选使催化除气室以 0.1 μ L/min ~ 50 mL/min 的流速运行，但也可采用其它流速。

用于在色谱系统和离子色谱系统中进行洗脱液循环的许多系统是已知的。美国专利 6,027,643 公开了一种方法和设备，在离子色谱系统中，所述方法和设备用于在水溶液中电解生成酸或碱，并在色谱分离之后同时抑制离子交换床中洗脱液的导电性。美国专利 6,562,628 教导了电解抑制器和分立的洗脱液生成器的组合，以及在离子色谱系统中使用这些装置的方法。美国专利 6,093,327 和 6,558,551 描述了电解装置的几个不同实施方案和它们在离子色谱中的使用。由于在所公开的离子色谱系统的一些实施方案中将去离子水用作优选的载流 (carrier stream)，因而上述专利说明可在废水经过离子交换水磨柱 (ion exchange water polisher column) 之后使其进行循环。然而，这些专利并没有涉及有关循环废水流中存在氢气和氧气的潜在问题。

具体参考图 2，图示了使用水循环的离子回流类色谱系统，该系统采用了美国专利 6,562,628 的原理和与该专利图 1 相同的系统，但存在某些差异。增加了催化除气柱、洗脱液储罐和洗脱液提纯柱。图示了储罐洗脱液泵。此外，未示出任选的除气器 56。首先就‘628 专利图 1 和本申请图 2 的共有单元，对所述系统进行简要地说明，其后对增加的单元进行说明。

图 2 的系统示出了通过使用催化除气柱（优选和水提纯柱结合）使水在离子色谱系统中循环的改进方法。图 2 的系统示出了组合使用水提纯柱和催化除气柱，以便使水在离子回流类离子色谱系统（ion-reflux based ion chromatography system）中循环，所述离子回流类离子色谱系统生成并循环用于阴离子分析的氢氧化钾洗脱液。在‘628 专利中公开了电解洗脱液生成和循环组件（electrolytic eluent generation and recycle module）以及电解抑制器的详细功能。在该离子色谱系统中，在氢氧化钾洗脱液的电解生成和循环中，使用去离子水作为优选载流。源自洗脱液生成和循环组件出口的流出物为水、氢气、氧气和可能一些痕量组分的混合物，所述痕量组分源自整个离子回流类离子色谱系统的运行。为了循环水，首先使源自洗脱液生成和循环组件的流出物经过催化除气柱，以除去氢气和氧气。由于在发生于电解洗脱液生成和循环组件以及电解抑制器中的电化学过程中生成符合化学计量的氢气和氧气，可预期氢和氧结合形成与最初消耗量相同的水。然后使源自催化除气柱的流出物经过水提纯柱，以除去残留的痕量离子和非离子污染物。将经提纯的水送回水储罐。

与‘628 专利的图 1 相比，本申请图 2 中的附加组件在结构和功能上类似于本申请图 1 的实施方案中的相应组件。因而，将用相同的标记指示相同的部分并采用所述组件的说明。

具体参考图 2，离开在线 165 中的洗脱液生成器的溶液流过催化除气柱 31、洗脱液提纯柱 32（相应于‘628 专利的图 1 中的打磨柱（polishing column）67），经过线 34 流进洗脱液储罐 18 的容器 38。线 34 中的循环溶液在洗脱液储罐 18 中混合，并经由线 42 中的泵 20 使所述循环溶液通过第二洗脱液提纯柱 44。（因为可在柱 31 中除去氢气和氧气，所以未示例储罐 18 中的排气管。）由此，所述系统如上所述。

以相似的方式，将催化除气柱用于任何其它色谱系统（如以上提到的）可能是具有优势的，在所述色谱系统中使检测器流出物循环作为洗脱液源。

再次参考图 2，图示了一种离子色谱系统，所述系统使用连续电解再生填充床抑制器（CERPBS）形式的抑制器和洗脱液生成器的一个实施方案。所述系统包括通过管道 112 与进样阀 114 相连的分析泵 20，所述进样阀 114 顺次通过管道 116 与通常为填充有色谱树脂颗粒的色谱柱形式的流通色谱分离器 118 相连。源自色谱柱 118 的流出物经管道 120 流至填充离子交换树

脂床流通抑制器 122。典型地，抑制器 122 由柱 124 形成，所述柱 124 填充有用于离子色谱抑制器类型的离子交换树脂床 126。在抑制器中，将电极隔开，下述隔离物将至少一个电极与树脂隔开。电极与直流电源（未示出）相连。该构造如下：随着水流流过抑制器并施加电压，水流中的水电解形成水合氢离子或氢氧根离子源，以使离子交换树脂床在分析过程中不断地再生。

通过管 130，将抑制器流出物导向合适的检测器 132，然后最终将其导向废料。优选检测器为具有流通电导单元的电导检测器。色谱流出物流过所述单元。

抑制器 122 在阳极生成水合氢离子（和氧气）并在阴极生成氢氧根离子（和氢气）。即，将包含电解质的含水洗脱液从泵中导出并使其通过管道 112。经进样阀 114 注入样品，并通过管道 116 将样品导入色谱柱 118，形成包含样品分离离子性物质的第一色谱流出物。为了简化说明，除非另作规定，将使用包含氢氧化钠电解质的洗脱溶液，就阴离子的分析，对所述系统进行说明。

经进样阀 114 提供合适的样品，在泵 20 提供的洗脱液溶液中输送所述样品。将阳极 136 设置在树脂床 126 的出口端，所述树脂床 126 与其中的树脂密切接触。将源自床 126 的流出物导向与电导计相连的检测器，用于检测所述流出物中溶解的阴离子，所述检测器合适地为电导检测器（未示出）的流通电导单元 132 的形式。

在关于图 1 所讨论的检测器中，阴离子的存在产生与离子材料量成比例的电信号。

所述系统还包括任选组件，用于在检测之前对源自抑制器 122 的流出物进行加压，以使如下所述系统中所生成气体（氢或氧）的不良影响最小化。如图 1 所示，所述加压装置（pressurizing means）包括电导单元 132 下游的限压器 138，以使离子色谱系统保持在压力之下。

柱 124 通常为由常用于离子交换柱的塑料形成。柱 124 具有合适长度的圆柱形腔（cylindrical cavity），例如长 60 mm、直径 4 mm。柱 124 填充有高容量阳离子交换树脂，例如磺化聚苯乙烯型阳离子交换树脂。通过用于向所述柱提供出口的多孔烧结物（porous frit），将所述树脂适当地装在柱中。在所示实施方案中，多孔烧结物为起到保留树脂和作为电极双重作用的多

孔电极 136。

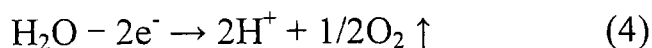
隔离物 140 将床 126 与中空壳体内部的电极 142 隔开，来防止任何大部分液流而仅允许传输与树脂床 126 上的可交换离子具有相同电荷的离子，所述壳体限定了电极室 144 中的离子接收流体通道。对于阴离子分析，隔离物 140 合适地为阳离子交换膜的形式或插塞 (plug) 的形式，而将电极室 144 与阳离子交换树脂隔开。

提供管道 148，以将含水液流导向电极室 144 的入口 150。管道 152 将源自室 144 的流出物输运至洗脱液生成器。由此提供了与电极电接触的方法，同时所述方法易于密封防止漏液。

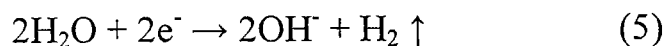
图示了穿过树脂床 126 的线 X-X。出于以下将要解释的原因，点划线上游的树脂可主要或完全为分离过程中用作电解质的碱的阳离子反离子 (cation counter ion) 形式。在线 X-X 的下游，树脂可主要或完全为水合氢离子的形式。线 X-X 表示界面。

对于阴离子分析，在阴极 142 和阳极 136 之间施加极化 DC 电势，并发生下述反应。

电解水并根据下述反应在阳极 136 生成水合氢离子：



这导致阳离子交换树脂床 126 中的阳离子迁移至隔离物 140。由此顺次置换向上通过床 126 的水合氢离子，这导致水合氢离子之前的阳离子的类似置换。阳离子朝着隔离物 140 电迁移而穿过隔离物 140 朝着阴极室 144 中的阴极 142 传输，同时在阴极 142 电解水而根据下述反应生成氢氧根离子：



穿过隔离物的阳离子与所生成的氢氧根离子结合而在阴极室 144 中形成阳离子氢氧化物。源自分离器床的流出物穿过入口床区 (inlet bed section) 126 中的阳离子型树脂，直到流出物到达床区 126 中的水合氢离子型树脂，在此将流出物中和，同时将阳离子保留在树脂上。此时，阴离子盐被转化为它们各自的酸，而阳离子氢氧化物被转化为弱电离形式的水。

含有分离阴离子的抑制流出液经管道 130 离开床 126 并转至电导单元 132，在所述电导单元中检测分离阴离子的电导。

就用于阴离子分析的系统，说明了图 2 所示的抑制器。然而，所述系

统也适用于阳离子分析。在这种情况下，电极 136 为阴极而电极 142 为阳极。对换树脂的离子交换类型。因而，分离床 118 中的树脂为阳离子交换树脂而抑制器床 126 中的树脂为阴离子交换树脂。插塞或膜 140 由阴离子交换材料制成。

简要地说明，对于阳离子分析，抑制器工作如下。使包含待检测阳离子的含水液流和酸性电解质含水洗脱液通过包含阳离子交换树脂的分离床 118。源自分离器床 118 的流出物流过抑制器床 126，所述抑制器床 126 包含具有可交换氢氧根离子的阴离子交换树脂。将洗脱液中的酸转化为弱电离形式。一些可交换氢氧根被源自酸的阴离子置换。

在阴极 136 和阳极 142 之间施加电势。在电极 136 处水电解生成氢氧根，而导致阴离子交换树脂床上的阴离子朝着隔离物 140 电迁移，所述阴离子穿过隔离物朝着电极室 144 中的离子接收流体通道中带正电的阳极 142 传输，同时室 144 中的水电解生成水合氢离子，在电极室 144 中，所述水合氢离子与所传输的阴离子结合形成酸。源自抑制器床 126 的流出液流过在其中检测分离阳离子的检测器 132，并使所述流出液循环至电极室 144。

再次参考图 2，图示了洗脱液生成器的一个实施方案，该实施方案首先描述了阴离子分析系统，在所述系统中，将在电极室 144 中所生成的碱导向洗脱液生成器。所述实施方案在电化学操作方面与抑制器 124 类似。在洗脱液生成器的所述实施方案中，合适的壳体 154 包括离子交换树脂填充床 156 形式的电解质离子储罐。带电的生成器隔离物 160 将树脂床 156 与第一生成器电极室 158 隔开，所述隔离物 160 防止大部分液流而允许传输电解质离子，因而可为抑制器隔离物 140 所述的类型。将生成器电极 162 设置并封闭在生成器电极室 158 中，并可具有与电极室 144 相同的构造类型。在与电极 162 相对的隔离物 160 一侧为在功能和结构方面类似于抑制器电极 136 的流通生成器电极 164。

在洗脱液生成器中，发生上述关于抑制器的电化学反应，并在此引入所述反应作为参考。因而，对于阴离子分析，线 X-X 将树脂床 156 的入口区 156a 与出口区 156b 分开。线 152 中的原料流流进阳离子形式的入口区 156a，而出口区为水合氢离子形式。然而，一个差别在于管道 152 中的原料流已包含碱。原料流离开邻近隔离物 160 的填充树脂床 156，穿过床 156 并经过电极 164 从出口流出或经过如上所述某些其它形式的电极。类似地，

在邻近隔离物 160 的填充床入口端处,所述填充床包括电解质离子形式(例如钾或钠)的树脂,在邻近电极 164 的出口端近旁,所述填充床包括氢离子形式的树脂。

在洗脱液生成器中可使用与抑制器中所用类型相同的填充床树脂或其它形式的基体(matrix)。如图所示,流过生成器电极室 158 的水溶液源可为自树脂床室 154 出口循环的液体。具体地,所述液体流过管道 165 并进入混合(阳离子和阴离子交换)床打磨柱或洗脱液提纯柱 32。所述柱通常长 2~40 cm 并且内径为 0.5~10 cm。由此,所述液流流过管道并流至洗脱液储罐 18。在阴离子分析的情况下,以以上关于抑制器所述的方式,在邻近阴极的室 58 中生成阳离子氢氧化物。对经过水磨器之后的水源进行去离子,从而不干扰分析。可将任选的洗脱液提纯柱 44 放在泵 20 之后,以进一步提纯去离子水流。

色谱系统可生成非化学计量的 H_2 或 O_2 ,用于催化除气柱中的充分催化转化。在如图 3 所示的本发明另一个实施方案中,可将气体生成装置,优选电解气体发生装置放在线上,以将气体调整为化学计量,从而利用催化除气柱除去洗脱液中的大部分氢气和氧气或优选除去基本上所有的氢气和氧气。

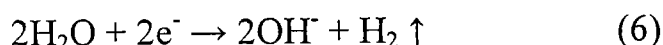
图示了图 3 所示的系统,所述系统使用甲磺酸(MSA)洗脱液生成器。所述系统在生成 MSA 洗脱液的过程中产生氧气。可通过使离开洗脱液生成器的 MSA 洗脱液流经过一个渗透性管道而除去其中的氧气,所述管道为 Dionex EG50 洗脱液生成器除气组件(Dionex Corporation, Sunnyvale, CA U.S.A.)中所用的类型。在图 3 所示的系统中,使含有氧气的 MSA 洗脱液流经过电解气体发生器,所述电解气体发生器用于生成相对于 MSA 洗脱液流中的氧气的量符合化学计量的氢气。然后使离开电解气体发生器的 MSA 溶液流经过催化除气柱,符合化学计量的氢气和氧气在此发生催化反应而形成水。因而,离开催化除气柱的 MSA 洗脱液流基本上不含气体并可用作离子色谱系统(例如图 3 所示的系统)中的洗脱液。

具体参考图 3,与图 1、2 相同的部分用相同的标记表示。经由线 42 中的泵 20,使源自洗脱液储罐 18 容器 38 中的载液(carrier solution)(例如去离子水)经过洗脱液提纯柱 44 进入电解 MSA 洗脱液生成器 50 的洗脱液生成室 52。

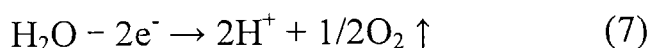
电解 MSA 生成器的构造可类似于美国专利 6,225,129 图 1 所示的类型。所述装置包括可充满 MSA 电解液的 MSA 离子源储罐 50a。合适地为下述带电置换选择膜(charged perm-selective membrane)形式的隔离物 56 将 MSA 洗脱液生成室 52 与 MSA 离子源储罐 50a 隔开。隔离物 56 基本上防止液流, 同时为源自离子源储罐 50a 的 MSA 离子提供到达 MSA 生成室 52 的离子传输桥。如本申请所用, 术语“隔离物”指隔开储罐 50a 和室 52 的带电材料(例如膜), 所述带电材料允许离子流通过但阻挡大部分液流, 所述带电材料是单独的或与适当的流通壳体相结合, 在所述壳体中横向安装所述隔离物, 以流过整个流体通道(flow path)。带电隔离物 56 应具有足够的厚度以耐受室 52 中的压力。例如, 如果室 52 与色谱系统联线, 所述压力可为大约 1000 ~ 3000 psi。

使阴极 58 与 MSA 离子源储罐 50a 电接触, 并优选使其在所述 MSA 离子源储罐 50a 内, 使阳极 54 与碱生成室 52 电接触, 并优选使其在所述碱生成室 52 内。合适的 DC 电源(未示出) 连接阳极和阴极。从阳极 54 经过隔离物 56 至阴极 58 也有连续电路。

对于纯酸(例如 MSA)的制备, 将源自洗脱液提纯柱 44 的高纯去离子水导入生成室 52。在两电极处发生水分解(Water splitting)。储罐 50a 中的阴极反应如下:



在所述反应过程中, 储罐 50a 中的阴极产生氢氧根离子。在储罐 50a 的一种形式中, 离子源为含 MSA 的溶液, 合适地为甲磺酸溶液。以这种方式, 氢氧根离子与水合氢离子反应形成水, 甲磺酸根阴离子为经过隔离物 56 的主要离子, 从而使氢氧根离子流最小化。由于在外加电场下驱动 MSA 离子穿过隔离物 56 进入生成器室 52, 在该生成器室 52 中, 按下述阳极反应产生水合氢离子, 水合氢离子和氢氧根离子在储罐中的反应为储罐中的溶液提供了电中和。



MSA 离子和水合氢离子的结合致使在流动水流中产生酸(MSA)。所形成的 MSA 的浓度与外加电流成正比并与流速成反比。

源自洗脱液生成室的流动水溶液含有 MSA 和氧气。然后经由线 46 将所述混合物导入电解气生成室 50。所述电解气生成室 50 可由填充有阳离子

交换床 60a 的柱 60 形成。在电解气生成室中将下述形式的电极隔开，下述隔离物将一个电极与树脂隔开。使所述电极与直流电源（未示出）相连。该构造如下：随着水流流过电解气生成器并施加电压，水流中的水电解，而在阴极形成氢气和氢氧根离子源，并在阳极形成氧气和水合氢离子源。

由于离子交换床 60a 的易于获得和已知的特性，离子交换床 60a 的优选形式为树脂颗粒的填充离子交换床。需要树脂颗粒紧紧地填充在床中，而在电极 62 和 66 之间形成离子流的连续离子桥或通道。还必须有足够的间隔，以使水流流过所述床而没有不恰当的压力下降。

通过为柱提供出口的多孔烧结物使树脂合适地装在所述柱中。在所示实施方案中，多孔烧结物为多孔电极 62，其起到保留树脂并作为电极的双重作用。设置在树脂床 60a 出口端的阴极 62 优选与其中的树脂密切接触。

隔离物 64 将树脂床 62 与限定电极室 68 的中空壳体内部的电极 66（阳极）隔开，用于防止任何明显的液流，而仅允许输运与树脂床 26 上的可交换离子电荷相同的离子。为了在阴极 62 生成氢气，隔离物 64 合适地为阳离子交换膜或插塞的形式，而将电极室 68 与阳离子交换树脂隔开。

电极室 68 中的电极 66 还适当地为与隔离物 64 密切接触的惰性金属（例如铂）多孔电极形式。以下述方式制造电极：当水经过电极室 68 时能够良好地冲洗电极/膜界面。通过扭曲（crumpling）并形成一定长度的细铂丝，合适地制备电极，以致产生大致为盘形的物体，所述物体使液体能够贯穿其结构并在电极膜界面处流畅地流动。通过将一个与另一个压紧，简单地保持盘形电极 66 和隔离物 64 之间良好的接触。电极可穿过所有或部分水溶液流体通道而延伸出电极室 68，获得与流动水流密切接触。提供管道 70，以将含水液流导向电极室 68 的入口。导管 72 将源自室 68 的流出物输送至废料。

通过在电解气体发生器 60 的阳极 66 和阴极 62 之间通 DC 电流，可在装置的阴极 62 处生成受控量的氢气。所生成的氢气量与外加电流成正比。根据 MSA 洗脱液引入流（incoming stream）中的氧气量，可通过控制电解气体发生器的外加电流，生成基本上符合化学计量的氢气。以这种方式，流出电解气体发生器 60 的 MSA 溶液水流包含基本上符合化学计量的氢气和氧气。将所述水流导入催化除气柱 31，氢气和氧气在此发生催化反应而形成水。因而，离开催化除气柱的 MSA 洗脱液流基本上不含气体，并用作

涉及其它下游组件的离子色谱工艺中的洗脱液。

安排抑制器 12 与进样器 16 和分离柱 10 串联，所述抑制器 12 抑制源自柱 10 的洗脱液的电解质导电性而不抑制分离离子的导电性。将源自抑制器 12 的流出物导向优选为检测器流通电导单元 14 形式的检测器，用于检测柱 10 分离出的离子性物质。

在一个实施方案中，在循环管道 22 中，将源自电导检测器 14 的流出物（称为检测器流出物）导向抑制器 12 中的至少一个流通检测器流出物流体通道 24。离子交换膜 26 将检测器流出物流体通道 24 与从色谱柱 10 接收流出物的色谱分离流出物流体通道 28 隔开。在所示的简化方案中，仅使用单个检测器流出物流体通道 24。本发明的系统也可用于其它膜抑制器，例如美国专利 5,248,426 所示的夹层型抑制器。在夹层型抑制器中，色谱分离流出物流过中心流体通道，所述中心流体通道两侧为被离子交换膜隔开的两个检测器流出物流体通道。在本实施方案中，可通过使用分流阀（splitter valve），向检测器流出物流体通道提供源自电导检测器 14 的检测器流出物。美国专利 5,248,426 所示的检测器流出物流体通道提供了所述夹层型抑制器的细节和电导单元中循环的使用。

如图 3 所示，经由线 30，将源自抑制器流出物流体通道 24 的流出物导入阳离子捕获柱 32，所述阳离子捕获柱 32 填充有水合氢离子形式的阳离子交换树脂。阳离子捕获柱 32 用于除去经进样阀 16 注入的样品污染物，而其它痕量污染物可能由离子色谱系统的运行产生。

图 3 的系统也可应用于利用适当的极性相反的试剂和带电组分生成碱性洗脱液，用于阴离子分析。

在本发明的上述实施方案中，可通过使氢气和氧气催化结合所形成的水流进洗脱液流，而使所制得的水作为洗脱液流的水源。可在色谱系统中电解生成气体，或由独立的氢气源和氧气源提供气体，例如由加压容器提供气体。

下述实施例示范了本发明的系统，在所述系统中，离线制备并循环洗脱液，并且在离子色谱的电解洗脱液制备中使用水。

实施例 1. 使用电解抑制器并循环碳酸钠/碳酸氢钠洗脱液进行常见阴离子的离子色谱分离

本实施例示例了图 1 所示的洗脱液-循环离子色谱系统的使用，用于确定包括氯离子、硝酸根和硫酸根的常见阴离子。采用 Dionex[®] ICS-1500 离子色谱系统，所述系统由无梯度双柱塞高压泵 (isocratic dual-piston high pressure pump)、六口进样器 (six-port injector)、柱式加热炉 (column oven) 和电导检测器组成。采用 Dionex 4-mm AS4A SC 柱作为分离柱，采用 3 mM 碳酸钠溶液作为洗脱液，并以 1.5 mL/min 的速度进行分离。在实验中采用 Dionex anion Atlas[®] 电解抑制器。通过在 1/8 OD × 1/16 ID × 40 cm 的塑料柱中填充多孔 Pt 箔小条，制备了催化除气柱。洗脱液提纯柱填充有前述的离子交换树脂。在一组实验中，每日注入含氯离子、硝酸根和硫酸根的样液。监测各分析物的停留时间和色谱分离效率 500 小时，在此期间在图 1 所示的系统装置中连续循环了 2 升 3mM 碳酸钠溶液。

在 500 小时的连续运行中，绘制再现性数据和所得氯离子停留时间的关系曲线。所确定的氯离子平均停留时间为 1.202 分钟，氯离子停留时间的百分比 RSD (相对标准偏差) 小于 0.5 %。在同一时期内，硝酸根的平均停留时间为 1.822 分钟，硫酸根的平均停留时间为 3.44 分钟，并且硝酸根停留时间和硫酸根停留时间的百分比 RSD 分别小于 0.6 % 和 2.7 %。

所述结果显示图 1 所示的离子色谱系统可用于在延长的时期内使用循环碳酸钠洗脱液重复分离所研究的分析物离子。以这种形式运行离子色谱系统简化了系统的操作、使废料处理最小化并降低了运行成本。

实施例 2. 使用电解抑制器并循环硫酸洗脱液进行常见阳离子的离子色谱分离

本实施例示例了图 1 所示的洗脱液-循环离子色谱系统的使用，用于确定包括锂、钠、铵、钾、镁和钙离子的常见阳离子。采用 Dionex DX500 离子色谱系统，该系统由双柱塞高压泵、六口进样器、柱式加热炉和电导检测器组成。采用 Dionex 4-mm CS12A 柱作为分离柱，采用 22 mN 硫酸溶液作为洗脱液，并以 1.0 mL/min 的速度进行分离。在实验中采用 Dionex cation Atlas[®] 电解抑制器。在本实施例中，没有使用催化除气柱和洗脱液提纯柱。采用 Dionex TMC-1 痕量金属浓缩器柱 (trace metal concentrator column) 作为置于电导单元出口和抑制器再生室入口之间的阳离子捕获柱。在一组实验中，每日注入含锂、钠、铵、钾、镁和钙离子的样液，并确定各分析物的停留时间和色谱分离效率在 14 天内是稳定的，在此期间连续循环了

1400-mL 的 22mN 硫酸溶液。在这 14 天过程中，各分析物的停留时间相对标准偏差小于 1.1%，并且各分析物的色谱分离效率的相对标准偏差小于 2.3%。

实施例 3. 使用电解抑制器并循环含甲磺酸和 2-丁酮 (MEK, 甲基乙基酮) 的洗脱液进行常见阳离子的离子色谱分离

本实施例也示例了图 1 所示的洗脱液-循环离子色谱系统的使用，用于确定包括锂、钠、铵、钾、镁和钙的常见阳离子。在本实施例中，采用 Dionex DX500 离子色谱系统，该系统由双柱塞高压泵、六口进样器、柱式加热炉和电导检测器组成。采用 Dionex 4-mm CS15 柱作为分离柱，采用 12 mM 甲磺酸 (MSA) 和 5% (v/v) HPLC 级丁酮作为洗脱液，并以 1.0 mL/min 的速度进行分离。在实验中采用 Dionex cation Atlas[®] 电解抑制器。没有使用洗脱液提纯柱或催化除气柱。采用 Dionex TMC-1 痕量金属浓缩器柱作为置于电导单元出口和抑制器再生室入口之间的阳离子捕获柱。在一组实验中，每日注入含氟离子、硝酸根和硫酸根的样液，并确定在 25 天内各分析物的停留时间和峰面积响应 (peak area response) 是稳定的，在此期间连续循环了 1400-mL 的 12mM 甲磺酸 (MSA) 和 5% (v/v) HPLC 级丁酮溶液。在这 24 天过程中，各分析物的停留时间相对标准偏差小于 0.6%，并且各分析物的色谱分离效率相对标准偏差小于 2.0%。

图 1 所示的离子色谱系统可用于在延长的时期内使用含有机溶剂的循环阴离子色谱洗脱液重复分离所研究的阳离子。以这种方式运行的离子色谱系统简化了系统的操作、使废料处理最小化并降低了运行成本。

实施例 4. 使用具有水载流循环的离子回流类离子色谱系统进行常见阴离子的离子色谱分离

本实施例中所用的主要系统组件如图 2 所示。采用 DX500 离子色谱系统 (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA)，该系统由 GP40 泵和 AS15 分离柱 (4-mm ID × 250 长) 组成。采用 Dionex ASRS 阴离子抑制器 (P/N 53946) 作为抑制器。Dionex ED40 检测器中的内置电源用于向抑制器提供 300 mA 的 DC 电流。装配有流通电导单元的 Dionex ED40 电导检测器用于监测源自抑制器的流出物。洗脱液生成和循环组件 (eluent generation and recycle module) 类似于前述研究如美国专利 6, 562, 628 所述的洗脱液生成和循环组件。Dionex EG40 洗脱液生成器组件用于向洗脱液生成和循环组件的阳极

和阴极提供 DC 电流。Dionex PeakNet 5.0 计算机工作站用于设备控制、数据采集和处理。

在一组实验中，采用 4 升去离子水源作为载流，使用洗脱液生成器和循环组件以 1.0 mL/min 的速度生成 1 ~ 100 mN KOH 氢氧化物梯度，在 44 天内连续监测 AS15 柱上的七种常见阴离子的分离，并循环离开洗脱液生成器阳极室和循环组件的水。图 4 对使用(1)连续使用 44 天的去离子水和(2)新鲜的去离子水源分离 AS 15 柱上的氟离子、氯离子、碳酸根、硫酸根、硝酸根和磷酸根所得的色谱进行了比较。就分析物停留时间而言，两色谱图完全重叠。使用循环水所得的色谱背景电导 (background conductance) 维持得很低 (仅稍高于使用新鲜去离子水所得的色谱背景电导)。在 44 天内也连续监测了循环水的电导。结果显示，在第一个 24 小时循环内，由于从空气中吸收了二氧化碳，循环水的电导初始升高至 2 μ S，此后在测试期内循环水的电导基本上未改变。

这些结果显示，图 2 所示的离子色谱系统可用于在延长的时期内使用循环水重复分离所研究的阳离子。以这种方式运行的离子色谱系统简化了系统的操作、使废料处理最小化并降低运行成本。

实施例 5. 使用装配有电解气体发生装置和催化除气柱的离子色谱系统进行常见阳离子的离子色谱分离

本实施例示例了图 3 所示的离子色谱系统的使用，用于确定包括锂、钠、铵、钾、镁和钙离子的常见阳离子。采用 Dionex ICS-2000 离子色谱系统，该系统由无梯度双柱塞高压泵、六口进样阀、柱式加热炉和电导检测器组成。采用转化为水合氢离子形式的 Dionex 电解 pH 调节器作为电解气体发生器。通过在 4-mm ID \times 50-mm PEEK 柱中填充 Pt 箔小条，制备催化除气柱。采用 Dionex 4-mm CS 12A 柱作为分离柱。在实验中采用 Dionex CSRS Ultra II 抑制器。图 5 显示使用根据图 3 装配的离子色谱系统分离所得的六种常见阳离子。以 1.0 mL/min 的速度，使用 Dionex EGG MSA 筒 (cartridge) 生成的 20 mM MSA 洗脱液，实现了 CS12A 柱上六种阳离子的分离。

在使用甲磺酸 (MSA) 洗脱液生成器的离子色谱系统中，在生成 MSA 洗脱液的过程中产生氧气。典型地通过使离开洗脱液生成器的 MSA 洗脱液流经过一个渗透性管道，除去所述洗脱液流中的氧气，所述渗透性管道为

Dionex EG50 洗脱液生成器除气组件 (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA U.S.A) 中所用的类型。在本实施例中, 使含氧气的 20-mM MSA 溶液流经过电解气体发生器。向电解气体发生器通 32 mA 的 DC 电流, 以产生相对于 MSA 洗脱液流中的氧气量符合化学计量的氢气。然后使离开电解气体发生器的 MSA 洗脱液流经过催化除气柱, 在此符合化学计量的氢气和氧气发生催化反应而形成水。因而, 离开催化除气柱的 MSA 洗脱液流不含气体, 并在涉及其它下游组件的离子色谱工艺中用作洗脱液。图 5 所示的结果显示图 3 所示的离子色谱系统可用于目标分析物离子的离子色谱分离。

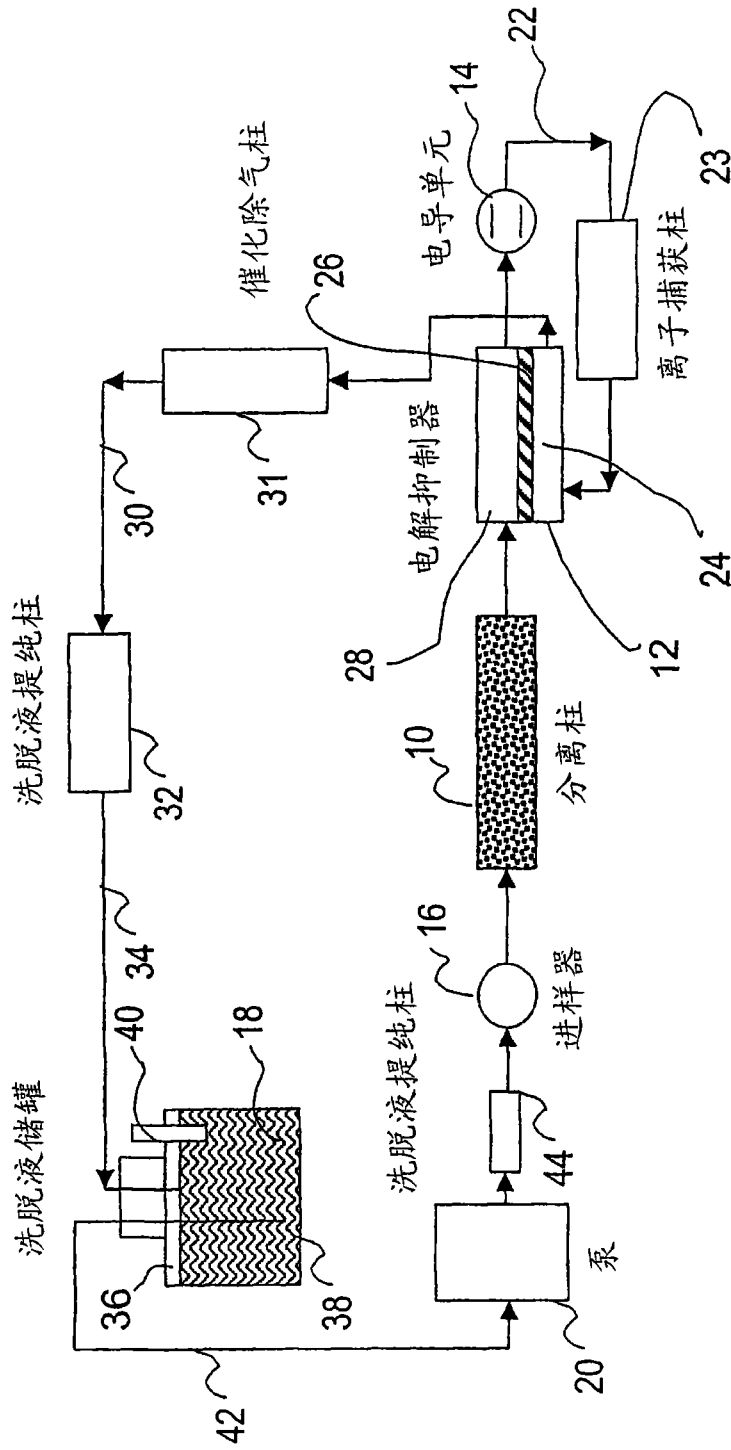


图 1

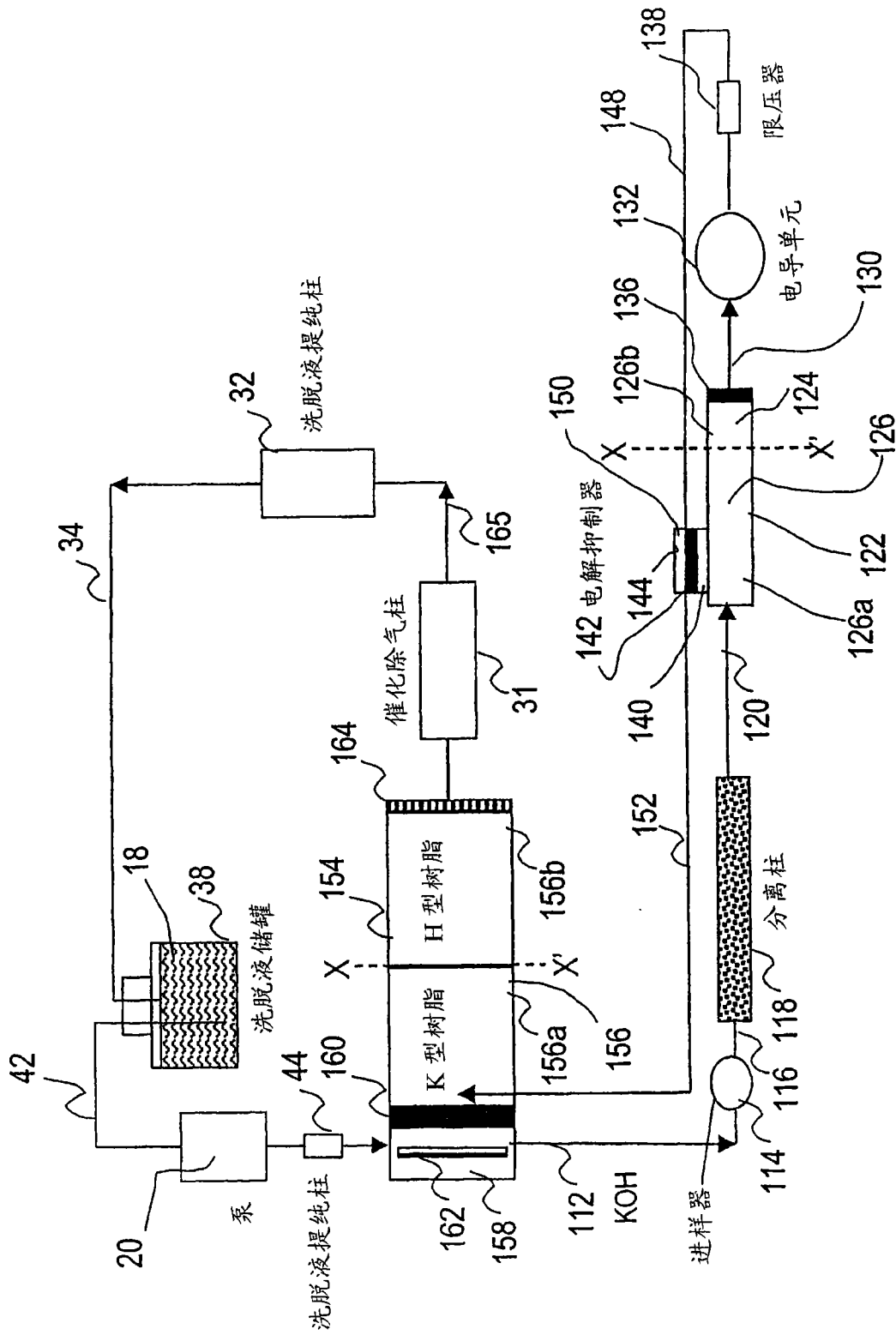


图 2

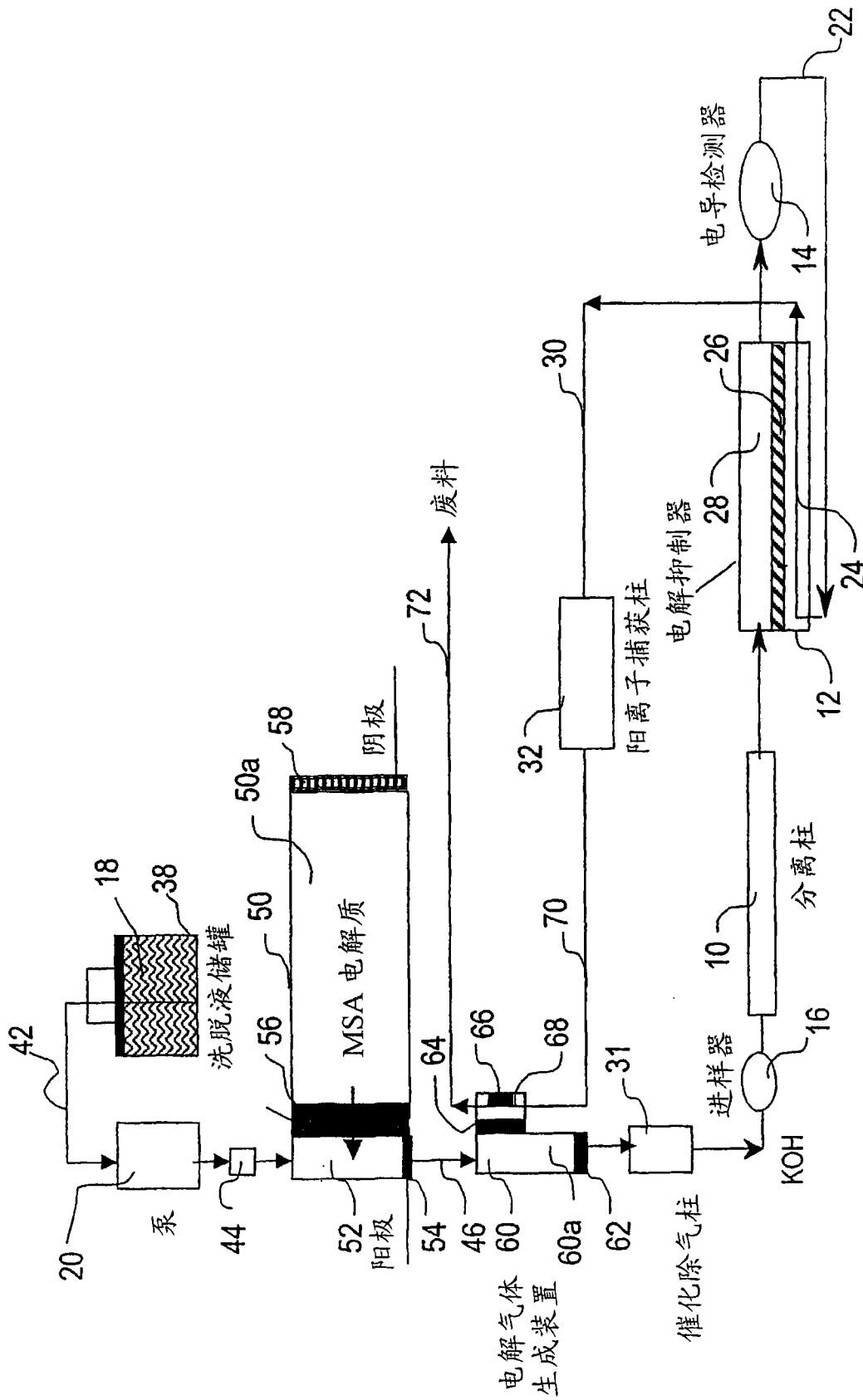


图 3

4-mm ASI5,1~100mN KOH 梯度 1.0 mL/min

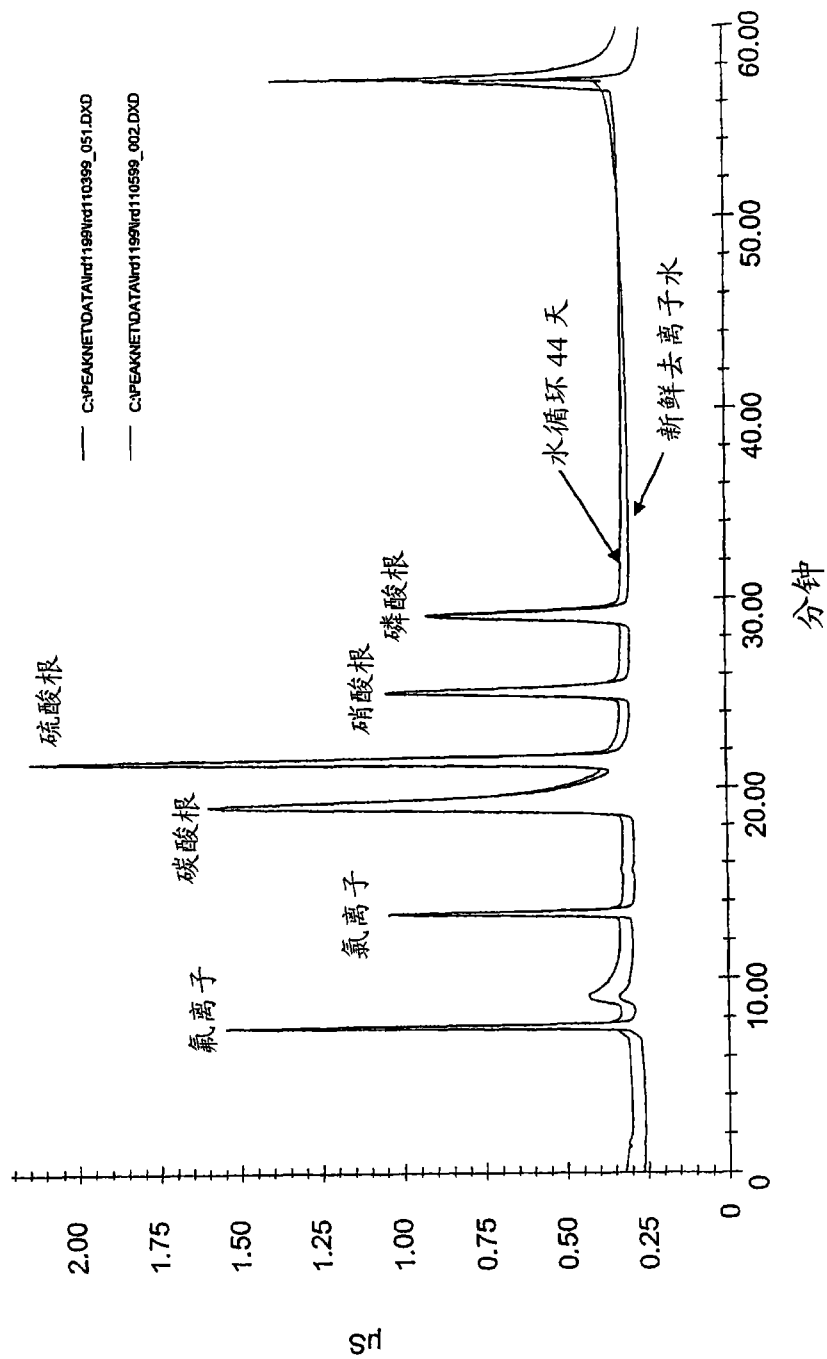


图 4

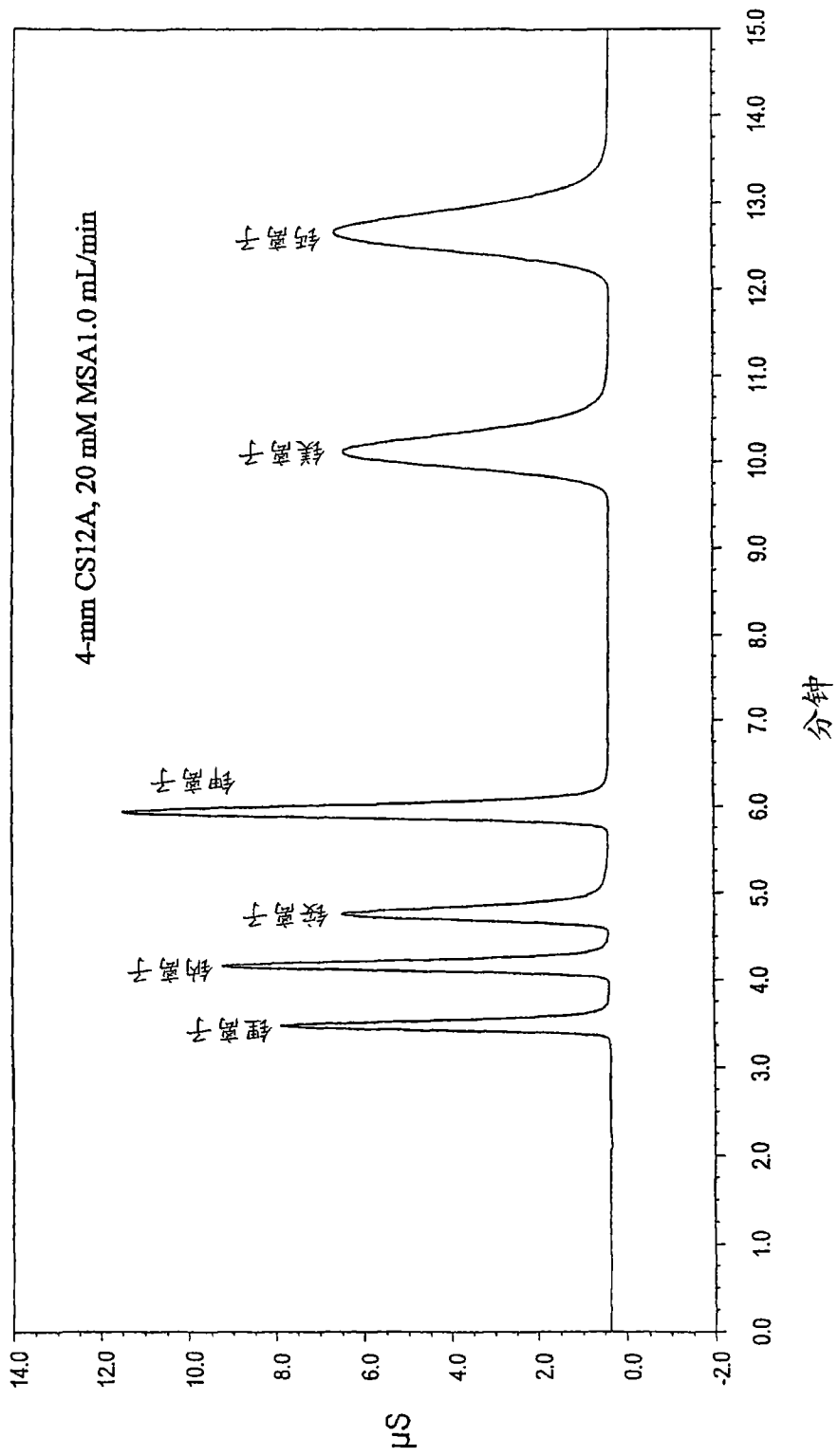


图 5