

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С  
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:  
26 мая 2005 (26.05.2005)

РСТ

(10) Номер международной публикации:  
WO 2005/046832 A1

(51) Международная патентная классификация<sup>7</sup>:  
B01D 15/00, 15/08, G01N 30/02, 30/96

(21) Номер международной заявки: РСТ/RU2003/000558

(22) Дата международной подачи:  
15 декабря 2003 (15.12.2003)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:  
2003132804 12 ноября 2003 (12.11.2003) RU

(71) Заявители и

(72) Изобретатели: ПРИДАНЦЕВ Александр Алексеевич [RU/RU]; 119296 Москва, Университетский пр., д. 5, кв. 220 (RU) [PRIDANTSEV, Alexandr Alexeevich, Moscow (RU)]; ШАТАЛОВ Игорь Алексеевич [RU/RU]; 142602 Московская обл., Орехово-Зуево, пр. Беляцкого, д. 7, кв. 16 (RU) [SHATALOV, Igor Alexeevich, Orekhovo-Zuevo (RU)]; ГУРСКИЙ Владимир Сергеевич [RU/RU], 188540 Ленинградская обл., Сосновый Бор, ул. Ленинградская, д. 50, кв. 16 (RU) [GURSKY, Vladimir Sergeevich, Sosnovy Bor (RU)].

(74) Агент: КУЛИКОВ Алексей Андреевич, 119421 Москва, ул. Новаторов, д. 7а, ЗАО «НПКФ Аквилон» (RU) [KULIKOV, Alexei Andreevich, Moscow (RU)].

(81) Указанные государства (национально): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (регионально): ARIPO патент (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), патент OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Декларация в соответствии с правилом 4.17:

Об авторстве изобретения (правило 4.17 (iv))  
только для US.

Опубликована

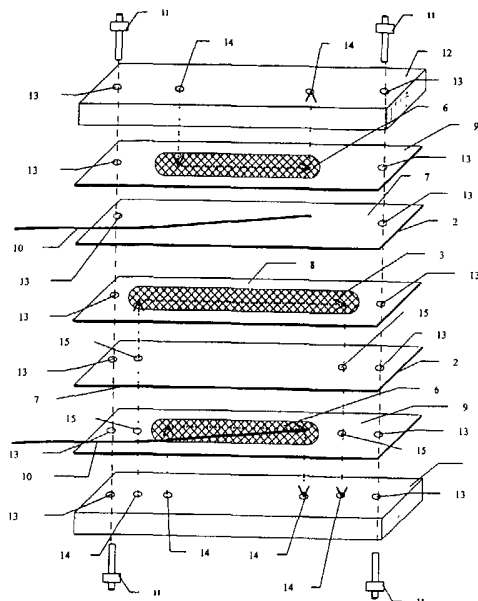
С отчетом о международном поиске.

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и других сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям», публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюллетеня РСТ.

(54) Title: ELECTRODIALYSIS SUPPRESSOR FOR ION CHROMATOGRAPHY

(54) Название изобретения: ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНЫЙ ПОДАВИТЕЛЬ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

(57) Abstract: The invention relates to an ion chromatography analysis, more specifically to devices for reducing a background signal during a conductometric ion determination by an ion chromatography method. The inventive electro dialysis suppressor for the ion chromatography comprises an eluent channel which is bound on two side thereof by flat ion-exchange membranes and filled with an ion-exchange material embodied in the form of a net or resin, two regenerant solution channels which are filled with nets and formed by the ion-exchange membrane surfaces which are external with respect to the eluent channel and by inert plates Said suppressor also comprises two electrodes which are arranged in chambers filled with said regenerant solution. Said invention is characterised in that each electrode is embodied in the form of an electroconductive layer applied to the membrane surface which is oriented towards the chamber containing the regenerant solution.



[Продолжение на след. странице]



WO 2005/046832 A1



---

**(57) Реферат:** Изобретение относится к области ионохроматографического анализа, а более конкретно к области устройств для снижения фонового сигнала при кондуктометрическом определении ионов методом ионной хроматографии. Электродиализный подавитель для ионной хроматографии, включающий: - канал для элюента, ограниченный с двух сторон плоскими ионообменными мембранами и заполненный ионообменным материалом в виде сеточки или смолы, - два канала для регенерирующего раствора, образованных внешними по отношению к каналу элюента поверхностями ионообменных мембран и инертными пластинами и заполненных сеточками, - два электрода, находящиеся в камерах с регенерирующим раствором, отличающийся тем, что каждый электрод выполнен в виде электропроводящего слоя на поверхности мембраны, обращенной в сторону камеры с регенерирующим раствором.

## Электродиализный подавитель для ионной хроматографии

Изобретение относится к области ионохроматографического анализа, а более конкретно к области устройств для снижения фонового сигнала при кондуктометрическом определении ионов методом ионной хроматографии.

При проведении ионохроматографического анализа с кондуктометрическим детектированием в качестве элюентов используются кислотные элюенты (разделение и анализ катионов) или щелочные элюенты (разделение и анализ анионов). Для повышения чувствительности анализа перед подачей элюента на кондуктометрический детектор проводят снижение (подавление) фоновой проводимости элюента путем удаления из элюента ионов, определяющих его проводимость. Наиболее эффективным способом снижения проводимости элюента является использование процесса электродиализа с ионообменными мембранами.

Известно устройство для электродиализного снижения (подавления) фоновой проводимости элюента, патент США № 4,459,357. В устройстве элюент из хроматографической колонки пропускается через канал, ограниченный плоскими ионообменными мембранами. По другие стороны от обеих мембран расположены каналы, через которые пропускается регенерирующий раствор. Мембраны пропускают ионы того же заряда, что и удаляемые из элюента. Электрический ток, пропускаемый между электродами, расположенными на противоположных сторонах каналов для регенерирующего раствора, увеличивает скорость удаления ионов. Проблема этого электродиализного мембранного подавителя заключается в необходимости использования очень высокого напряжения (50-500 В). При деионизации элюента электрическое сопротивление возрастает и выделяется очень много тепла. Это мешает эффективному детектированию, поскольку увеличивает фоновый шум и снижает чувствительность.

Известно устройство по патенту США № 4,999,098. В этом устройстве подавитель включает, по меньшей мере, одну камеру для регенерирующего раствора и одну – для хроматографического элюента, разделенные ионообменной мембраной. Мембрана пропускает ионы того же заряда, что и удаляемые ионы. В камерах регенерирующего раствора и элюента установлены ионообменные сеточки. Сеточки в каналах обеспечивают проход растворов по всему сечению каналов. В такой подавитель также предложено включить вторую мембрану – напротив первой, она является границей второй камеры регенерирующего раствора. Электроды размещены в обеих камерах

регенерирующего раствора вдоль всей длины подавителя между ионообменными сеточками и сплошной стенкой камер.

Одним из вариантов реализации устройства в патенте рассматривается использование ионообменных мембран в виде трубок, вставленных одна в другую. При этом межтрубное пространство является камерой элюента, внутренняя полость трубки с меньшим диаметром – первой камерой для регенерирующего раствора, в которой установлен электрод в виде протяженной вдоль трубки проволоки. Полость между внешней поверхностью ионообменной трубки большего диаметра и трубчатым внешним инертным корпусом образуют вторую камеру регенерирующего раствора. В качестве второго электрода по патенту может использоваться внешний инертный корпус, выполненный из нержавеющей стали. Элюентная камера и камеры для регенерирующих растворов заполняются ионообменными смолами.

Патент предлагает обычный регенерирующий раствор (кислоту или основание) пропускать через камеры (каналы) регенерирующего раствора и поставлять из специального источника регенерирующего раствора. В патенте также рассматривается возможность использования в качестве замены регенерирующего раствора в электродиализной ячейке воды или раствора, вытекающего из кондуктометрического детектора ионного хроматографа.

Особенностью конструкций подавителей этого патента является наличие ионообменного материала в каналах (камерах) устройства в виде ионообменных сеточек или ионообменной смолы. При приложении электрического потенциала к электродам происходит увеличение подавительной способности устройства. Ионообменные материалы, находящиеся в каналах, существенно снижают электрическое сопротивление каналов.

В указанном устройстве для достижения количественного подавления требуются токи более высокие, чем теоретически рассчитанные. В условиях высокой концентрации элюента высокие токи приводят к сильному тепловыделению и сильному фоновому шуму, что ухудшает аналитические характеристики ионохроматографического анализа.

В качестве прототипа использовано устройство по патенту США № 6 077 434. Расположение ионообменных мембран, каналов, ионообменных сеточек и электродов в устройстве аналогично предыдущему патенту. В этом патенте для снижения тепловыделения в каналах, и, тем самым, для повышения эффективности использования тока предлагается несколько вариантов, в том числе:

1. Использование в межмембранных (элюентных) и электродных (регенерирующих) камерах сетчатых прокладок с ионообменными свойствами или иных наполнителей с ионообменными свойствами (например, ионообменных смол). В этом случае падение напряжения в камерах существенно снижается. Это связано с тем, что электрическое сопротивление ионообменных материалов, в частности, ионообменных смол, ионообменных сеточек существенно меньше электрического сопротивления водных растворов, используемых в качестве элюента и регенерирующих растворов.

2. Использование в процессе принципа противотока, когда элюент и регенерирующие растворы, промывающие электродные камеры, пропускают навстречу друг другу – в этом случае выравнивается суммарное электрическое сопротивление слоев растворов по всей длине подавительного устройства (в элюентном растворе по мере его продвижения по камере концентрация ионов уменьшается, в регенерирующих растворах – увеличивается).

3. Использование в процессе мембран с различными проницаемостями по ионам, участвующим в процессе ионного обмена. Это также выравнивает тепловыделение по длине подавительного устройства.

4. Использование двух или нескольких независимых источников электрического тока и нескольких независимых электродов в каждой электродной камере, причем в участке каналов с более концентрированными растворами устанавливается больший ток, в участках с менее концентрированными растворами устанавливается меньший ток.

5. Использование смешанных вариантов – сочетания пп.1- 4.

Недостатком прототипа является достаточно высокое тепловыделение в каналах с регенерирующим раствором. Предлагаемые в патенте варианты повышения эффективности использования тока не устраняют важнейшую причину повышенного тепловыделения в устройстве. При наложении электрического тока в электродных камерах устройства происходит интенсивное газовыделение в результате электролиза воды и электрическое сопротивление слоя такого раствора обусловлено, прежде всего, коэффициентом газонаполнения. В узкощелевых устройствах, какими и являются указанные подаватели, это приводит к многократному росту электрического сопротивления слоев раствора.

Целью изобретения является устранение указанных недостатков. Поставленная цель достигается тем, что в электродиализном подавителе для ионной хроматографии, включающем:

- канал для элюента, ограниченный ионообменными мембранами и заполненный ионообменным материалом (ионообменная сеточка, ионообменная смола),

- каналы для регенерирующего раствора, заполненные инертной сеточкой,

- электроды, находящиеся в каналах с регенерирующим раствором,

последние выполнены в виде электропроводящего слоя из палладия или платины на поверхностях ионообменных мембран, обращенных в сторону камер с регенерирующим раствором. При этом электроды выполнены в виде пористого слоя, нанесенного на мембрану методом осаждения из растворов.

Сущность изобретения поясняется чертежами, на которых изображены схемы предлагаемого устройства, схемы их использования и результаты применения устройств.

На фигуре 1 изображена схема предлагаемого устройства с плоскими ионообменными мембранами.

На фигуре 2 изображена одна из возможных схем сборки и герметизации каналов устройства с плоскими мембранами.

На фигуре 3 изображена схема предлагаемого устройства с ионообменными мембранами в виде концентрических трубок.

На фигуре 4 изображена одна из возможных схем сборки и герметизации каналов устройства с концентрическими трубчатыми мембранами.

На фигуре 5 представлена схема организации потоков и переноса ионов устройстве для удаления из потока элюента катионов - снижение (подавление) электропроводности щелочного элюента при проведении ионохроматографического анализа анионов.

На фигуре 6 представлена схема организации потоков в устройстве для удаления из потока элюента анионов - снижение электропроводности кислотного элюента при проведении ионохроматографического анализа катионов.

На фигуре 7 представлена хроматограмма разделения анионов с применением предлагаемого устройства с плоскими катионообменными мембранами.

На фигуре 8 представлена хроматограмма разделения анионов с применением предлагаемого устройства с трубчатыми катионообменными мембранами.

На фигуре 9 представлена хроматограмма разделения катионов с применением предлагаемого устройства с плоскими анионообменными мембранами.

На фигуре 1 щелевой канал элюента 1 образован двумя плоскими ионообменными мембранами 2 и заполнен ионообменной сеточкой 3. Внешние стороны мембран 2 и инертные плоские пластины 4 образуют каналы для регенерирующего раствора 5. Каналы для регенерирующего раствора заполнены сеточками 6. Ионообменная сеточка 3 и сеточки 6 обеспечивают жесткость геометрии каналов устройства и поперечное перемешивание подаваемых растворов. Ионообменная сеточка 3 обеспечивает, кроме того, снижение электрического сопротивления устройства. На поверхность мембран со стороны регенерирующих каналов нанесен электропроводящий пористый слой 7, выполняющий роль электродов устройства. Слой выполнен из палладия или платины методом осаждения на поверхность мембраны.

На фигуре 2 изображена схема сборки и герметизации каналов устройства с плоскими мембранами. Канал элюента устройства с плоскими мембранами образован ионообменной сеточкой 3. По периметру сеточка имеет герметизирующее уплотнение 8. С двух сторон на сеточку укладываются ионообменные мембраны 2 с нанесенным на их поверхность, обращенную в сторону каналов для регенерирующего раствора пористым электропроводящим слоем 7. По обе стороны мембран устанавливаются сеточки 6 с герметизирующим уплотнением по периметру 9. Между сеточками 6 и электропроводящими покрытиями мембран укладывается платиновая проволока 10, используемая в качестве токоотводов. Вся конструкция стягивается в единое устройство с помощью шпилек с гайками 11 и инертных пластин 12 через отверстия 13. Подача и вывод растворов в устройстве обеспечивается через каналы 14, выполненные в инертных пластинах и через отверстия 15, выполненных в ионообменных мембранах и герметизирующих уплотнениях.

В устройстве, изображенном на фигуре 3, канал элюента 1 образован двумя ионообменными трубками 16 разного диаметра, вставленными одна в другую. Для обеспечения постоянства геометрии канала и снижения электрического сопротивления он заполнен ионообменной смолой 17 в виде шариков. На внутреннюю поверхность ионообменной трубки меньшего диаметра и на внешнюю поверхность ионообменной трубки большего диаметра нанесены электропроводящие пористые слои 7, выполняющие роль электродов устройства. Концентрические ионообменные трубки 16 помещены в трубку 18 из инертного материала. Полость ионообменной трубки меньшего диаметра образует первый канал для регенерирующего раствора 5. Полость между

внешней поверхностью ионообменной трубки большего диаметра и внутренней поверхностью инертной трубки образуют второй канал для регенерирующего раствора 5.

Схема сборки и герметизации каналов устройства с концентрическими трубчатыми мембранами представлена на фигуре 4, на которой изображен один из двух идентичных узлов устройства.

В торец ионообменной трубки 16 малого диаметра с нанесенным на ее внутреннюю поверхность пористым электропроводящим слоем 7 вводится капиллярная трубка 19 из металла, например, нержавеющей стали. Эта трубка служит токоотводом и обеспечивают жесткость ионообменной трубки 16 малого диаметра при ее герметизации в тройнике 20 из инертного материала с помощью штуцера 21 и герметизирующей прокладки 22. Кроме того, через нее подается раствор в канал для регенерирующего раствора.

В торец ионообменной трубки 16 большого диаметра с нанесенным на ее внешнюю поверхность пористым электропроводящим слоем 7 вводится капиллярная трубка 23 из инертного материала. Эта трубка обеспечивает жесткость ионообменной трубки 16 большого диаметра при ее герметизации в тройнике 20 с помощью штуцера 24 и герметизирующей прокладки 25. Внутренний диаметр трубки 23 больше внешнего диаметра ионообменной трубки 16 меньшего диаметра, что обеспечивает организацию протока элюента в межтрубчатом пространстве 26 с использованием штуцера 27. Штуцер 24, выполненный из нержавеющей стали, одновременно служит вторым токоотводом устройства. Заполнение межтрубчатого пространства (элюентного канала) ионообменной смолой осуществляется путем прокачивания через межтрубчатое пространство взвеси ионообменной смолы в воде до полного заполнения канала смолой. Внешний корпус устройства образован трубкой 28 из инертного материала, герметично соединяемый с тройником 20. В трубке 28 выполнен штуцер 29 для обеспечения протока раствора во втором канале для регенерирующего раствора.

Нанесение электропроводящих слоев на поверхность ионообменных мембран проводилось методом химического осаждения на поверхность мембран. В качестве электропроводящих слоев использовались слои из платины или палладия. Выбор материалов слоев обусловлен высокой химической стойкостью платины и палладия при их работе в качестве анодов и катодов в используемых растворах. Для нанесения электропроводящего слоя может использоваться, например, следующая методика. Мембрана вымачивается в течение 1-2 часов в воде для набухания. После этого



поверхность мембраны, на которую необходимо нанести слой металла, приводится в контакт с раствором следующего состава:

Хлористый палладий – 5 г/л

Гидроксид аммония - 100 г/л.

Время контакта – 20 минут.

После этого поверхность мембраны промывается водой и приводится на 1 минуту в контакт с раствором гидразина (100 г/л), нагретым до 80° С. В результате на поверхности мембраны образуется каталитический слой палладия.

Для нанесения электропроводящего слоя палладия поверхность мембраны с нанесенным каталитическим слоем последняя приводится в контакт с раствором следующего состава:

Хлористый палладий – 4 г/л;

Гидроксид аммония (25%) - 300 мл/л;

Трилон Б – 12 г/л;

Гидразин – 2 г/л.

Температура раствора - 20° С. Гидразин вводится в раствор непосредственно перед его применением. Время контакта поверхности мембраны с раствором – 2 - 4 часа. Меньшее время контакта приводит к образованию электропроводящего слоя с высоким электрическим сопротивлением. Большее время контакта приводит к образованию непористого слоя палладия, который препятствует переносу ионов через мембрану из канала в канал устройства.

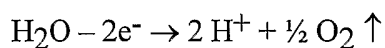
Для нанесения электропроводящего слоя платины поверхность мембраны с нанесенным каталитическим слоем палладия приводится в контакт с раствором следующего состава:

$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  – 40 г/л;

$\text{NH}_4\text{Cl}$  - 320 г/л;

Температура раствора - 50° С. Время контакта поверхности мембраны с раствором – 2 - 4 часа. Меньшее время контакта приводит к образованию электропроводящего слоя с высоким электрическим сопротивлением. Большее время контакта приводит к образованию непористого слоя платины, который препятствует переносу ионов через мембрану из канала в канал устройства.

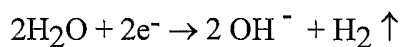
Устройство для удаления катионов из элюента работает следующим образом (фигура 5). В качестве мембран используются катионообменные мембраны 2, которые способны пропускать только катионные формы элементов. На соответствующие стороны мембран нанесены электропроводящие пористые слои 7 палладия или платины, служащие анодом и катодом. Элюент – щелочной раствор, например, раствор гидроксида натрия NaOH после прохождения разделительной колонки содержит зоны растворов  $\text{NaX}_i$ , где  $\text{X}_i^-$  - разделяемые на колонке анионы. Элюент направляется в целевой канал элюента 1 устройства. В каналы для регенерирующего раствора 5 подается вода. При наложении электрического поля на электроды 7 устройства ионы натрия мигрируют к из элюентного канала к катоду и через пористый катод переносятся в регенерирующий канал. Так как через катионообменную мембрану анионы не переносятся, для сохранения электронейтральности в элюентный канал переносится эквивалентное количество ионов водорода, образующихся в результате электродной реакции разложения воды на аноде:



В результате из элюентного канала вытекает вода с зонами растворов  $\text{HX}_i$ , которая направляется на кондуктометрический детектор. Таким образом, если до подавателя элюент представлял собой раствор гидроксида натрия с зонами растворов анализируемых компонентов  $\text{X}_i$  виде  $\text{NaX}_i$ , то после подавателя – это вода с зонами растворов  $\text{HX}_i$ .

Устройство для удаления анионов работает следующим образом (фигура 6). В качестве мембран используются анионообменные мембраны 2, которые способны пропускать только анионные формы элементов. На соответствующие стороны мембран нанесены электропроводящие пористые слои 7 палладия или платины. Элюент – раствор кислоты, например, азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ , после прохождения разделительной колонки содержит зоны растворов  $\text{M}_i\text{NO}_3$ , где  $\text{M}_i^+$  - разделяемые на колонке катионы. Элюент направляется в целевой канал элюента 1 устройства. В каналы для регенерирующего раствора 5 подается вода. При наложении электрического поля на электроды 7 устройства нитрат ионы мигрируют из элюентного канала к аноду и через пористый анод переносятся в регенерирующий канал. Так как через анионообменную мембрану катионы не переносятся, для сохранения электронейтральности в элюентный

канал переносится эквивалентное количество гидроксид-ионов, образующихся в результате электродной реакции разложения воды на катоде:



В результате из элюентной камеры вытекает вода с зонами растворов  $\text{M}_i\text{OH}$ , которая направляется на кондуктометрический детектор.

На фигуре 7 представлена хроматограмма разделения анионов с применением предлагаемого устройства с плоскими катионообменными мембранами. Условия разделения:

Проба – смесь анионов с концентрациями 1 мг/л: 30 – фторид, 31- хлорид, 32 – нитрат, 33 - сульфат.

Объем пробы – 100 мкл

Разделительная колонка – Аквилайн А1 4,6\* 150 мм

Элюент – 0,0018 Моль/л бикарбоната натрия + 0,0017 Моль/л карбоната натрия.

Скорость элюирования – 1,5 мл/мин

Детектор – кондуктометрический, СД –510

Подавитель – с плоскими катионообменными мембранами, ток подавителя – 12 мА, напряжение на подавителе – 2,8 В.

Как видно из фигуры 7, наблюдается прекрасное разделение анионов с минимальным шумом и дрейфом базовой линии.

На фигуре 8 представлена хроматограмма разделения анионов с применением предлагаемого устройства с трубчатыми катионообменными мембранами. Условия разделения:

Проба – смесь анионов с концентрациями 50 мкг/л: 30 – фторид, 31- хлорид, 32 – нитрат, 33 - сульфат.

Объем пробы – 500 мкл

Разделительная колонка – Аквилайн А1 4,6\* 150 мм

Элюент – 0,0018 Моль/л бикарбоната натрия + 0,0017 Моль/л карбоната натрия.

Скорость элюирования – 1,5 мл/мин

Детектор – кондуктометрический, СД –510

Подавитель – с трубчатыми катионообменными мембранами, ток подавителя – 12 мА, напряжение на подавителе – 3,2 В.

Как видно из фигуры 8, наблюдается прекрасное разделение анионов с минимальным шумом и дрейфом базовой линии.

На фигуре 9 представлена хроматограмма разделения катионов с применением предлагаемого устройства с плоскими анионообменными мембранами. Условия разделения:

Проба – смесь катионов с концентрациями 5 мг/л: 34 - натрий, 35 - литий, 36 - калий.

Объем пробы – 100 мкл

Разделительная колонка – Аквилайн C1P, 4,6\* 100 мм

Элюент –  $4 \cdot 10^{-3}$  Моль/л азотной кислоты

Скорость элюирования – 1,0 мл/мин

Детектор – кондуктометрический, СД – 510

Подаватель – с плоскими анионообменными мембранами, ток подавателя – 9 мА, напряжение на подавателе – 3.5 В.

Как видно из фигуры 9, наблюдается прекрасное разделение анионов с минимальным шумом и дрейфом базовой линии.

Величина тока, при котором происходит полное удаление требуемых ионов из элюента, определяется концентрацией элюента и его скоростью и рассчитывается по закону Фарадея. Для обычных условий проведения хроматографического разделения (скорость элюента - 1-2 мл/мин, концентрация элюента – 0,003 – 0,1 моль/л значения требуемых токов составляют 5 – 250 мА.

Падение напряжения в устройстве при заданном токе складывается из падения напряжения на электродах (протекание электрохимических реакций), падения напряжения на ионообменных мембранах и падения напряжения в слоях растворов между электродами.

В предлагаемом устройстве при наложении тока тепловыделение в устройстве определяется только электрическим сопротивлением раствора в канале элюента, электрическим сопротивлением ионообменных мембран и падением напряжения на электродах. В устройствах, выбранных в качестве аналогов и прототипа к этим сопротивлениям добавляются и электрические сопротивления растворов в каналах с регенерирующим раствором.

Особенно эффективно применение предлагаемого устройства в случае, когда в качестве регенерирующего раствора используется элюент, вытекающий из

кондуктометрического детектора (вода). Использование такого варианта организации потоков упрощает схему ионного хроматографа – отсутствует необходимость в применении специального регенерирующего раствора и насоса, обеспечивающего его прокачивание через каналы устройства. При использовании предлагаемого устройства происходит снижение тепловыделения более чем в 3 раза по сравнению с аналогом.

Отсутствие влияния газовой выделению на вольт-амперные характеристики устройства позволяет более успешно использовать предлагаемое устройство в процессах ионохроматографического анализа в градиентном режиме, когда в качестве элюента используется раствор с возрастающей во времени концентрацией элюента. Необходимое для полного подавления фоновой проводимости увеличение тока во времени в устройствах аналогов и прототипа приводит к увеличению газовой выделению, как следствие, к росту сопротивления устройства и, соответственно, к росту тепловыделения, нарушающего базовую линию. В случае использования предлагаемого устройства газовой выделению не влияет на его вольт-амперные характеристики.

Кроме того, применение предлагаемого устройства позволяет интенсифицировать процесс хроматографического анализа, используя более высокие концентрации элюента и более высокие скорости элюирования, с сохранением приемлемых условий детектирования (низкий шум и дрейф базовой линии).

Предлагаемое устройство может быть использовано, помимо ионной хроматографии, в процессах пробоподготовки водных растворов для удаления мешающих ионных компонентов.

Использованные источники информации.

1. Патент США № 4,459,357.
2. Патент США № 4,999,098.
3. Патент США № 6 077 434.

Заявитель ОАО «НПКФ Аквилон»

### Формула изобретения

1. Электродиализный подаватель для ионной хроматографии, включающий:

- канал для элюента, ограниченный с двух сторон плоскими ионообменными мембранами и заполненный ионообменным материалом в виде сеточки или смолы,

- два канала для регенерирующего раствора, образованных внешними по отношению к каналу элюента поверхностями ионообменных мембран и инертными пластинами и заполненных сеточками,

- два электрода, находящиеся в камерах с регенерирующим раствором, отличающийся тем, что каждый электрод выполнен в виде электропроводящего слоя на поверхности мембраны, обращенной в сторону камеры с регенерирующим раствором.

2. Электродиализный подаватель по п.1, отличающийся тем, что электропроводящий слой выполнен из палладия или платины.

3. Электродиализный подаватель по п.1, отличающийся тем, что электропроводящий слой выполнен на поверхности мембран методом осаждения.

4. Электродиализный подаватель по п.1, отличающийся тем, что электропроводящие слои выполнены пористыми.

5. Электродиализный подаватель для ионной хроматографии, включающий:

- канал для элюента, образованный двумя ионообменными мембранами в виде трубок разного диаметра, вставленными одна в другую и заполненный ионообменным материалом в виде сеточки или смолы,

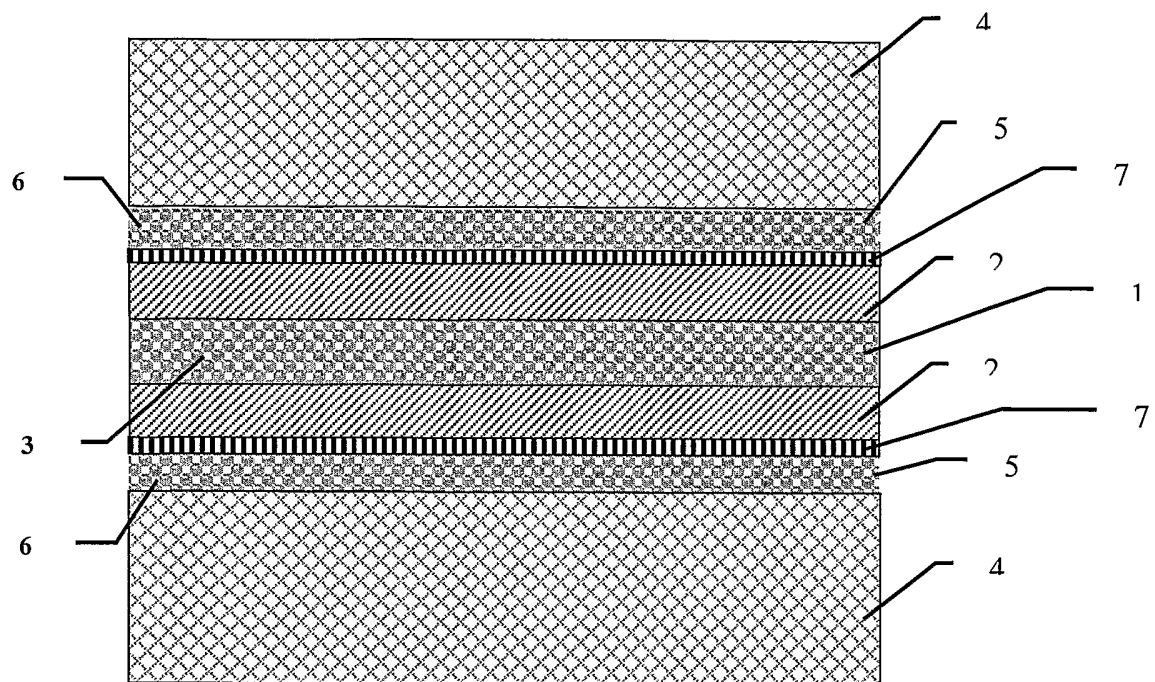
- два канала для регенерирующего раствора, причем первый канал образован ионообменной мембраной в виде трубки меньшего диаметра, а второй канал образован внешней поверхностью ионообменной мембраны в виде трубки большего диаметра и внутренней поверхностью инертной трубки, в которую вставлена ионообменная мембрана в виде трубки большего диаметра, при этом каналы для регенерирующего раствора заполнены ионообменным материалом в виде ионообменной смолы,

- два электрода, находящихся в камерах с регенерирующим раствором, отличающийся тем, что каждый электрод выполнен в виде электропроводящего слоя на поверхности мембраны, обращенной в сторону камеры с регенерирующим раствором.

6. Электродиализный подаватель по п.5, отличающийся тем, что электропроводящий слой выполнен из палладия или платины.

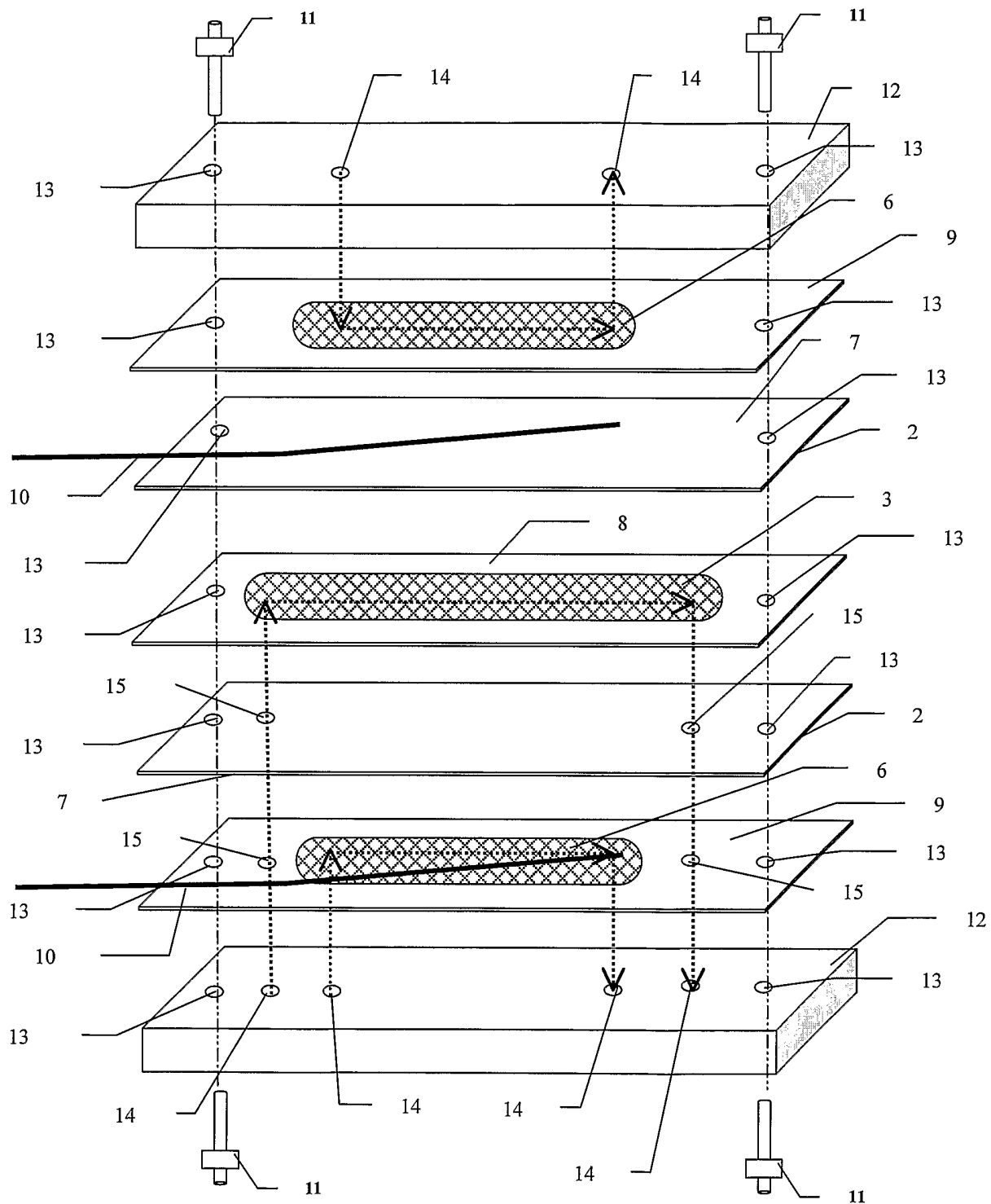
7. Электродиализный подаватель по п.5, отличающийся тем, что электропроводящий слой выполнен на поверхности мембран методом осаждения.

8. Электродиализный подаватель по п.5, отличающийся тем, что электропроводящий слой выполнен пористым.

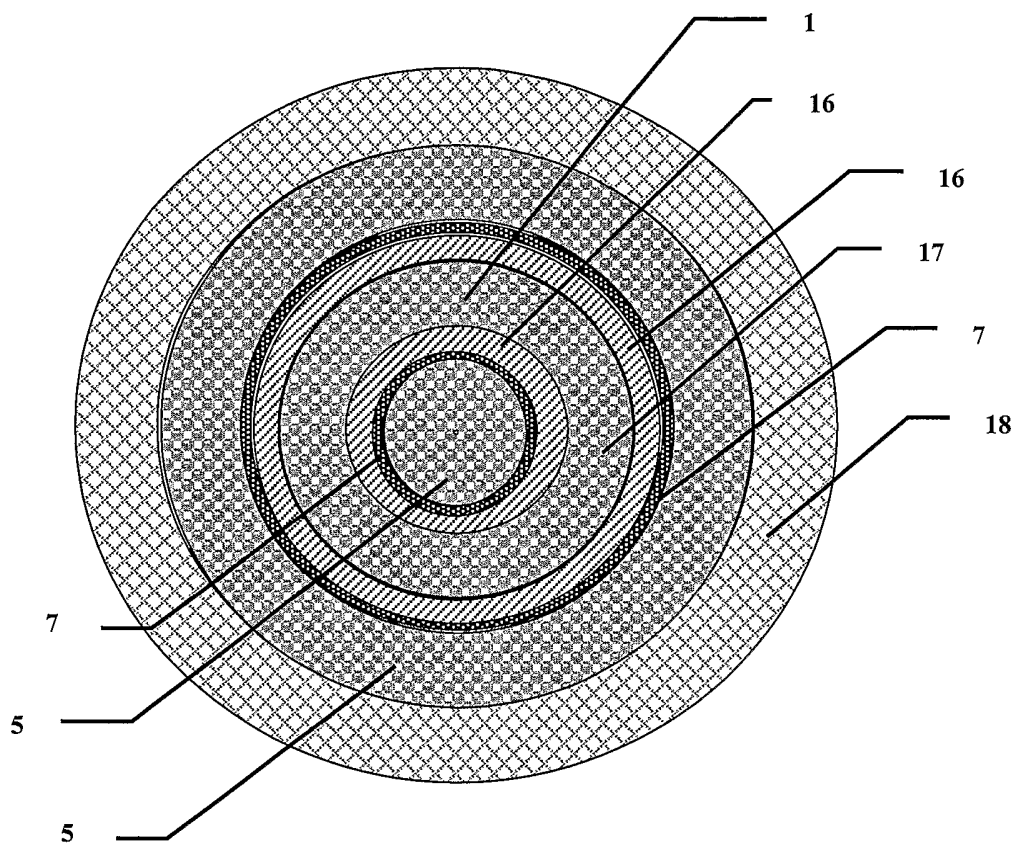


Фигура 1



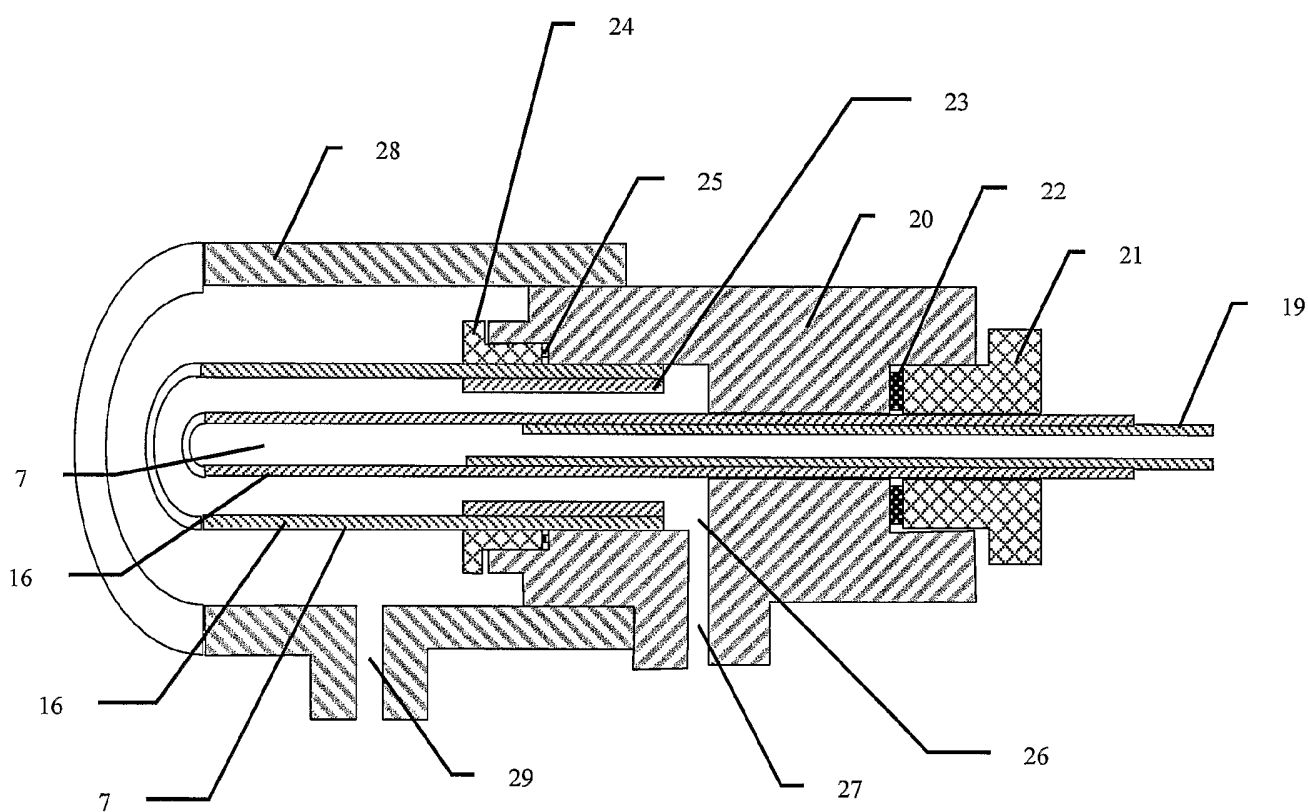


Фигура 2

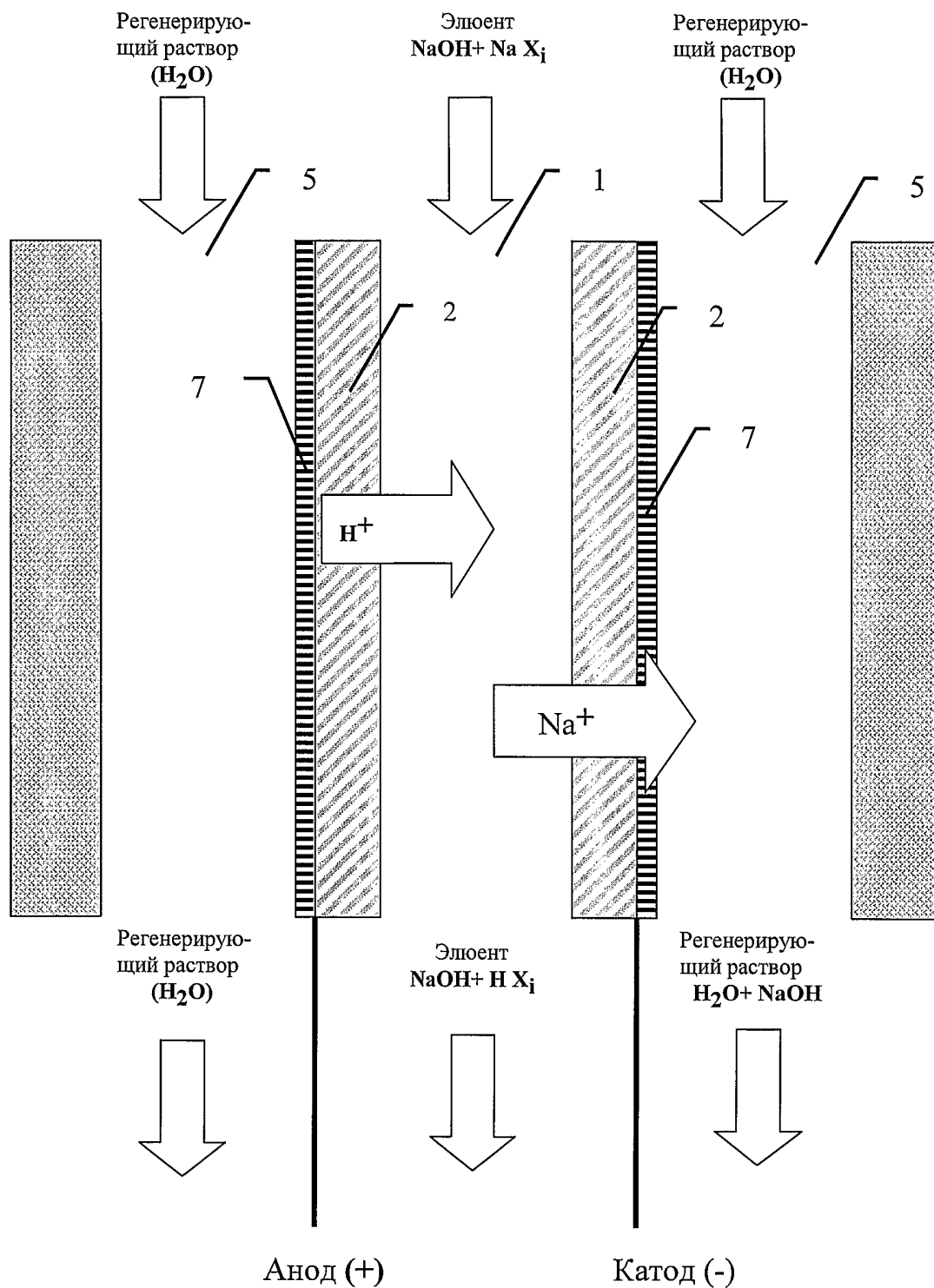


Фигура 3

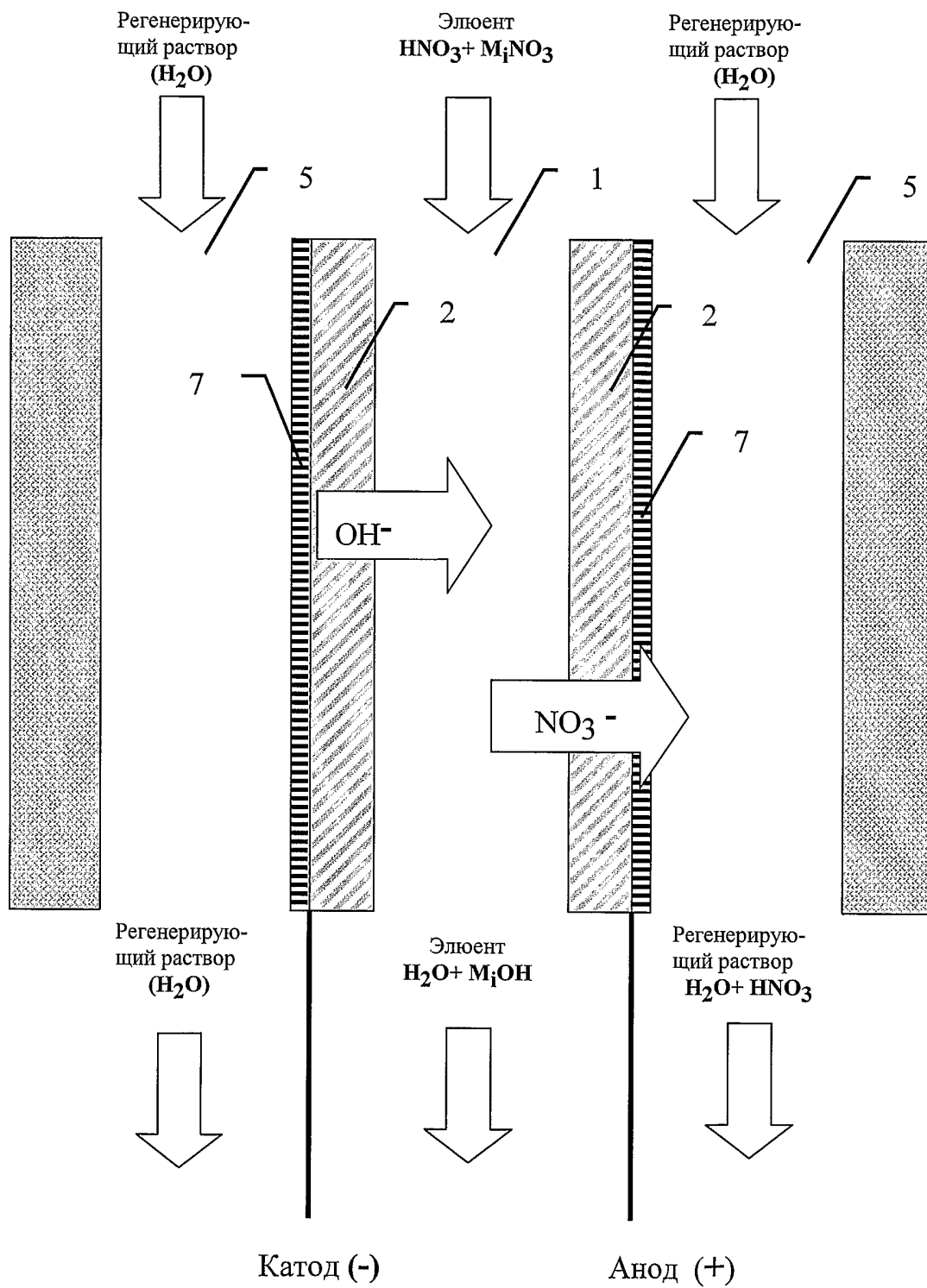
4/9



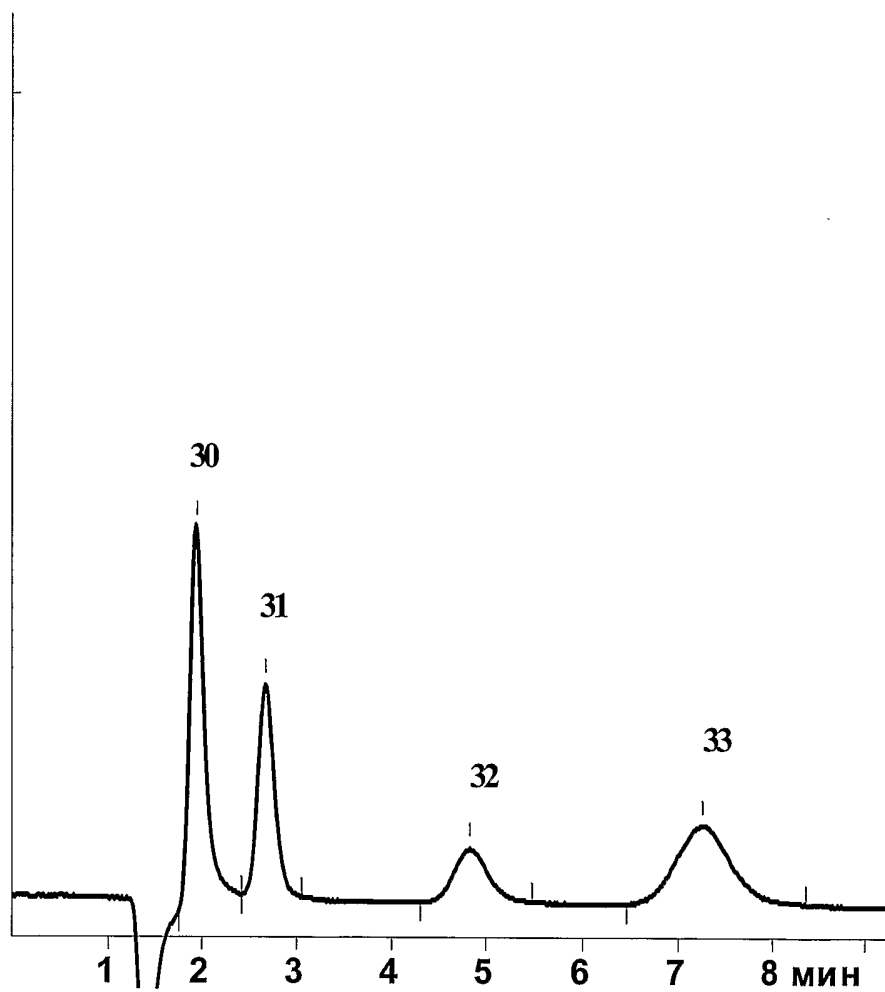
Фигура 4



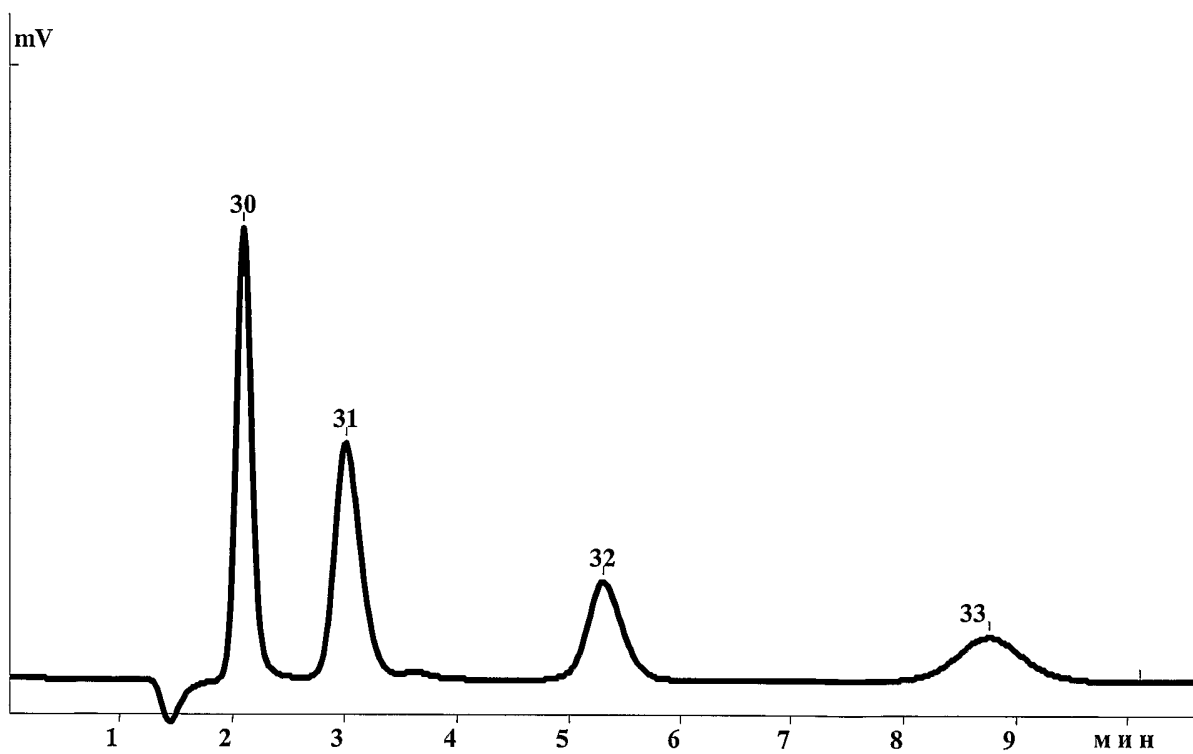
Фигура 5



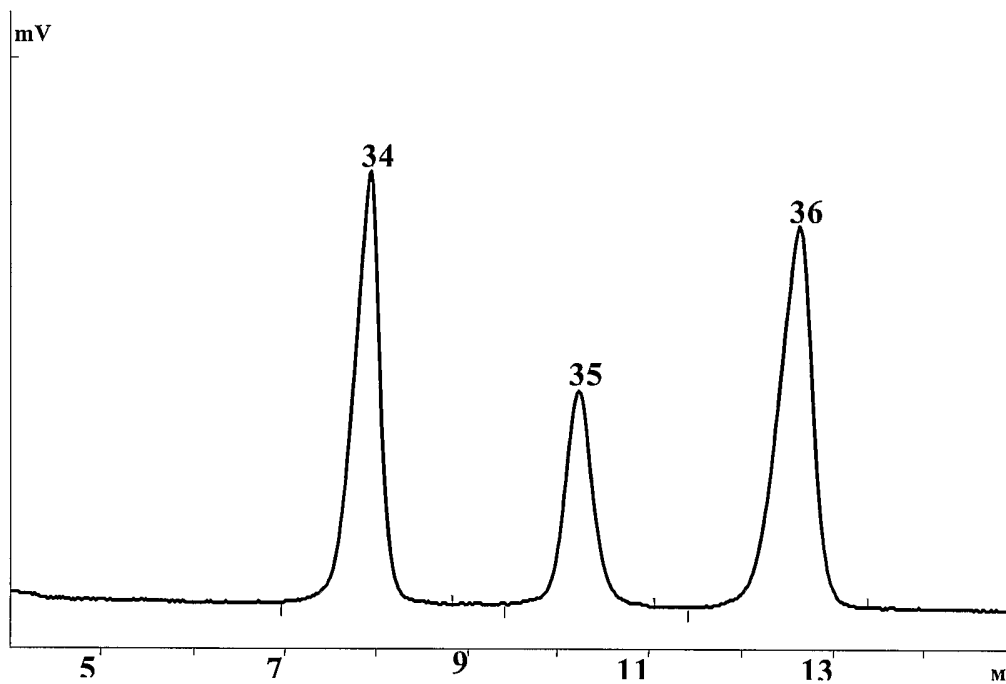
Фигура 6



Фигура 7



Фигура 8



Фигура 9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/RU 2003/000558
---

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
**B01D 15/00, 15/08, G01N 30/02, 30/96**  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**B01D 15/00, 15/08, 61/46, 61/48, G01N 30/00, 30/02, 30/96, 31/08**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6077434 A (DIONEX CORPORATION) Jun. 20, 2000, the abstract	1-8
A	US 4999098 A (DIONEX CORPORATION) Mar. 12, 1991, the abstract	1-8
A	US 4459357 A (KARL-HEINZ JANSEN et al.) Jul. 10, 1984, the abstract	1-8
A	US 6027643 A (HAMISH SMALL et al ) Feb. 22, 2000, the abstract	1-8
A	RU 2201793 C1 (OBSHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTIJU "EIKOS"), 10.04.2003, the abstract	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search <b>24 June 2004 (24.06.2004)</b>	Date of mailing of the international search report <b>08 July 2004 (08.07.2004)</b>
---	--

Name and mailing address of the ISA/ <b>RU</b>	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №  
PCT/RU 2003/000558

<b>А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:</b> B01D 15/00, 15/08, G01N 30/02, 30/96 Согласно международной патентной классификации (МПК-7)		
<b>В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:</b> Проверенный минимум документации (система классификации и индексу) МПК-7: B01D 15/00, 15/08, 61/46, 61/48, G01N 30/00, 30/02, 30/96, 31/08 Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки: Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):		
<b>С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:</b>		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
А	US 6077434 A (DIONEX CORPORATION) Jul. 20, 2000, реферат	1-8
А	US 4999098 A (DIONEX CORPORATION) Mar. 12, 1991, реферат	1-8
А	US 4459357 A (KARL-HEINZ JANSEN et al.) Jul. 10, 1984, реферат	1-8
А	US 6027643 A (HAMISH SMALL et al.) Feb. 22, 2000, реферат	1-8
А	RU 2201793 C1 (ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ЭЙКОСЬ") 10. 04. 2003, реферат	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Последующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Способы категории выслочных документов: А документ, определяющий общий уровень техники В более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее С документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д. D документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д. Т более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень Y документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории & документ, являющийся патентом-аналогом		
Дата действительного завершения международного поиска: 24 июня 2004 (24.06.2004)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 08 июля 2004 (08. 07. 2004)	
Наименование и адрес Международного поискового органа Федеральный институт промышленной собственности РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30,1 Факс: 243-3337, телегайт: 114818 ПОДАЧА	Уполномоченное лицо:  Т. Горопкина  Телефон № 240-25-91	

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(июль 1998)