



(21) 申请号 202011461588.2

G01N 30/34 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.11

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

US 2012021303 A1, 2012.01.26

申请公布号 CN 112986480 A

US 5512143 A, 1996.04.30

(43) 申请公布日 2021.06.18

Yan Liu 等.Recent developments in electrolytic devices for ion

(30) 优先权数据

16/716,458 2019.12.16 US

chromatography.Journal of Biochemical and Biophysical Methods.2004,第60卷第205-232页.

(73) 专利权人 戴安公司

地址 美国加利福尼亚州

Yan Liu 等.Recent developments in electrolytic devices for ion chromatography.Journal of Biochemical and Biophysical Methods.2004,第60卷第205-232页.

(72) 发明人 陆中庆 刘延 C·A·波尔

陈锦华 程军

审查员 汪柳婷

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

专利代理师 陶家蓉 陈扬扬

(51) Int.Cl.

G01N 30/96 (2006.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图13页

(54) 发明名称

具有稳定工作电压的电解洗脱液生成器

(57) 摘要

一种电解洗脱液生成器包含电解质储存器、洗脱液生成室和离子交换膜堆叠。所述电解质储存器包含:室,所述室含有水性电解质溶液,所述水性电解质溶液包含电解质和表面活性剂;以及第一电极。所述洗脱液生成室包含第二电极。离子交换连接器包含离子交换膜堆叠和压缩块。

1. 一种电解洗脱液生成器,其包括:  
电解质储存器,所述电解质储存器包含:  
室,所述室含有水性电解质溶液,所述水性电解质溶液包含电解质和表面活性剂;以及  
第一电极;  
洗脱液生成室,所述洗脱液生成室包含第二电极;以及  
离子交换连接器,所述离子交换连接器包含:  
离子交换膜堆叠;以及  
压缩块,其中所述压缩块包含具有亲水表面的经过表面改性的聚合物,所述聚合物是PEEK。
2. 根据权利要求1所述的电解洗脱液生成器,其中所述经过表面改性的聚合物为经过化学改性的聚合物。
3. 根据权利要求2所述的电解洗脱液生成器,其中所述经过化学改性的聚合物使用硼氢化钠化学改性。
4. 根据权利要求2所述的电解洗脱液生成器,其中所述经过化学改性的聚合物通过将酮官能团转化成醇官能团而改性。
5. 根据权利要求2所述的电解洗脱液生成器,其中所述经过化学改性的聚合物包含醇官能化的聚醚醚酮PEEK-OH。
6. 根据权利要求1所述的电解洗脱液生成器,其中所述经过表面改性的聚合物为经过氧等离子体处理的聚合物。
7. 根据权利要求6所述的电解洗脱液生成器,其中所述经过氧等离子体处理的聚合物包含醇和羰基官能团。
8. 根据权利要求1所述的电解洗脱液生成器,其中所述洗脱液生成室被配置成在至多15,000 psi的压力下操作。
9. 根据权利要求1所述的电解洗脱液生成器,其中所述压缩块安置在所述电解质储存器与所述离子交换膜堆叠之间,并且所述压缩块包含多个通道。
10. 一种方法,其包括:  
向电解质储存器提供水性电解质溶液,所述水性电解质溶液包含电解质,所述电解质储存器通过离子交换连接器耦接到洗脱液生成室,所述离子交换连接器包含离子交换膜堆叠和压缩块,所述压缩块包含具有亲水表面的经过表面改性的聚合物,所述聚合物是PEEK;  
跨所述洗脱液生成室中的第一电极和所述电解质储存器中的第二电极施加电压或电流;  
在所述第一电极处电解分解水,以在所述洗脱液生成室中形成氢氧根阴离子或水合氢离子;以及  
使离子从所述电解质储存器通过所述离子交换膜堆叠迁移到所述洗脱液生成室,以与所述氢氧根阴离子组合以形成阳离子氢氧化物溶液,或与所述水合氢离子组合以形成阴离子酸溶液,以用于离子色谱。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述电解质包含钾电解质。
12. 根据权利要求10所述的方法,其中所述电解质包含甲磺酸盐电解质。
13. 根据权利要求10所述的方法,其中所述洗脱液生成室处于至多15,000 psi的压力

下。

14. 根据权利要求10所述的方法,其中跨阳极和阴极的电流产生在至少7天内保持在不大于 $\pm 2.0$  V的范围内的电压。

15. 根据权利要求10所述的方法,其中跨阳极和阴极的电流产生在至少7天内变化不大于起始电压的10%的电压。

16. 根据权利要求10所述的方法,其中所述压缩块包含多个通道,并且所述方法进一步包括在所述电解质储存器中生成气泡,其中所述气泡不粘附到所述多个通道。

## 具有稳定工作电压的电解洗脱液生成器

### 技术领域

[0001] 本公开总体上涉及离子色谱领域,所述离子色谱包含具有稳定工作电压的电解洗脱液生成器。

### 背景技术

[0002] 离子色谱(IC)是用于确定各种样品基质中的阴离子分析物和阳离子分析物的广泛使用的分析技术。IC的典型分离柱的内直径的范围为约2毫米到4毫米,并且以范围为0.2mL/min到3mL/min的流动速率操作。为了提高IC的性能,已经执行了研究来开发具有较小直径的分离柱。当内直径为约1毫米或更小时,此类较小的柱通常被称为毛细管分离柱。

[0003] 在离子色谱中,酸、碱或盐的稀溶液通常用作色谱洗脱液。传统上,这些洗脱液是通过用试剂级化学品进行的稀释离线制备的。色谱洗脱液的离线制备可能是乏味的并且易于发生操作员错误,并且经常会引入污染物。例如,在阴离子的离子色谱分离中广泛用作洗脱液的稀NaOH溶液容易被碳酸盐污染。不含碳酸盐的NaOH洗脱液的制备是困难的,因为碳酸盐可以作为杂质从试剂中引入,或可以通过从空气中吸收二氧化碳而引入。碳酸盐在NaOH洗脱液中的存在可能损害离子色谱方法的性能,并且可能在氢氧化物梯度以及甚至目标分析物的不可再现的保留时间期间引起不期望的色谱基线漂移。近年来,研究者已经研究了利用水的电解和离子通过离子交换介质进行的电荷选择性电迁移的方法,来纯化或生成高纯度的离子色谱洗脱液。美国专利第6,036,921号、第6,225,129号、第6,316,271号、第6,316,270号、第6,315,954号和第6,682,701号描述了可以用于通过使用水作为载体生成高纯度的酸和碱溶液的电解装置。使用这些装置,在线自动生成了高纯度、无污染的酸或碱溶液,以用作色谱分离中的洗脱液。

### 发明内容

[0004] 在第一方面,一种电解洗脱液生成器可以包含电解质储存器、洗脱液生成室和离子交换连接器。所述电解质储存器可以包含:室,所述室含有水性电解质溶液,所述水性电解质溶液包含电解质和表面活性剂;以及第一电极。所述洗脱液生成室可以包含第二电极。所述离子交换连接器可以包含离子交换膜堆叠和压缩块。

[0005] 在第一方面的各个实施例中,所述洗脱液生成室可以被配置成在至多约15,000psi的压力下操作。

[0006] 在第一方面的各个实施例中,所述第二电极可以为多孔阴极。

[0007] 在第一方面的各个实施例中,所述压缩块可以安置在所述电解质储存器与所述离子交换膜堆叠之间,并且所述压缩块可以包含多个通道。

[0008] 在第一方面的各个实施例中,所述表面活性剂可以为:(a)阴离子表面活性剂,并且所述离子交换膜堆叠可以具有净负电荷,并且可以被配置成允许阳离子流动通过并阻挡阴离子和大量液体流动;或者(b)阳离子表面活性剂,并且所述离子交换膜堆叠可以具有净正电荷,并且可以被配置成允许阴离子流动通过并阻挡阳离子和大量液体流动。

- [0009] 在第一方面的各个实施例中,所述表面活性剂可以为非离子表面活性剂。
- [0010] 在第一方面的各个实施例中,所述表面活性剂可以为在苛性和酸性下稳定的表面活性剂。
- [0011] 在第二方面,一种方法可以包含向电解质储存器提供水性电解质溶液,所述水性电解质溶液包含电解质和表面活性剂,所述电解质储存器通过离子交换连接器耦接到洗脱液生成室。所述离子交换连接器可以包含离子交换膜堆叠和压缩块。所述方法可以进一步包含跨所述洗脱液生成室中的第一电极和所述电解质储存器中的第二电极施加电压或电流;在所述第一电极处电解分解水,以在所述洗脱液生成室中形成氢氧根阴离子或水合氢离子;以及使离子从所述电解质储存器通过离子交换膜堆叠迁移到所述洗脱液生成室,以与所述氢氧根阴离子组合以形成阳离子氢氧化物溶液,或与所述水合氢离子组合以形成阴离子酸溶液,以用于离子色谱。
- [0012] 在第二方面的各个实施例中,所述电解质可以包含钾电解质。
- [0013] 在第二方面的各个实施例中,所述电解质可以包含甲磺酸盐电解质。
- [0014] 在第二方面的各个实施例中,所述表面活性剂可以为:(a)阴离子表面活性剂,并且所述离子交换膜堆叠可以具有净负电荷,并且可以被配置成允许阳离子流动通过并阻挡阴离子和大量液体流动;或者(b)阳离子表面活性剂,并且所述离子交换膜堆叠可以具有净正电荷,并且可以被配置成允许阴离子流动通过并阻挡阳离子和大量液体流动。
- [0015] 在第二方面的各个实施例中,所述表面活性剂可以为非离子表面活性剂。
- [0016] 在第二方面的各个实施例中,所述表面活性剂可以为在苛性和酸性下稳定的表面活性剂。
- [0017] 在第二方面的各个实施例中,所述表面活性剂的浓度可以介于约1ppm与约100ppm之间。
- [0018] 在第二方面的各个实施例中,所述洗脱液生成室可以处于至多约15,000psi的压力下。
- [0019] 在第二方面的各个实施例中,跨所述阳极和所述阴极的所述电流可以产生在至少7天内保持在不大于约 $\pm 2.0V$ 的范围内的电压。
- [0020] 在第二方面的各个实施例中,跨所述阳极和所述阴极的所述电流可以产生在至少7天内变化不大于起始电压的10%的电压。
- [0021] 在第二方面的各个实施例中,所述压缩块可以包含多个通道,并且所述方法可以进一步包含在所述电解质储存器中生成气泡,其中所述气泡不粘附到所述多个通道上。
- [0022] 在第三方面,一种电解洗脱液生成器可以包含电解质储存器、洗脱液生成室和离子交换连接器。所述电解质储存器可以包含:室,所述室含有水性电解质溶液;以及第一电极。所述洗脱液生成室可以包含第二电极。所述离子交换连接器可以包含离子交换膜堆叠和压缩块,所述压缩块包含具有亲水表面的经过表面改性的聚合物。
- [0023] 在第三方面的各个实施例中,所述水性电解质溶液可以包含钾电解质。
- [0024] 在第三方面的各个实施例中,所述水性电解质溶液可以包含甲磺酸盐电解质。
- [0025] 在第三方面的各个实施例中,所述经过表面改性的聚合物为经过化学改性的聚合物。在特定实施例中,所述经过化学改性的聚合物可以使用硼氢化钠化学改性。在特定实施例中,经过化学改性的聚合物可以通过将酮官能团转化成醇官能团而改性。在特定实施例

中,所述经过化学改性的聚合物可以包含醇官能化的聚醚醚酮(PEEK-OH)。

[0026] 在第三方面的各个实施例中,所述表面改性的聚合物可以为经过氧等离子体处理的聚合物。在特定实施例中,所述经过氧等离子体处理的聚合物可以包含醇和羰基官能团。

[0027] 在第三方面的各个实施例中,所述洗脱液生成室被配置成在至多约15,000psi的压力下操作。

[0028] 在第三方面的各个实施例中,所述第二电极可以为多孔阴极。

[0029] 在第三方面的各个实施例中,所述压缩块可以安置在所述电解质储存器与所述离子交换膜堆叠之间,并且所述压缩块可以包含多个通道。

[0030] 在第四方面,一种方法可以包含向电解质储存器提供水性电解质溶液,所述电解质储存器通过离子交换连接器耦接到洗脱液生成室。所述离子交换连接器可以包含离子交换膜堆叠和压缩块。所述压缩块可以包含具有亲水表面的经过表面改性的聚合物。所述方法可以进一步包含跨所述洗脱液生成室中的第一电极和所述电解质储存器中的第二电极施加电流或电压;在所述阴极处电解分解水,以在所述洗脱液生成室中形成氢氧根阴离子或水合氢离子;以及使离子从所述电解质储存器通过所述离子交换膜堆叠迁移到所述洗脱液生成室,以与所述氢氧根阴离子组合以形成阳离子氢氧化物溶液,或与所述水合氢离子组合以形成阴离子酸溶液,以用于离子色谱。

[0031] 在第四方面的各个实施例中,所述水性电解质溶液可以包含钾电解质。

[0032] 在第四方面的各个实施例中,所述水性电解质溶液可以包含甲磺酸盐电解质。

[0033] 在第四方面的各个实施例中,所述经过表面改性的聚合物可以为经过化学改性的聚合物。在特定实施例中,所述经过化学改性的聚合物可以使用硼氢化钠化学改性。在特定实施例中,所述经过化学改性的聚合物可以通过将酮官能团转化成醇官能团而改性。在特定实施例中,所述经过化学改性的聚合物可以包含醇官能化的聚醚醚酮(PEEK-OH)。

[0034] 在第四方面的各个实施例中,所述经过表面改性的聚合物可以为经过氧等离子体改性的聚合物。在特定实施例中,所述经过氧等离子体处理的聚合物可以包含醇和羰基官能团。

[0035] 在第四方面的各个实施例中,所述洗脱液生成室处于至多约15,000psi的压力下。

[0036] 在第四方面的各个实施例中,跨所述阳极和所述阴极的所述电流可以产生在至少7天内保持在不大于约 $\pm 2.0V$ 的范围内的电压。

[0037] 在第四方面的各个实施例中,跨所述阳极和所述阴极的所述电流可以产生在至少7天内变化不大于起始电压的10%的电压。

[0038] 在第四方面的各个实施例中,所述压缩块可以包含多个通道,并且所述方法可以进一步包含在所述电解质储存器中生成气泡,其中所述气泡不粘附到所述多个通道上。

## 附图说明

[0039] 为了更完整地理解本文所公开的原理和其优点,现在参考结合附图作出了以下描述,在附图中:

[0040] 图1展示了根据各个实施例的包含洗脱液生成器的色谱系统。

[0041] 图2A和2B展示了根据各个实施例的洗脱液生成器。

[0042] 图3展示了根据各个实施例的PEEK的化学改性。

- [0043] 图4和5展示了根据各个实施例的对洗脱液生成器进行经过化学改性的膜压缩块的方法。
- [0044] 图6展示了根据各个实施例的操作经过化学改性的洗脱液生成器的方法。
- [0045] 图7展示了根据各个实施例的使用表面活性剂操作洗脱液生成器的方法。
- [0046] 图8展示了未经改性的电解KOH生成器的工作电压概况。
- [0047] 图9展示了具有使用含硼氢化钠的二甲基亚砜(DMSO)改性的PEEK膜压缩块部件的电解KOH生成器的工作电压概况。
- [0048] 图10展示了具有PEEK膜压缩块部件的使用氧等离子体改性的电解KOH生成器的工作电压概况。
- [0049] 图11展示了7种常见阴离子的分离,其将使用未经改性的电解KOH生成器获得的结果与使用具有PEEK膜压缩块部件的使用氧等离子体改性的电解KOH生成器的结果进行了比较。
- [0050] 图12展示了使用具有PEEK膜压缩块部件的使用氧等离子体改性的电解KOH生成器进行的氟和磷酸盐的分离的再现。
- [0051] 图13展示了具有PEEK膜压缩块部件的用TERGITOL MIN泡沫处理的电解KOH生成器的工作电压概况。
- [0052] 图14展示了具有PEEK膜压缩块部件的用TRITON H55处理的电解KOH生成器的工作电压概况。
- [0053] 应当理解的是,附图不一定按比例绘制,附图中的对象彼此之间的关系也不一定按比例绘制。附图是旨在使本文所公开的设备、系统和方法的各个实施例清楚且易于理解。只要有可能,将遍及附图使用相同的附图标记来指代相同或相似的部分。而且,应当理解的是,附图不旨在以任何方式限制本发明教导的范围。

### 具体实施方式

- [0054] 本文描述了用于离子分离的系统和方法的实施例。
- [0055] 本文所使用的章节标题仅仅是出于组织的目的并且不应被解释为以任何方式限制所描述的主题。
- [0056] 在对各个实施例的这种详细描述中,出于解释的目的,阐述了许多具体细节以提供对所公开的实施例的透彻理解。然而,本领域的技术人员将理解,可以在有或没有这些具体细节的情况下实践这些各个实施例。在其它情况下,结构和装置以框图形式示出。此外,本领域的技术人员可以容易地理解,呈现和执行方法的特定顺序是说明性的,并且设想的是,可以改变所述顺序并且所述顺序仍然保持处于本文所公开的各个实施例的精神和范围内。
- [0057] 本申请中所引用的所有文献和类似材料,包括但不限于专利、专利申请、论文、书籍、专著和互联网网页,出于任何目的通过引用整体明确地并入。除非另外描述,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本文所描述的各个实施例所属领域的普通技术人员通常所理解的含义。
- [0058] 应当理解,在本发明教导中讨论的温度、浓度、时间、压力、流速、横截面积等之前存在隐含的“约”,使得轻微的和非实质性的偏差都处于本发明教导的范围内。在本申请中,

除非另外特别说明,否则单数的使用包含复数。而且,“包括(comprise或comprises或comprising)”、“含有(contain或contains或containing)”和“包含(include或includes或including)”的使用不旨在是限制性的。应当理解,前述总体说明和以下详细说明二者仅为示例性和解释性的并且不限制本教导。

[0059] 如本文所使用的,“一(a)”或“一(an)”也可以指“至少一个”或“一个或多个”。而且,“或”的使用是包括性的,使得当“A”为真、“B”为真或者“A”和“B”二者均为真时,短语“A或B”为真。此外,除非上下文另外要求,否则单数术语应该包含复数含义,并且复数术语应该包含单数含义。

[0060] “系统”阐述了一组真实或抽象的组件,包括整体,其中每个组件与整体内的至少一个其它组件相互作用或与其相关。

#### [0061] 色谱系统

[0062] 图1展示色谱系统100的实施例。色谱系统100可以包含泵102、电解洗脱液生成器104、连续再生的捕获柱106、脱气器108、样品注入器110、色谱分离装置112、电解抑制器114、检测器116和微处理器118。色谱分离装置112可以采取毛细管柱或分析柱的形式。再循环管线120可用于将液体从检测器116的输出转移到电解抑制器114的入口,再循环管线122可用于将液体从电解抑制器114的出口转移到脱气器108的入口,并且再循环管线124可用于将液体从脱气器108的出口转移到连续再生的捕获柱106的入口。

[0063] 泵102可以被配置成从液体源124泵送液体并流体连接到电解洗脱液生成器104。在一个实施例中,液体可以是去离子水、具有一种或多种电解质的水性溶液或有机溶剂与去离子水或与一种或多种水性电解质溶液的混合物。几个示例电解质为乙酸钠和乙酸。含有有机溶剂的洗脱液混合物可以包含水可混溶的有机溶剂,例如甲醇。泵102可以被配置成以范围为约20PSI到约15,000PSI的压力输送液体。在某些情况下,也可以实施例大于15,000PSI的压力。应当注意的是,本文指示的压力是相对于环境压力(13.7PSI到15.2PSI)而列示的。泵102可以采取高压液相色谱(HPLC)泵的形式。另外,泵102还可以被配置成使得液体仅接触泵102的惰性部分,从而使得不会使显著量的杂质滤出。在此上下文中,显著意指会干扰预期的测量结果的杂质的量。例如,惰性部分可以由聚醚醚酮(PEEK)制成或至少涂覆有PEEK衬里,所述PEEK衬里在暴露于液体时不会使显著量的离子滤出。

[0064] 洗脱液是含有酸、碱、盐或其混合物的液体,并且可用于通过色谱柱洗脱分析物。另外,洗脱液可以包含液体和水可混溶的有机溶剂的混合物,其中液体可以包含酸、碱、盐或其组合。电解洗脱液生成器104被配置成生成生成物。生成物是指可以添加到洗脱液中的特定物种的酸、碱或盐。在一个实施例中,生成物可以是碱,如阳离子氢氧化物,或者生成物可以是酸,如碳酸、磷酸、乙酸、甲磺酸或其组合。

[0065] 参照图1,洗脱液生成器104可被配置成从泵102接收液体,并且然后将生成物添加到液体中。含有生成物的液体可以从洗脱液生成器104输出到连续再生的捕获柱106的入口。

[0066] 连续再生的捕获柱106被配置成从洗脱液中去除阳离子或阴离子污染物。连续再生的捕获柱106可以包含在洗脱液出口处具有电极的离子交换床。离子交换膜界面可以将洗脱液与第二电极分离,并且污染物离子可以被扫除通过离子交换膜朝第二电极。在各个实施例中,阴离子去除可以利用阴离子交换床,其中洗脱液出口处的阴极通过阴离子交换

膜与阳极分离。可替代地,阳离子去除可以利用阳离子交换床,其中洗脱液出口处的阳极通过阳离子交换膜与阴极分离。污染物离子可以使用再循环的液体通过位于脱气器组合件108下游的再循环管线124而从再生的捕获柱106中滤出。

[0067] 脱气器108可以用于去除残余气体。在一个实施例中,残余气体可以是氢气和氧气。脱气器108可以包含气体可渗透且液体不可渗透的管道区段,例如无定形氟聚合物或更具体地Teflon AF。流动液体可以从脱气器108输出到其中去除了显著部分的气体的样品注入器110。气体可以使用再循环的液体通过处于电解抑制器114的下游的再循环管线122而从脱气器108中滤出。含有残余气体的再循环的液体也可以从脱气器108中输出,并引导到连续再生的捕获柱106中。

[0068] 样品注入器110可以用于将大剂量的液体样品注入到洗脱液流中。液体样品可以包含多种化学成分(即基质组分)和一种或多种所关注的分析物。

[0069] 色谱分离装置112可以用于将存在于液体样品中的各种基质组分与一种或多种所关注的分析物分离。通常,色谱分离装置112可以采取含有填充的固定相的中空圆柱体的形式。当液体样品流动通过色谱分离装置112时,基质组分和目标分析物可以具有一定范围的保留时间,以从色谱分离装置112中洗脱出来。根据目标分析物和基质组分的特性,其对色谱分离装置112中的固定相可以具有不同的亲和力。色谱分离装置112的输出可以流体连接到电解抑制器114。

[0070] 电解抑制器114可以用于通过将洗脱液抗衡离子有效交换为再生剂离子来减少洗脱液电导率背景并增强分析物响应。电解抑制器114可以包含由离子交换膜分离的阳极室、阴极室和洗脱液抑制床室。阳极室和/或阴极室可以产生再生离子。洗脱液抑制床室可以包含用于通过离子交换屏障与再生剂分离的洗脱液的流动路径,并且洗脱液抗衡离子可以跨离子交换屏障与再生离子交换。阴极室或阳极室可以通过位于电导率检测器116下游的再循环管线120供应再循环的液体。电解抑制器114的输出可以流体连接到检测器116,以测量液体样品的分离的化学成分的存在。

[0071] 如图1中所展示的,来自检测器116的洗脱液的流体输出通过再循环管线120再循环到电解抑制器114,电解抑制器114的流体输出通过再循环管线122再循环到脱气器108,脱气器108的流体输出通过再循环管线124再循环到连续再生的捕获柱106,并且连续再生的捕获柱106的流体输出流动到废物。

[0072] 检测器116可以采取紫外-可见谱仪、荧光谱仪、电化学检测器、电导检测器、电荷检测器或其组合的形式。关于基于带电屏障和两种电极的电荷检测器的详情可以见于美国预授权公开案第20090218238号中,所述公开案在此通过引用完整地并入本文。对于其中不需要再循环管线120的情况,检测器116还可以采取质谱仪或带电气溶胶检测器(charged aerosol detector)的形式。带电气溶胶检测器喷洒流出物流动并产生带电颗粒,所述带电颗粒可以作为与分析物浓度成比例的电流而被测量。关于带电气溶胶检测器的详情可以见于美国专利第6,544,484号以及第6,568,245号中,所述美国专利在此通过引用完全并入本文。

[0073] 电子电路可以包含微处理器118、定时器和存储器部分。另外,电子电路可以包含被配置成分别施加控制信号的电源。微处理器118可以用于控制色谱系统100的操作。微处理器118可以被整合到色谱系统100中或作为与色谱系统100通信的个人计算机的一部分。

微处理器118可以被配置成与色谱系统的一个或多个组件,如泵102、洗脱液生成器104、样品注入器110和检测器116通信并控制一个或多个组件。存储器部分可以用于存储指令,以相对于注入样品的样品注入器110的切换来设置电流波形的量级和定时。

[0074] 图2A展示了电解生成器盒200的操作原理。盒可以包含高压洗脱液生成室202和低压电解质储存器204。在各个实施例中,高压生成室202可在至多约15,000psi的压力下操作,如约2000psi与约10,000psi之间。

[0075] 洗脱液生成室202可以含有多孔铂(Pt)电极206。电解质储存器204可含有Pt电极208和电解质溶液。在各个实施例中,电解生成器盒200可以产生碱,如KOH,电极206可以为可以形成氢氧根离子的阴极,并且电极208可为阳极。在其它实施例中,电解生成器盒200可以产生酸,如碳酸、磷酸、乙酸、甲磺酸,电极206可以是形成水合氢离子的阳极,并且电极208可以是阴极。洗脱液生成室202可以通过交换连接器210连接到电解质储存器204,所述交换连接器可以允许仅一个电荷的离子从电解质储存器204传递到高压生成室202。交换连接器210还可以起到低压电解质储存器204与高压生成室202之间的高压物理屏障的关键作用。在各个实施例中,在电解生成器盒200是碱生成器的情况下,交换连接器210可以允许传递阳离子,同时基本上防止阴离子从电解质储存器204传递到生成室202。在电解生成器盒200是酸生成器的替代实施例中,交换连接器210可以允许传递阴离子,同时基本上防止阳离子从电解质储存器204传递到生成室202。

[0076] 为了生成KOH洗脱液,可以泵送去离子水通过洗脱液生成室202,并且可以在电极208与电极206之间施加DC电流。在施加的电场下,水的电解可以发生在装置200的电极208和电极206两者处。可以在电解质储存器204中的电极208处对水进行氧化,以形成 $H^+$ 离子和氧气气体: $H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2 \uparrow + 2e^-$ 。可以在KOH生成室202中的电极206处对水进行还原,以形成 $OH^-$ 离子和氢气气体: $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow$ 。当在阳极206处生成的 $H^+$ 离子置换电解质储存器204中的 $K^+$ 离子时,置换的离子可以跨阳离子交换连接器210迁移到洗脱液生成室202中。这些 $K^+$ 离子可以与在阴极206处生成的氢氧根离子组合以产生KOH溶液,所述KOH溶液可以用作用于阴离子交换色谱的洗脱液。所生成的KOH的浓度可以由施加到生成器盒200的电流和通过生成室202的载体水流动速率确定。

[0077] 为了生成甲磺酸洗脱液,可以泵送去离子水通过洗脱液生成室202,并且可以在电极208与电极206之间施加DC电流。在施加的场下,水的电解可以发生在装置200的电极208和电极206两者处。可以在KOH生成室202中的电极206处对水进行氧化,以形成 $H^+$ 离子和氧气气体: $H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2 \uparrow + 2e^-$ 。可以在电解质储存器204中的电极208处对水进行还原,以形成 $OH^-$ 离子和氢气气体: $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow$ 。当在电极206处生成的 $OH^-$ 离子置换电解质储存器204中的甲磺酸盐离子时,置换的离子可以跨阴离子交换连接器210迁移到洗脱液生成室202中。这些甲磺酸盐离子可以与在电极206处生成的水合氢离子组合以产生甲磺酸溶液,所述甲磺酸溶液可以用作用于阳离子交换色谱的洗脱液。所生成的甲磺酸的浓度可以由施加到生成器盒200的电流和通过生成室202的载体水流动速率确定。

[0078] 图2B示出了电解生成器200的横截面视图。离子交换膜212的堆叠由PEEK压缩块214支撑,使得生成室202能够承受高压。在各个实施例中,PEEK压缩块214可以是多孔的,具有通常可以为圆柱形的开放式竖直通道。低压电解质储存器204中的电解质溶液通过PEEK膜压缩块214的开放式竖直通道216与离子交换膜堆叠212直接接触。

[0079] 在电解生成器202的操作期间,可以在定位在电解质储存器204中的阳极处产生氧气。大部分氧气气体通过从低压电解质储存器204的排气端口上升并耗散。然而,一些氧气气体可以溶解在碱性溶液中,并且可以聚集以形成气泡。这些氧气气泡可以粘附到低压电解质储存器204和PEEK膜压缩块214的疏水表面上,并且气泡中的一些气泡可以沉降并阻塞PEEK膜压缩块214的开放式垂直通道216。

[0080] 如果PEEK膜压缩块214的开放式垂直通道被氧气气泡阻塞,则低压电解质储存器204中的电解质溶液与离子交换膜堆叠212之间的接触可以减少或失去。因此,离子在电解质储存器204中跨阳离子交换膜堆叠212到洗脱液生成室202的迁移可以由此被限制,从而导致电解生成器200的工作电压增加。较高的工作电压可能导致较高的操作瓦数,以及在电解生成器202的操作期间生成的潜在过多量的热。过多量的热可能导致离子交换膜212的损坏,并且可能不利于电解洗脱液生成器202的可靠操作。需要开发电解洗脱液生成器的新实施例,所述电解洗脱液生成器可以避免可以粘附到低压电解质储存器204和PEEK膜压缩块214的开放式垂直通道216的疏水表面上的气泡的影响。

[0081] 水性溶液中的气泡具有粘附在固体表面上的趋势,如低压电解质储存器204和PEEK膜压缩块214的表面上。气泡在固体表面上的接触角取决于固体表面的疏水性。在亲水表面上,气泡的接触角通常可以小于 $90^\circ$ ,并且在疏水表面上,气泡的接触角通常可以大于 $90^\circ$ 。与水性溶液中的疏水表面相比,粘附到水性溶液中的亲水表面上的气泡的量和大小可以显著减少。

#### [0082] 化学改性

[0083] 描述了使用高强度聚合物部件构造的电解洗脱液生成器的实施例,在所述电解洗脱液生成器中,表面被改性为亲水性的,以减少和最小化粘附到低压电解质储存器和PEEK膜压缩块的表面的氧气气泡的量和大小。经过表面改性的电解洗脱液生成器可以消除对PEEK膜压缩块的开放式垂直通道的阻塞,可以维持低压电解质储存器中的电解质溶液与离子交换膜堆叠之间的连续流体接触,并且从而可以提供电解KOH生成器的工作电压的稳定以及操作可靠性的提高。

[0084] PEEK膜压缩块的疏水表面可以通过使用如图3中示出的含硼氢化钠的二甲基亚砜(DMSO)将PEEK酮官能团转化为醇官能团(PEEK-OH)而被化学改性成亲水表面。

[0085] 图4展示了对PEEK膜压缩块进行经过化学改性的方法400。在402处,可以制备修饰溶液。例如,可以在磁力棒搅动下将硼氢化钠和二甲基亚砜添加到烧瓶中,并施加氩气围包的气氛。可以在油浴中,例如在 $120^\circ\text{C}$ 下加热烧瓶。在硼氢化钠完全溶解之后,可以如404处所指示的对PEEK膜压缩块进行处理。例如,可以向烧瓶中添加部件。在各个实施例中,使部件与改性溶液反应可以继续4小时或更多小时。在406处,可以从改性溶液中移除部件,并且在408处,可以洗涤部件。例如,在冷却到室温之后,可以丢弃DMSO溶液,并且可以分别将PEEK部件用异丙醇洗涤两次并且用丙酮洗涤三次。在洗涤部件之后,可以如410处所指示的组装电解KOH洗脱液生成器盒。

[0086] 图5展示了方法500,所述方法使用氧等离子体处理对PEEK膜压缩块的疏水表面进行改性以在PEEK表面上形成包含醇和羰基官能团的亲水表面。在502处,可以洗涤PEEK膜压缩块部件。例如,可以用DI  $\text{H}_2\text{O}$ 彻底冲洗PEEK膜压缩块部件,然后进行过夜烤箱干燥。在504处,可以对部件进行处理。例如,可以将部件放置在用于氧等离子体处理的等离子体清洁

器/消毒器的等离子体室中。在各个实施例中,可以用高水平的氧等离子体执行氧等离子体处理,一次持续60分钟,其中等离子体处理重复三次。在506处,可以使用经过氧等离子体处理的部件来组装电解KOH洗脱液生成器盒。

[0087] 图6展示了操作经过化学改性的电解洗脱液生成器的方法600。在602处,可以用如 $K^+$ 离子电解质溶液等电解质溶液制备电解洗脱液生成器。在604处,可以向电解洗脱液生成器施加电压,并且在606处,电解洗脱液生成器可以产生电解洗脱液。在各个实施例中,跨阳极和阴极的电流会产生在至少7天的时间段内保持在约 $\pm 2.0V$ 的范围内,如约 $\pm 1.0V$ 的范围内,甚至约 $\pm 0.5V$ 的范围内的电压。在各个实施例中,跨阳极和阴极的电流会产生在至少7天内变化不超过起始电压的约10%的电压。在608处,可以使用电解洗脱液来执行色谱分离。

#### [0088] 表面活性剂

[0089] 在电解洗脱液生成器的另一优选实施例中,可以使用含有离子或亲水官能团的表面活性剂来涂覆PEEK表面,以减少和最小化粘附到低压电解质储存器和PEEK膜压缩块的表面的氧气气泡的量和大小。在此实施例中,可以向电解质溶液中添加少量的表面活性剂。表面活性剂在电解质溶液中应是化学稳定的,并且在施加的电场下不能跨离子交换膜堆叠迁移。

[0090] 在各个实施例中,表面活性剂可以是离子表面活性剂或非离子表面活性剂。在特定实施例中,当用于碱生成器,如用于KOH的产生时,离子表面活性剂可以是阴离子表面活性剂。可替代地,阳离子表面活性剂可以是用于酸生成器,如用于甲磺酸的产生的合适的离子表面活性剂。另外,表面活性剂在苛性或酸性溶液中可以是稳定的。

[0091] 在各个实施例中,表面活性剂的浓度可以介于约1ppm与约100ppm之间。

[0092] 图7展示了用表面活性剂操作电解洗脱液生成器的方法700。在702处,可以将表面活性剂添加到电解质溶液中,并且在704处,可以用如 $K^+$ 离子电解质溶液等电解质溶液来制备电解洗脱液生成器。例如,电解质溶液可以掺入有非离子表面活性剂,例TERGITOL MIN泡沫。在另一实例中,当洗脱液为碱时,电解质溶液可以掺入有阴离子表面活性剂,如TRITON H55,并且离子交换膜堆叠可以具有净负电荷,并且可以被配置成允许阳离子流动通过并阻挡阴离子和大量液体流动。在又另一实例中,当洗脱液是酸时,电解质溶液可以掺入有阳离子表面活性剂,并且离子交换膜堆叠可以具有净正电荷,并且被配置成允许阴离子流动通过并阻挡阳离子和大量液体流动。有利地,离子交换膜堆叠可以防止表面活性剂污染洗脱液。在706处,可以向电解洗脱液生成器施加电压,并且在708处,电解洗脱液生成器可以产生电解洗脱液。在各个实施例中,跨阳极和阴极的电流会产生在至少7天的时间段内保持在约 $\pm 2.0V$ 的范围内,如约 $\pm 1.0V$ 的范围内的电压。在各个实施例中,跨阳极和阴极的电流会产生在至少7天内变化不超过起始电压的约10%的电压。在710处,可以使用电解洗脱液来执行色谱分离。

[0093] 虽然结合各种实施例对本教导进行了描述,但是不旨在使本教导受限于这类实施例。相反,本教导涵盖各种替代方案、修改和等同物,如本领域的技术人员将理解的。

[0094] 另外,在描述各种实施例中,本说明书可能已经以特定的步骤序列的方式呈现了方法和/或过程。然而,在方法或过程不依赖于本文所阐述的特定步骤顺序的程度上,所述方法或过程不应限于所描述的特定步骤序列。如本领域的普通技术人员将理解的,其它步

骤序列也是可能的。因此,本说明书中所阐述的特定步骤顺序不应被解释为对权利要求的限制。另外,针对所述方法和/或过程的权利要求不应限于以所写顺序执行其步骤,并且本领域的技术人员可以容易地理解,可以改变序列并且所述序列仍然保持处于各个实施例的精神和范围内。

[0095] 结果

[0096] 图8示出了在1.5mL/min、60mM KOH和4150psi的条件下,未经改性的电解KOH生成器的工作电压概况的实例。盒工作电压在一天的连续操作内保持相对稳定。但是,此后,盒工作电压开始从约12V攀升到超过35V,这导致在电解KOH洗脱液生成器的操作期间生成了过多量的热。

[0097] 图9示出了所获得的使用PEEK膜压缩块部件的电解KOH洗脱液生成器的典型工作电压概况,所述PEEK膜压缩块部件是通过使用含硼氢化钠的二甲基亚砜(DMSO)将PEEK酮官能团转化成醇官能团而改性的。在1.5mL/min、60mM KOH、3550psi的条件下,装置工作电压稳定,在7天的连续操作期间范围为15.7V到16.5V。即,电压在约 $\pm 0.5V$ 并且小于起始电压的10%的范围内变化。

[0098] 图10示出了获得的使用利用氧等离子体改性的PEEK膜压缩块部件的电解KOH洗脱液生成器的典型工作电压概况,在1.5mL/min、60mM KOH、3995psi的条件下,装置工作电压稳定,在10天的连续操作期间范围为14.5V到15.5V。即,电压保持在约 $\pm 0.5V$ 并且小于起始电压的10%的范围内。

[0099] 图11示出了7种常见阴离子(阴离子浓度参见表1)在DIONEX IONPAC AS11-HC 4 $\mu$ m柱上的分离。结果显示,使用标准DIONEX EGC 500KOH盒和使用用氧等离子体处理的PEEK膜压缩块组装的经过改性的DIONEX EGC-500KOH盒,获得了相同的分离效果。测试条件为1.5mL/min、30mM KOH、4200psi、15min/运行和10 $\mu$ L注入。基线在y轴线上移位,以提供保留时间和峰形状的比较。结果表明,通过氧等离子体处理进行的表面改性不会影响DIONEX EGC-500KOH盒的性能。

[0100] 表1:用于比较改性和的未经改性的KOH生成器的分析物

峰	分析物	浓度
1	F <sup>-</sup>	2mg/L
2	Cl <sup>-</sup>	10mg/L
3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10mg/L
4	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10mg/L
5	Br <sup>-</sup>	10mg/L
6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10mg/L
7	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	20mg/L

[0102] 图12示出了使用DIONEX EGC 500KOH盒获得的氟(2mg/L)和磷酸盐(20mg/L)在DIONEX IONPAC AS11-HC 4 $\mu$ m柱上的分离,所述DIONEX EGC500KOH盒是使用用氧等离子体处理的PEEK膜压缩块组装的。测试条件为1.5mL/min、60mM KOH、4350psi、60min/运行和10 $\mu$ L注入。基线在y轴线上移位,以提供保留时间和峰形状的比较。结果表明,在400次连续运行中,获得了目标分析物的出色的保留时间再现性。

[0103] 图13示出了获得的使用用TERGITOL MIN泡沫处理的PEEK膜压缩块组装的DIONEX

EGC 500KOH盒的工作电压的叠加图。在1.5mL/min、60mM KOH、4150psi的条件下,装置工作电压稳定,在12天的连续操作期间范围为11.5V到13.5V。即,电压保持在约 $\pm 1.0V$ 并且小于起始电压的10%的范围内。

[0104] 图14示出了获得的使用经过PEEK膜压缩块处理的TRITON H55 (阴离子表面活性剂) 组装的DIONEX EGC 500KOH盒的工作电压的叠加图。在1.5mL/min、60mM KOH、3950psi的条件下,装置工作电压稳定,在7天的连续操作期间范围为12V到13.4V。即,电压保持在约 $\pm 1.0V$ 并且小于起始电压的10%的范围内。

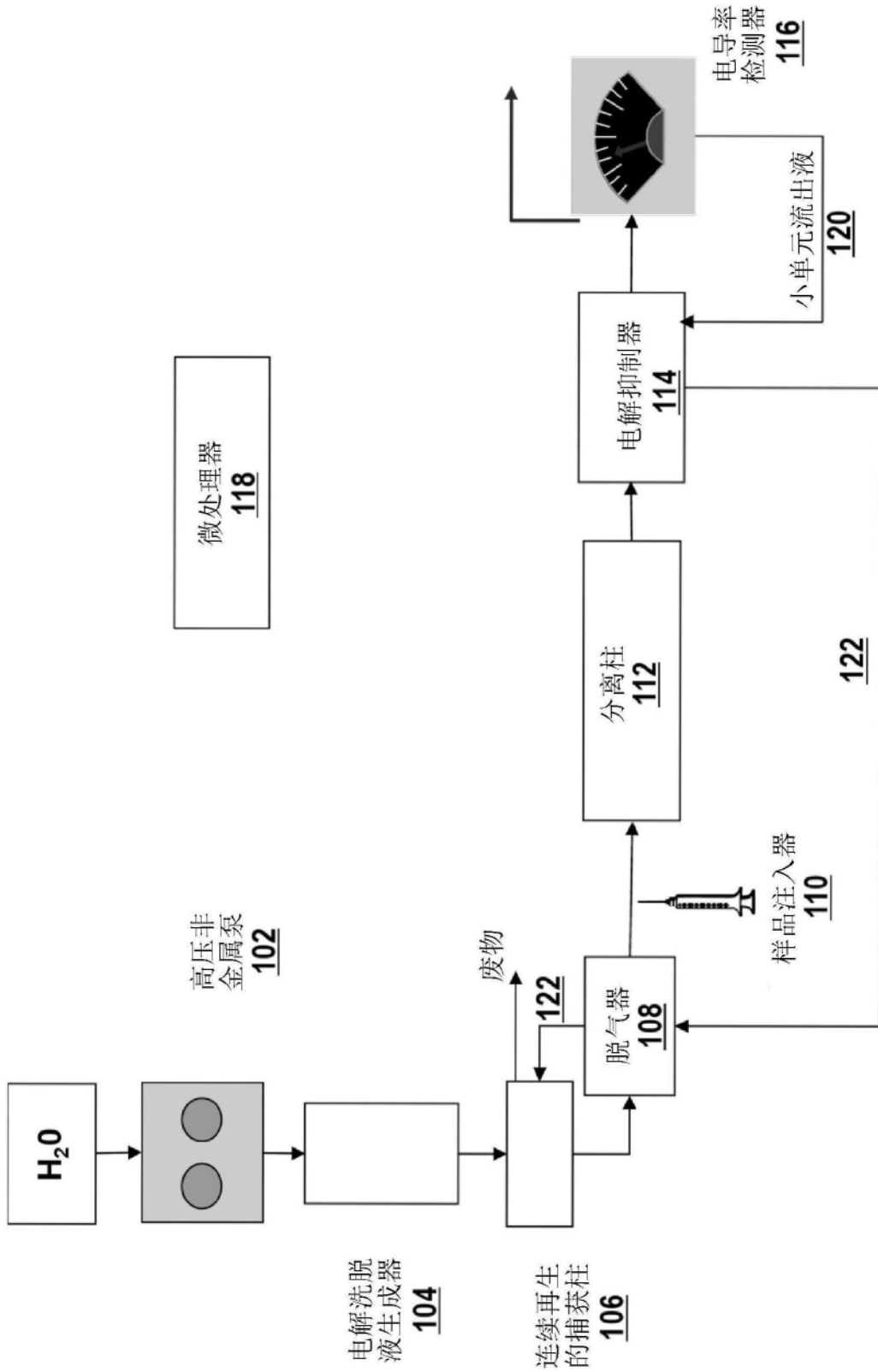


图1

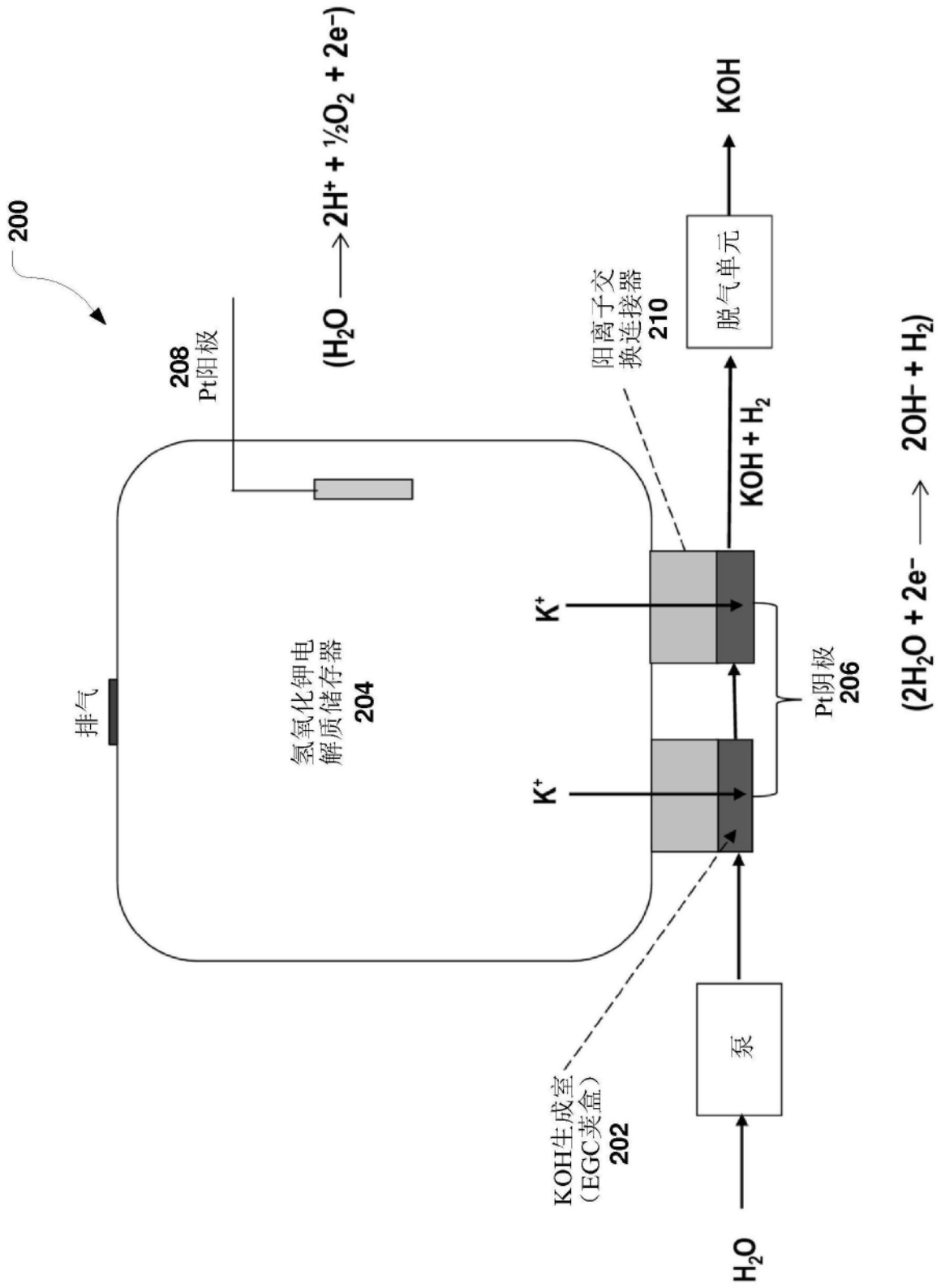


图2A

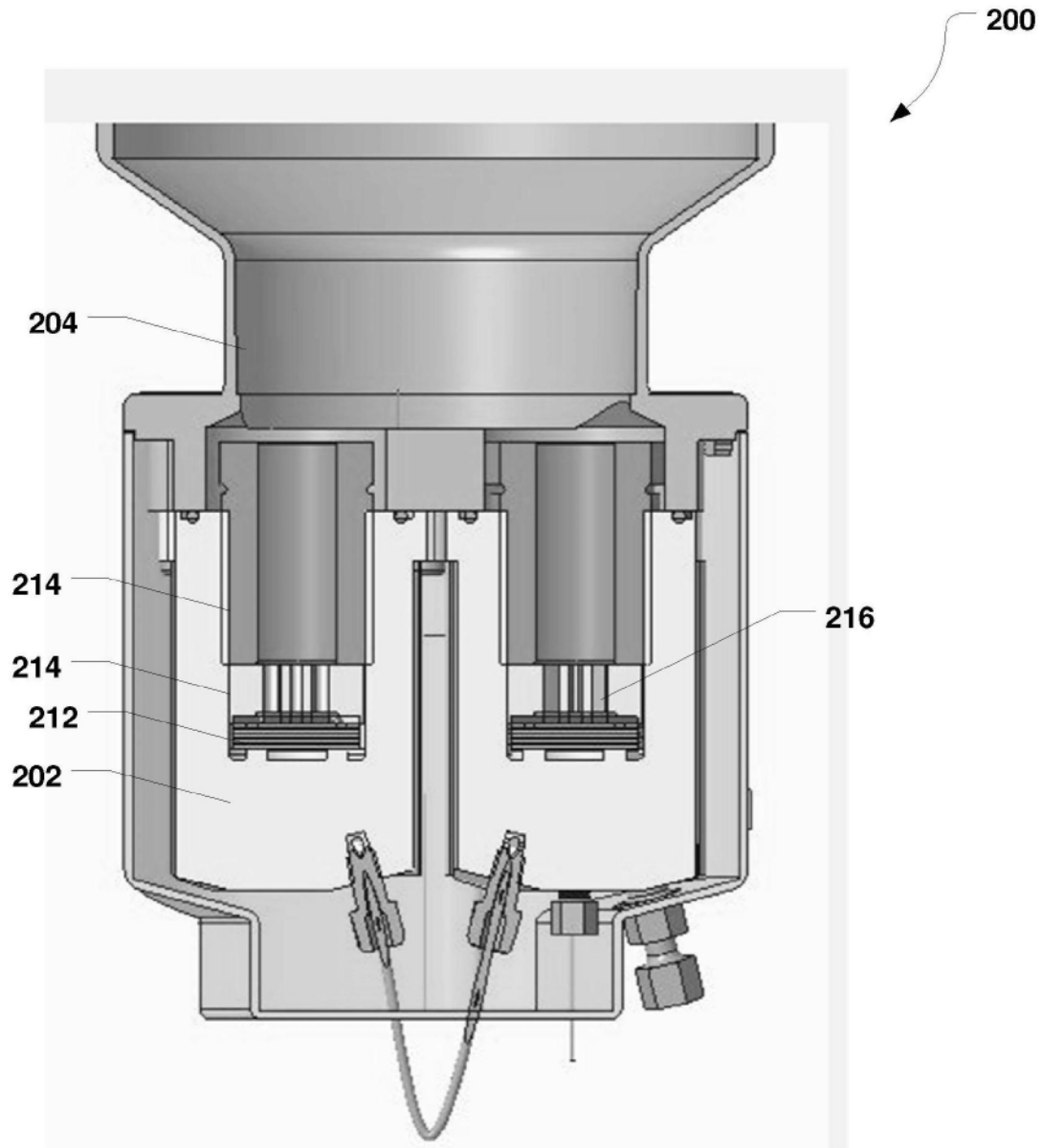


图2B

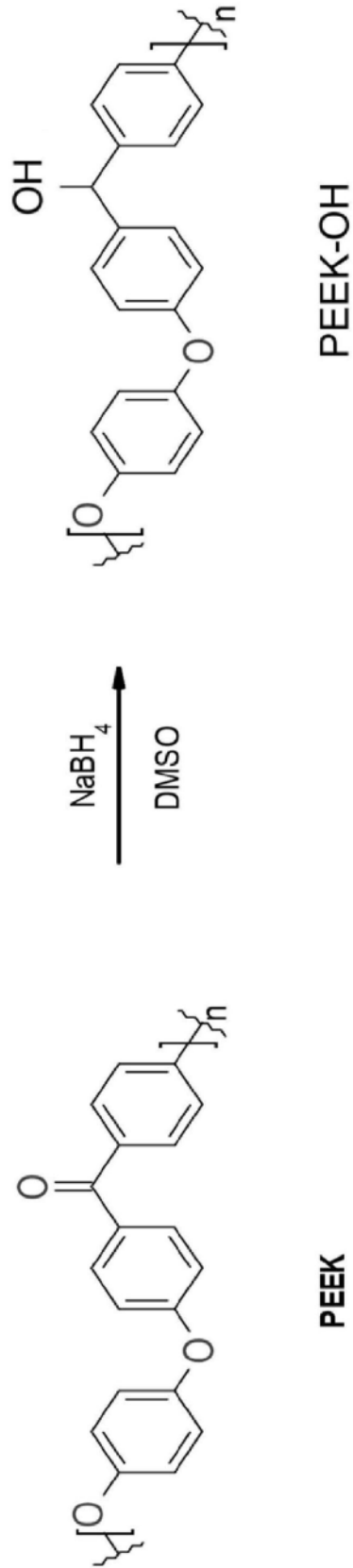


图3

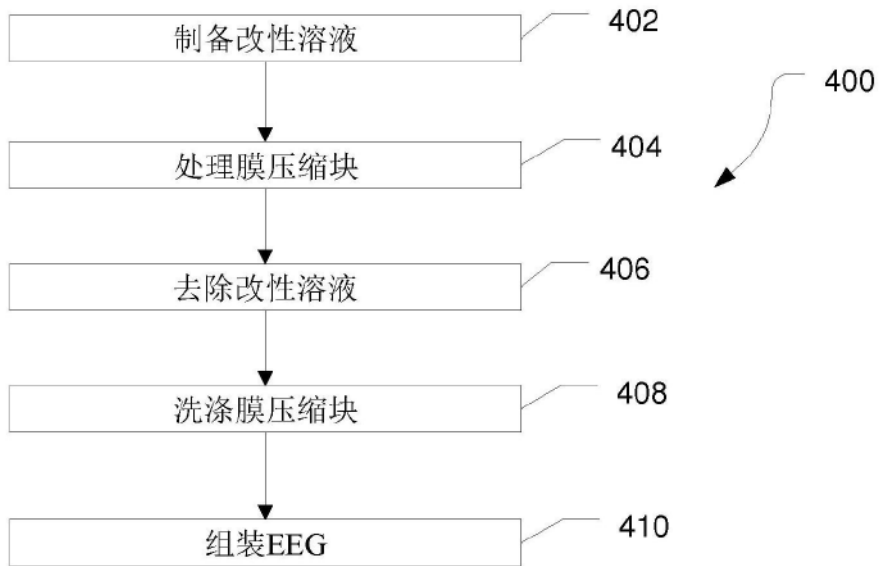


图4

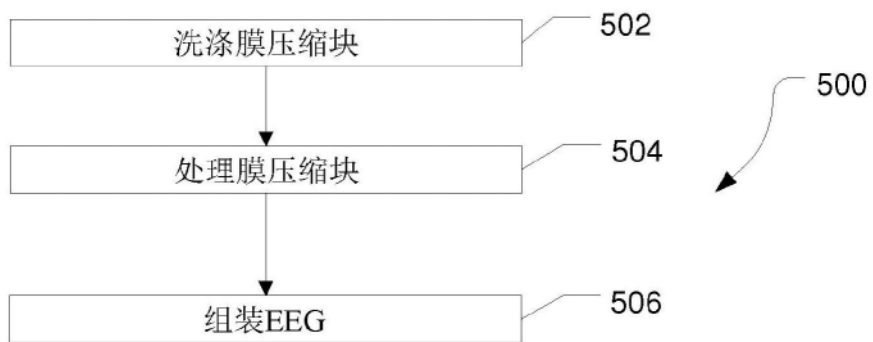


图5

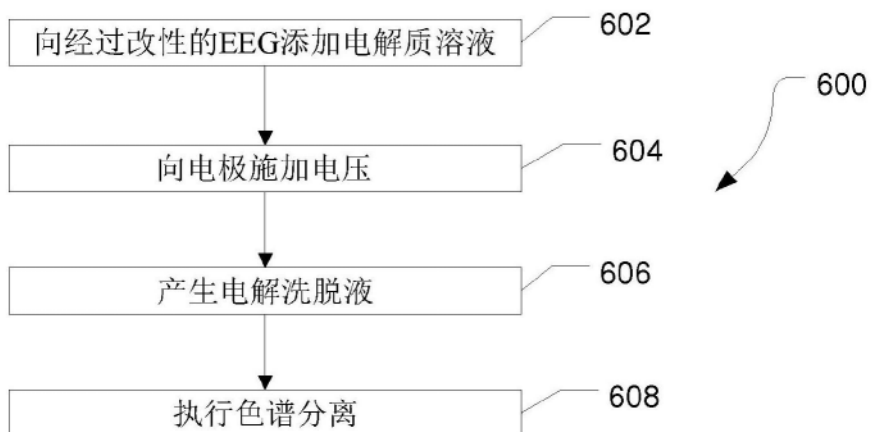


图6

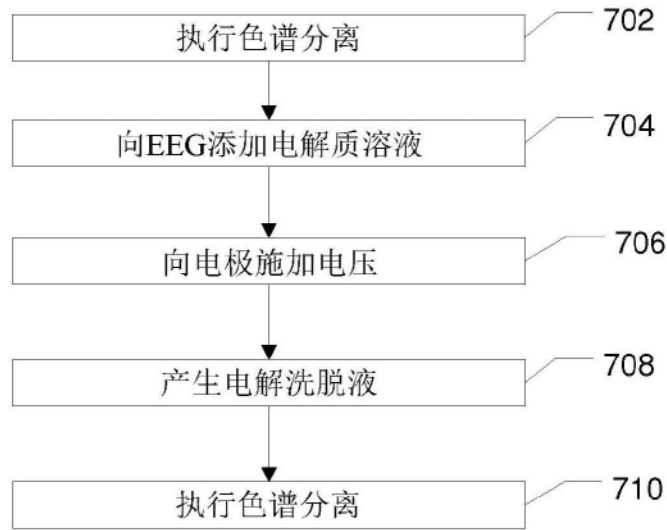


图7

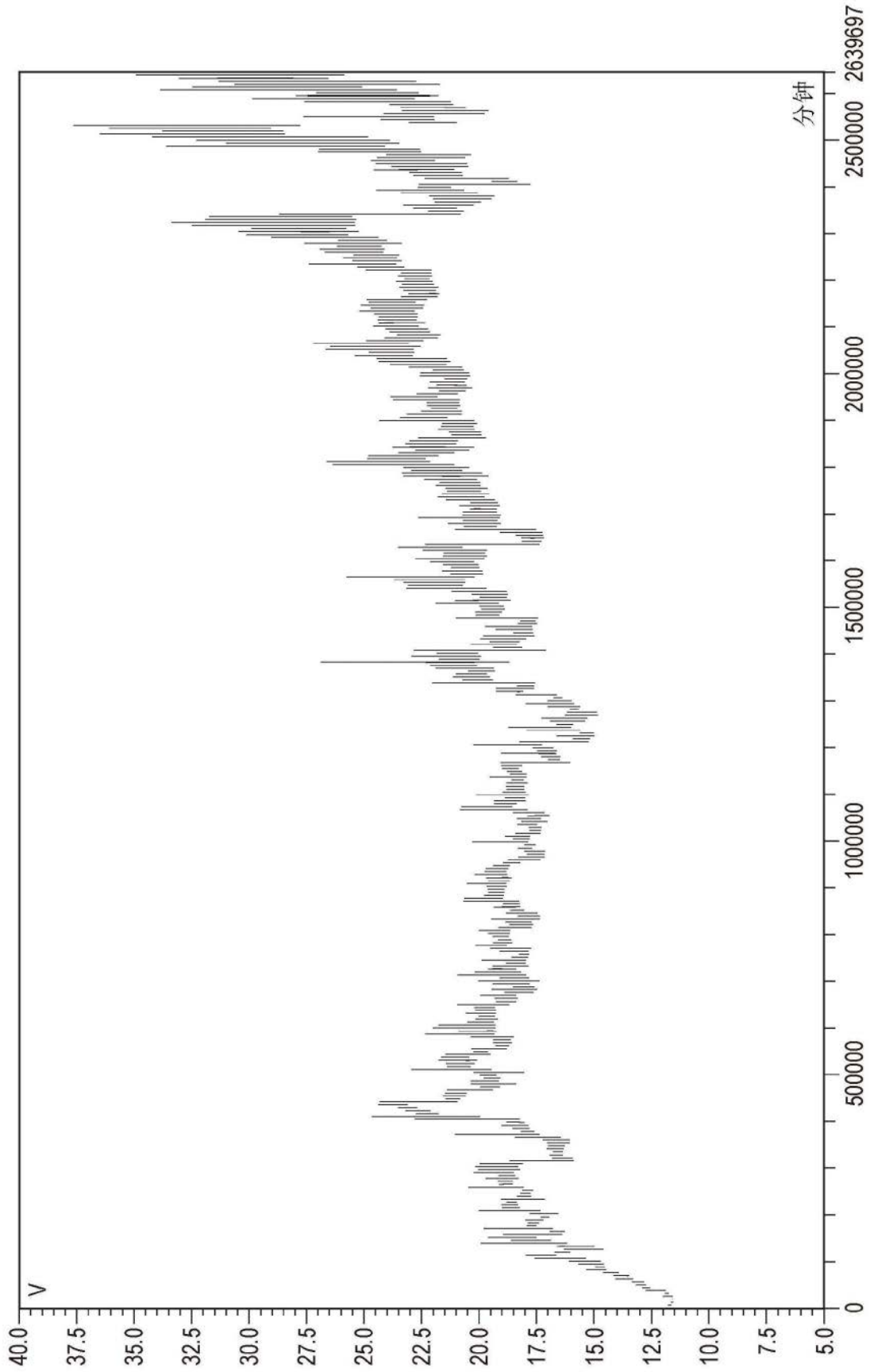


图8

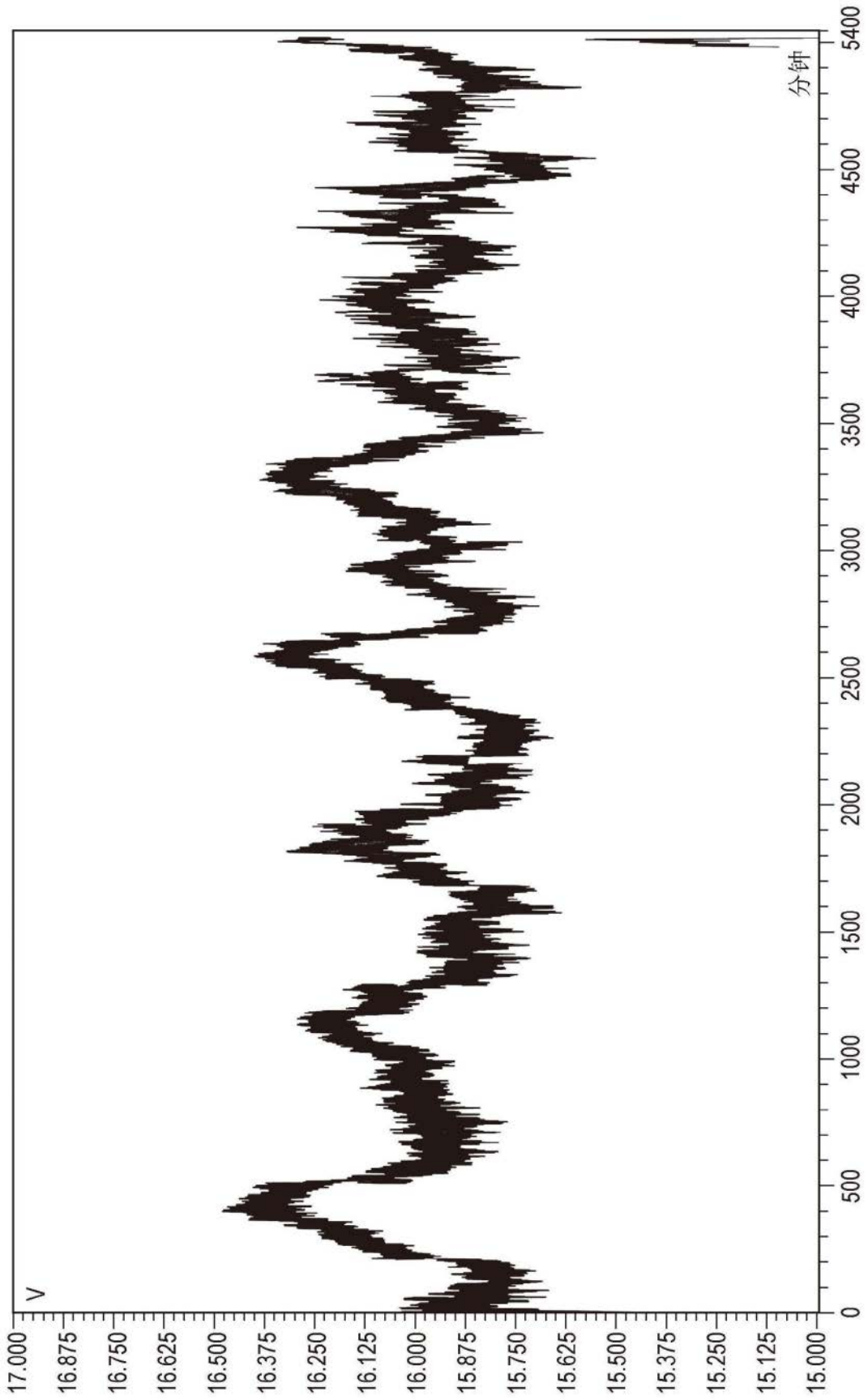


图9

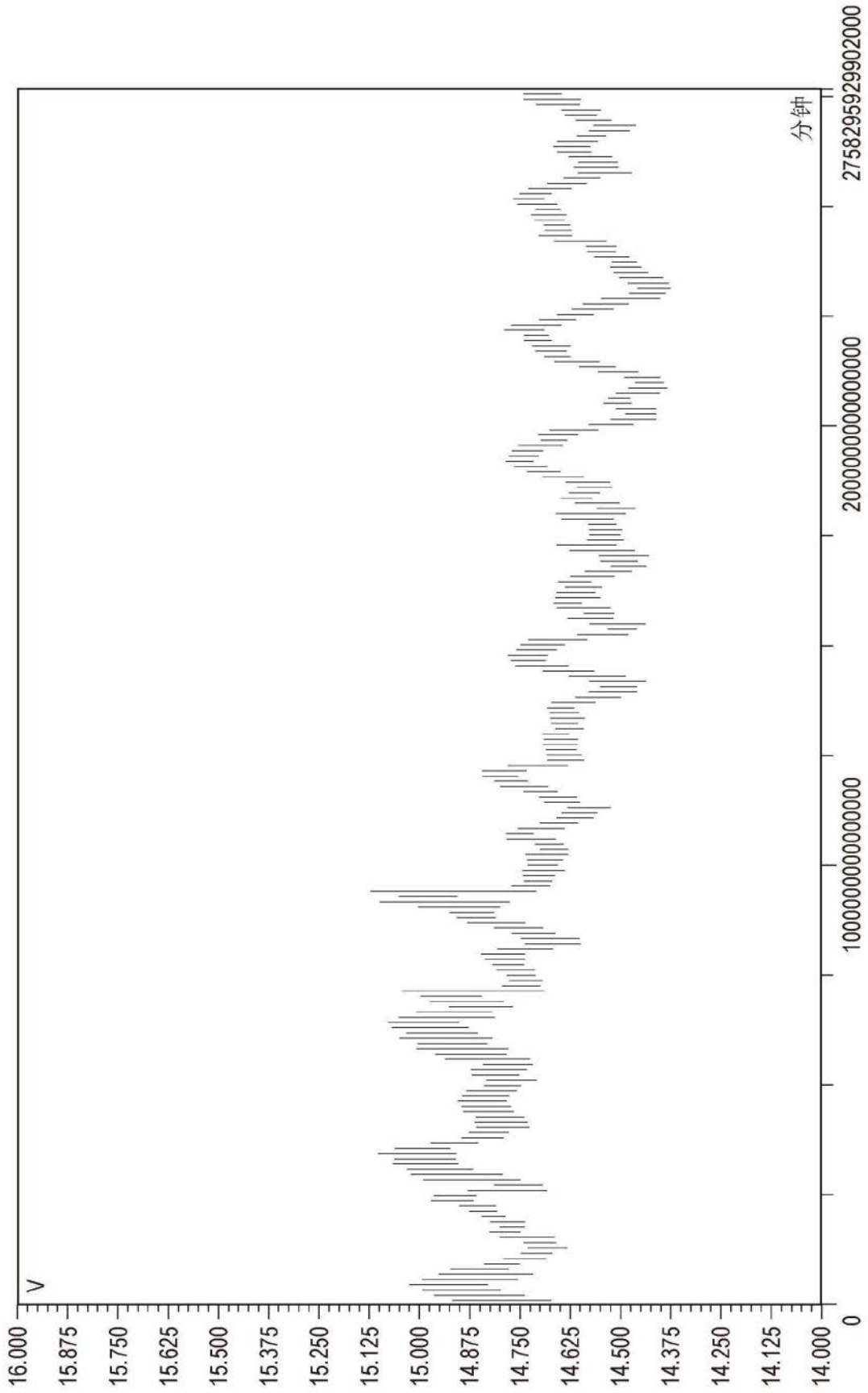


图10

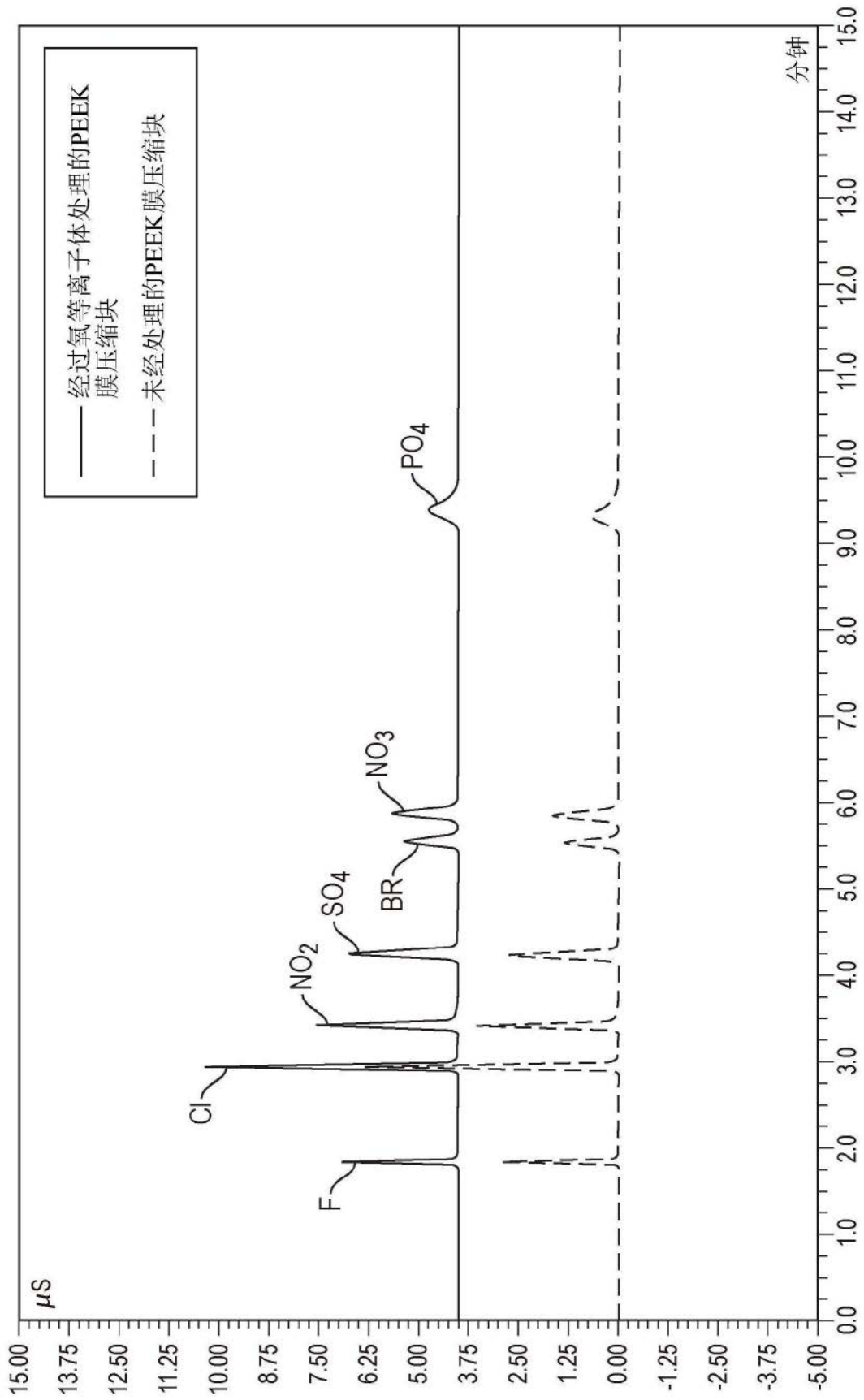


图11

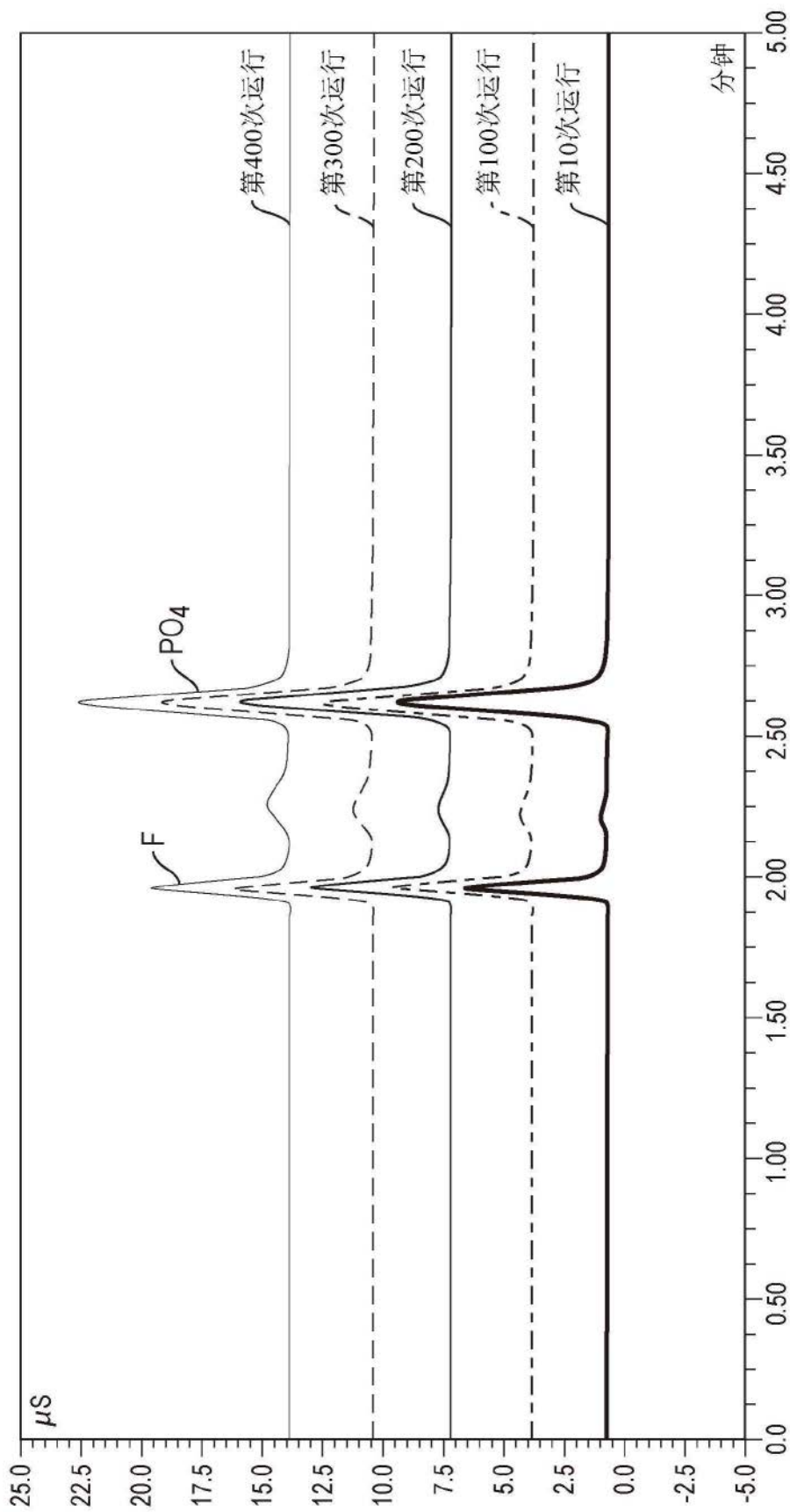


图12

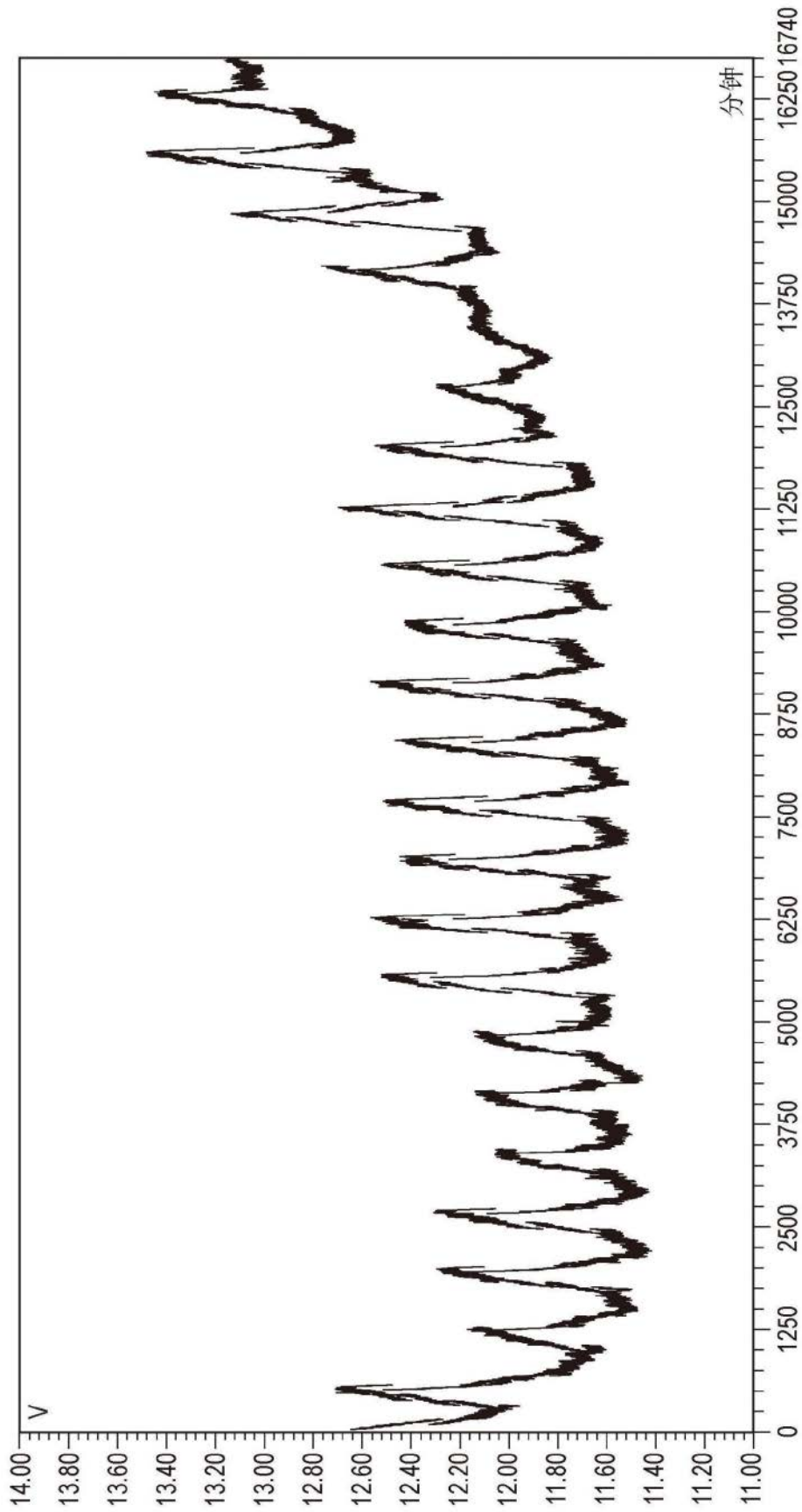


图13

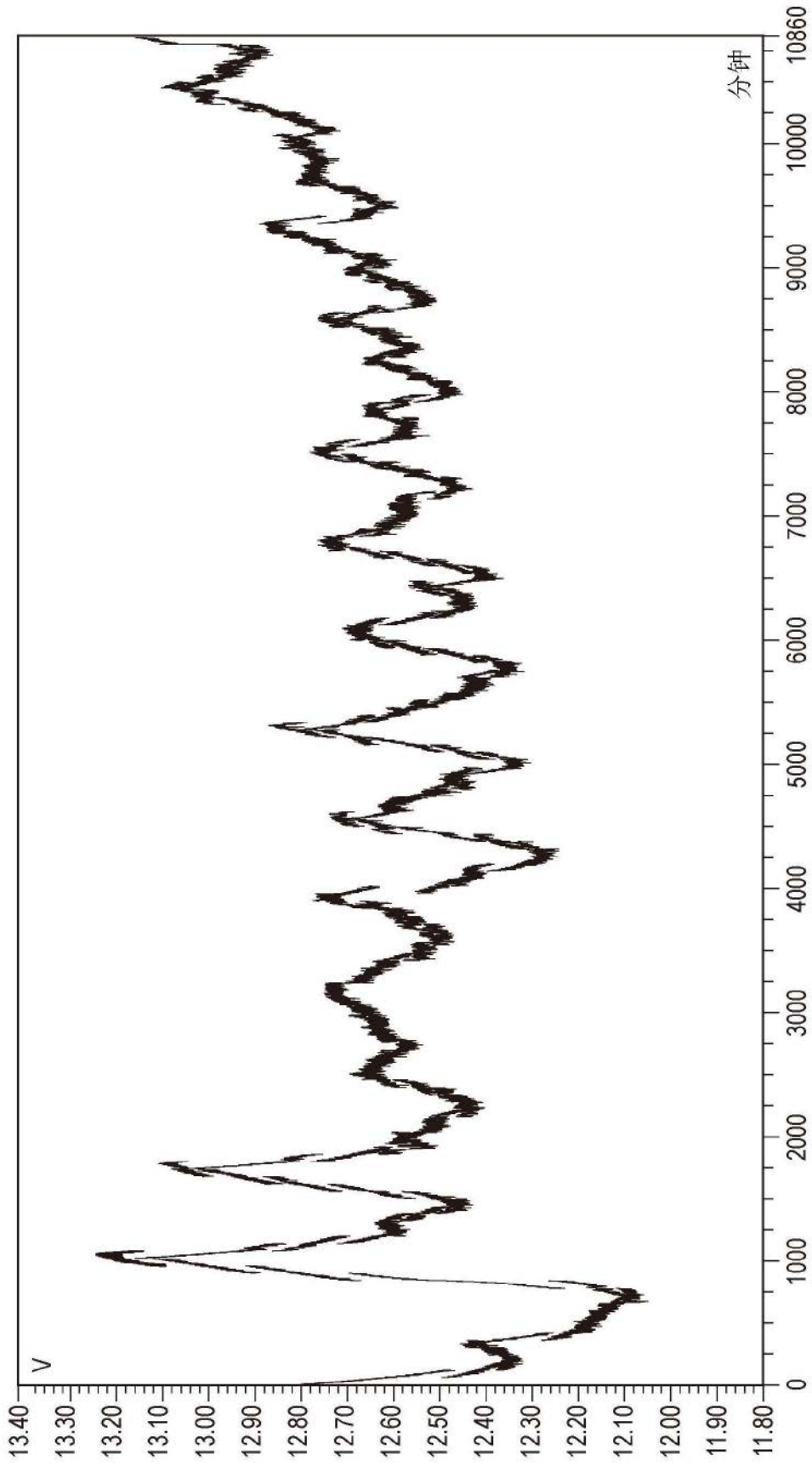


图14