

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5947367号
(P5947367)

(45) 発行日 平成28年7月6日(2016.7.6)

(24) 登録日 平成28年6月10日(2016.6.10)

(51) Int.Cl.

F 1

B 01 D 61/44 (2006.01)

B 01 D 61/44

500

B 01 D 61/48 (2006.01)

B 01 D 61/48

G 01 N 30/02 (2006.01)

G 01 N 30/02

E

請求項の数 15 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2014-501142 (P2014-501142)
 (86) (22) 出願日 平成24年3月13日 (2012.3.13)
 (65) 公表番号 特表2014-512945 (P2014-512945A)
 (43) 公表日 平成26年5月29日 (2014.5.29)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2012/028933
 (87) 國際公開番号 WO2012/129010
 (87) 國際公開日 平成24年9月27日 (2012.9.27)
 審査請求日 平成27年2月23日 (2015.2.23)
 (31) 優先権主張番号 13/069,176
 (32) 優先日 平成23年3月22日 (2011.3.22)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 513235304
 ダイオネックス コーポレイション
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94
 085 サニーヴェイル レイクサイド
 ドライヴ 445
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 賢男
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治
 (74) 代理人 100119013
 弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CO₂除去装置及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 液体クロマトグラフィー用電解CO₂除去装置であって、
 (a) 水性カチオン水酸化物溶液を含有する塩基性媒体を含有する塩基チャンバと、
 (b) 水の通過を実質的に遮断するCO₂透過性障壁であって、前記塩基性媒体が、前記CO₂透過性障壁の一面に接しているCO₂透過性障壁と、
 (c) 前記塩基チャンバから見て前記CO₂透過性障壁の反対面に接し、且つ、流入口及び排出口を有する、液体試料ストリームフローチャネルと、
 (d) 前記塩基チャンバの一面に接している第一アニオン交換膜と、
 (e) 前記第一アニオン交換膜から見て前記塩基チャンバの反対側に接している第二アニオン交換膜と、
 (f) 前記塩基性媒体から見て前記第一アニオン交換膜の反対側に接している第一電極と、
 (g) 前記塩基性媒体から見て前記第二アニオン交換膜の反対側に接している第二電極と、
 を有する除去装置。

【請求項 2】

前記塩基性媒体が、アニオン交換充填剤を更に含有する請求項1に記載の除去装置。

【請求項 3】

前記CO₂透過性障壁が、帶電したイオン種に対する静電気による保持力を実質的に有

していない請求項 1 に記載の除去装置。

【請求項 4】

前記 CO_2 透過性障壁がチューブを構成し、前記液体試料ストリームフローチャネルが前記チューブの内部を構成し、且つ、前記塩基チャンバが、前記チューブの外部に位置すると共に前記チューブと接触状態にあるチャンバを構成する請求項 1 に記載の除去装置。

【請求項 5】

流入口及び排出口を有する液体クロマトグラフセパレータを更に含み、前記セパレータの排出口が、前記液体ストリームフローチャネルの流入口との流体連通状態にある請求項 1 に記載の除去装置。

【請求項 6】

10

(h) 前記第一及び第二電極が内部に配置される第一及び第二電極チャンバと、

(i) 流入口及び排出口を有する検出器であって、前記液体試料ストリームフローチャネルが、前記検出器の流入口との流体連通状態にあり、且つ、前記検出器の排出口が、前記第一電極チャンバとの流体連通状態にある検出器と、

を更に含み、

前記第一電極チャンバが、前記第二電極チャンバと流体連通状態にある請求項 5 に記載の除去装置。

【請求項 7】

1 つのセクション内に請求項 1 の前記除去装置を、且つ、別のセクション内にサプレッサを含む統合された組合せ型の装置であって、

20

(h) カチオン交換充填剤と、前記カチオン交換充填剤の両側部に位置した第一及び第二カチオン交換膜とを有するサプレッサセクションと、

(i) 前記第二アニオン交換膜と前記第一カチオン交換膜との間の空間によって画定された中央フローチャネルであって、イオン交換媒体を更に含むと共に流入口及び排出口も有し、前記第二電極が、前記カチオン交換充填剤から見て前記第二カチオン交換膜の反対側に配設されている中央フローチャネルと、

前記第一及び第二電極が内部に配置される第一及び第二電極チャンバと、

を更に有する組合せ型の装置。

【請求項 8】

30

流入口及び排出口を有する検出器と組み合わせられた状態にあり、前記試料ストリームフローチャネル排出口が、第一コンジットを通じて前記検出器の流入口との流体連通状態にあり、且つ、前記検出器の排出口が、前記第一電極チャンバとの流体連通状態にあり、

前記第一電極チャンバが、前記第二電極チャンバとの流体連通状態にある請求項 7 に記載の組合せ型の装置。

【請求項 9】

前記 CO_2 透過性障壁が、その試料ストリームフローチャネル側において実質的に帯電していない請求項 7 に記載の組合せ型の装置。

【請求項 10】

前記 CO_2 透過性障壁がチューブを構成し、前記液体試料ストリームフローチャネルが前記チューブの内部を構成し、且つ、前記塩基チャンバが、前記チューブの外部に位置すると共に前記チューブとの接触状態にあるチャンバを構成し、前記検出器の排出口が、第三コンジットを通じて前記中央フローチャネルの流入口との流体連通状態にある請求項 7 に記載の組合せ型の装置。

40

【請求項 11】

水供給源、流入口及び排出口を有する溶離剤生成器、及び流入口及び排出口を有するクロマトグラフセパレータと組み合わせられた状態にあり、前記水供給源が、前記中央フローチャネルの流入口との流体連通状態にあり、前記中央フローチャネルの排出口が、前記溶離剤生成器の流入口との流体連通状態にあり、前記溶離剤生成器の排出口が、前記セパレータの流入口との流体連通状態にあり、且つ、前記セパレータの排出口が、前記サプレッサセクションのカチオン交換充填剤との流体連通状態にある請求項 7 の記載の組合せ型

50

の装置。

【請求項 1 2】

請求項 1 に記載の CO_2 除去装置と、水性ストリーム純化器装置とを含む組合せ型の装置であって、

(h) 前記塩基チャンバから見て前記第二アニオン交換膜の反対側に接している前記第二アニオン交換膜から離隔した第三アニオン交換膜と、

(i) イオン交換媒体を更に含む前記第二アニオン交換膜と第三アニオン交換膜との間の空間によって画定された中央フローチャネルと、

(j) 前記第三アニオン交換膜から離隔したカチオン交換膜と、

(k) 前記第三アニオン交換膜と前記カチオン交換膜との間の空間によって画定された水性ストリーム純化セクションであって、前記水性ストリーム純化セクションは、前記空間内に配設された水性ストリーム純化イオン交換媒体を更に含み、前記第二電極も、前記水性ストリーム純化セクションから見て前記カチオン交換膜の反対側に配設されている、水性ストリーム純化セクションと、

を更に有する組合せ型の装置。 10

【請求項 1 3】

請求項 1 に記載の前記 CO_2 除去装置と、水性ストリーム純化器装置とを含む組合せ型の装置であって、

(h) 前記塩基性媒体から見て前記第二アニオン交換膜の反対側に接している前記第二アニオン交換膜から離隔した第三アニオン交換膜と、 20

(i) 前記第二アニオン交換膜と第三アニオン交換膜との間の空間によって画定された水性ストリーム純化セクションであって、前記水性ストリーム純化セクションが、前記空間内に配設された水性ストリーム純化イオン交換媒体を更に含み、前記第二電極も、前記水性ストリーム純化アニオン交換媒体から見て前記第三アニオン交換膜の反対側に接している水性ストリーム純化セクションと、

を更に有する組合せ型の装置。

【請求項 1 4】

液体クロマトグラフィー用の CO_2 を含む水性液体試料ストリームから CO_2 を除去する方法であって、

(a) CO_2 を含む前記水性液体試料ストリームを、 CO_2 透過性障壁の一面に接している電解 CO_2 除去装置内の液体試料ストリームフローチャネルを通じて、水性カチオン水酸化物溶液を含む塩基性媒体を含む塩基チャンバから流すステップであって、前記 CO_2 透過性障壁が、 CO_2 ガスの通過を許容するが、水の通過を実質的に遮断するステップと、 30

(b) 電流を、前記塩基チャンバの一面に接している第一アニオン交換膜を通じて、前記塩基チャンバから見て前記第一アニオン交換膜の反対側におけるカソードから通過させるステップであって、前記電流が、前記塩基チャンバと、前記第一アニオン交換膜から見て前記塩基チャンバの反対側に接している第二アニオン交換膜とを通じて、前記第二アニオン交換膜から見て前記塩基チャンバの反対側に接しているアノードまで通過し、前記塩基性媒体を再生するステップと、 40

を有する方法。

【請求項 1 5】

ステップ (a) の前に前記試料ストリームを抑制するステップを更に含む請求項 1 4 に記載の方法であって、前記方法が、組合せ型の電解 CO_2 除去及びサプレッサ装置内において実行され、前記方法が、

(c) ステップ (a) の前に、前記試料ストリームを、前記組合せ型の装置のサプレッサセクション内のカチオン交換充填剤を通じて流すことにより、分離された検体を含む前記液体試料ストリームを電気分解によって抑制するステップであって、前記サプレッサセクションの側部には、前記カチオン交換充填剤の両側に、それぞれ、第一及び第二カチオン交換膜が位置しているステップと、 50

(d) 一面には前記第二アニオン交換膜が、且つ、他面には前記第一カチオン交換膜が配置された中央フローチャネルを通じて水性液体を流すステップであって、前記中央フローチャネルがイオン交換媒体を含み、前記電流が、前記中央フローチャネル、前記第一カチオン交換膜、前記カチオン交換充填剤、及び第二カチオン交換膜を通じて、前記第二カチオン交換膜から見て前記塩基チャンバの反対側のアノードにまで、通過するステップと、
、
を有する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

アニオンの抑制型のイオンクロマトグラフ (Ion Chromatography : I C) においては、カチオン炭酸塩 / 重炭酸塩及び水酸化物の水性溶離剤溶液、本明細書においては、炭酸塩 / 重炭酸塩又は水酸化物溶離剤) が最も一般的に使用されている。主に無勾配分離において使用される炭酸塩溶離剤は、炭酸に抑制される。溶離剤の濃度に応じて、抑制された溶離剤の導電率は、通常の $10 \sim 20 \mu S/cm$ である。バックグラウンド導電率が大きいほど、結果的に、生成されるノイズが大きくなると共に検体強度(信号)が低減され、これにより、検出限界に悪影響が及ぶ。無勾配及び勾配モードの両方において使用される水酸化物溶離剤は、水に抑制され、且つ、バックグラウンド導電率は、 $0.2 \mu S/cm$ という小さな値になりうる。実際には、抑制された水酸化物のバックグラウンド導電率は、通常、周辺の二酸化炭素による溶離剤の汚染に起因し、 $1 \sim 3 \mu S/cm$ の範囲である。
20

【背景技術】

【0002】

炭酸塩溶離剤は、通常、炭酸塩 (CO_3^{2-}) と重炭酸塩 (HCO_3^-) の両方を含む。炭酸塩溶離剤の利点の1つは、重炭酸塩に対する炭酸塩の比率を制御することによって分離の選択性に対して影響を及ぼすことの容易性にある。周辺の二酸化炭素からの汚染を防止するために注意を要する水酸化物溶離剤とは異なり、炭酸塩に基づいた溶離剤の場合には、この問題は存在しない。炭酸塩溶離剤の単価 / 二価特性を活用した多数の I C 固定相が炭酸塩溶離剤用に開発されている。

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

水酸化物を電気分解によって生成するために使用される水酸化物に基づいた溶離剤又は水の場合には、空気中の二酸化炭素の存在によって溶離剤の汚染が発生する。水酸化物溶離剤の炭酸塩汚染は、クロマトグラフにおける分離に対して悪影響を及ぼす。検体アニオンの検出器応答もまた、炭酸塩の結果として、増大したバックグラウンド導電率の影響を受けることになる。炭酸塩を含む試料は、検体の分離及び検出を妨げる可能性もある。従って、I C においては、炭酸塩除去装置に対するニーズが存在している。

【0004】

Dionex Corporation 社は、C R D 2 0 0 及び C R D 3 0 0 という商標名の下に、2つの CO_2 除去装置を販売している。C R D 2 0 0 は、水酸化物溶離剤及び試料中に存在する CO_2 を除去するために使用され、且つ、サプレッサの排出口と導電率セルの流入口との間に配置される。相対的に大きな CO_2 除去能力を提供する C R D 3 0 0 は、主には、炭酸塩溶離剤と共に使用され、且つ、こちらも、サプレッサの排出口と導電率セルの流入口との間に配置される。C R D 2 0 0 及び C R D 3 0 0 は、いずれも、炭酸ガスがファイバの内部から外部に拡散するのに伴って、ファイバの外部において液体又はガスのフローストリームを使用して炭酸を除去する。この液体又はガスの流れ(再生剤)は、ファイバ膜の外側における炭酸の蓄積を防止する。C R D 2 0 0 及び C R D 3 0 0 は、ポンピングされた外部の化学的再生剤(塩基(b a s e))又は真空ポンプを使用して炭酸塩を除去している。炭酸(二酸化炭素)は、塩基中において容易に溶解可能であるた
40
50

め、塩基再生剤は、ファイバ膜を通じた炭酸の拡散を促進する。塩基再生剤が脱炭素チャンバを通過するのに伴って、塩基は、炭酸塩によって汚染された状態となり、且つ、次いで、排棄口(waste)に送られる。従って、このシステムにおいては、定期的な塩基の再生が使用されている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一実施形態は、電解CO₂除去装置であり、この装置は、

(a) 水性カチオン水酸化物溶液を有する塩基性媒体(basic medium)を
有する塩基チャンバ(basic chamber)と、

(b) 水の通過を実質的に遮断するCO₂透過性障壁であって、前記塩基性媒体が、前記CO₂透過性障壁の一面に接しているCO₂透過性障壁と、
10

(c) 前記塩基チャンバから見て前記CO₂透過性障壁の反対側に接し、且つ、流入口と排出口を有する、液体試料ストリームフローチャネルと、

(d) 前記塩基チャンバの一面に接している第一アニオン交換膜と、

(e) 前記第一アニオン交換膜から見て前記塩基チャンバの反対側に接している第二アニオン交換膜と、

(f) 前記塩基性媒体から見て前記第一アニオン交換膜の反対側に接している第一電極と、
20

(g) 前記塩基性媒体から見て前記第二アニオン交換膜の反対側に接している第二電極と、

を含む。

【0006】

別の実施形態は、水性液体試料ストリームからCO₂を除去する方法であって、前記方法は、

(a) CO₂を含む前記水性液体試料ストリームを、CO₂透過性障壁の一面に接している電解CO₂除去装置内の液体試料ストリームフローチャネルを通じて、水性カチオン水酸化物溶液を含む塩基性媒体を含む塩基チャンバから流すステップであって、前記CO₂透過性障壁は、CO₂ガスの通過を許容するが、水の通過は実質的に遮断する、ステップと、

(b) 電流を、前記塩基チャンバの一面に接している第一アニオン交換膜を通じて、前記塩基チャンバから見て前記第一アニオン交換膜の他面におけるカソードから通過させるステップであって、前記電流が、前記塩基チャンバと、前記第一アニオン交換膜から見て前記塩基チャンバの反対側における第二アニオン交換膜とを通じて、前記第二アニオン交換膜から見て前記塩基チャンバの反対側のアノードまで通過し、前記塩基性媒体を再生する、ステップと、
30

を有する。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明による装置の概略図である。

【図2】本発明による装置の概略図である。

40

【図3】本発明による装置の概略図である。

【図4】本発明による装置の概略図である。

【図5】本発明による装置の概略図である。

【図6】本発明による装置の概略図である。

【図7】本発明による装置の概略図である。

【図8】本発明による装置の概略図である。

【図9】本発明を例示する実験結果を示す。

【図10】本発明を例示する実験結果を示す。

【図11】本発明を例示する実験結果を示す。

【発明を実施するための形態】

50

【0008】

本発明のシステムは、流動する水性液体ストリームから二酸化炭素（CO₂）を除去する装置及び方法に関する。一実施形態において、この装置は、検出対象である検体の注入された試料を含む、例えば、炭酸塩（炭酸塩／重炭酸塩）又は水酸化物溶離剤などの流動する水性溶離剤ストリームからCO₂を除去するために使用される。検体は、判定対象であるいくつかのイオン種、特に、アニオンを有する。好適な試料には、表流水（surface water）と、工業化学排水、身体流体、飲料、及び飲料水などのその他の液体とが含まれる。「イオン種」という用語は、使用する場合、イオンの形態を有する種と、検出に先立ってイオン化された分子の成分とを含む。CO₂除去装置は、単独で使用することも可能であり、或いは、その他の機能を実行する1つ又は複数のその他のセクションを含む統合型の装置内の1つのセクションとして使用することもできる。

10

【0009】

一実施形態において、CO₂除去装置は、クロマトグラフ装置との組合せにおいて、特に、イオンクロマトグラフ装置との組合せにおいて使用される。アニオン分析用のイオンクロマトグラフシステムは、通常、（a）溶離剤中の試料アニオンイオン種を分離するクロマトグラフ分離カラムと、（b）分離されたイオン種を含むクロマトグラフカラムからの排水がその内部を通じて流れることによって溶離剤を抑制するサプレッサと、（c）サプレッサの下流において分離されたイオン種を検出する検出器であって、通常は、フロースルー導電率セルを含む導電率検出器である検出器とを含む。イオンクロマトグラフシステム内において使用する場合、CO₂除去装置は、通常、サプレッサの下流に、且つ、導電率検出器のフロースルート導電率セルの上流に、配設される。

20

【0010】

一般に、例えば、米国特許第3,897,213号明細書、同第3,920,397号明細書、同第3,925,019号明細書、同第3,956,559号明細書、又は同第5,352,360号明細書に示されている周知のイオンクロマトグラフシステムのうちの任意のものを利用してもよい。

【0011】

図1は、本発明による電解CO₂除去装置の一実施形態を概略的に示している。CO₂除去装置10には、除去対象であるCO₂を含む流動する水性液体ストリーム12が供給される。一実施形態においては、溶離剤には、クロマトグラフセパレータ内において分離される対象のイオン種を含む液体試料が注入される。液体ストリーム12は、クロマトグラフカラム（セパレータ又はクロマトグラフセパレータとも呼称される）内において分離されるイオン種を含む溶離剤である。このような溶離剤の1つは、カチオン（例えば、ナトリウム又はカリウム）炭酸塩／重炭酸塩混合物及び／又はカチオン水酸化物の混合物を含む。注入された試料を含む溶離剤は、図示されてはいないクロマトグラフカラムを通じて流れ、この内部において、イオン種が分離される。クロマトグラフカラムからの溶離剤は、サプレッサを通じて流れ、且つ、次いで、検出器まで流れる。

30

【0012】

図1の実施形態においては、ストリーム12は、イオンクロマトグラフシステムのサプレッサと検出器との間に配設されたCO₂除去装置10まで流れるサプレッサからの溶離剤である。ストリーム12は、一般的なイオンクロマトグラフシステムの図示されてはいないポンプシステムを使用することにより、装置10を通じてポンピングされる。図1に示されているように、ストリーム12は、チューブ14を通じて、且つ、次いで、通常は、導電率検出器の導電率セルを通じて、検出器16まで、流れる。装置10及びチューブ14は、2006年3月16日付けで公開された米国特許出願公開第2006/0057733A1号明細書の図5から見て記述されているサプレッサ装置に類似したものとすることができるが、以下の説明から明らかになる機能及び構造における相違点を有する。この公開文献に開示されている前記チューブを通じて流れるアニオン分析用の水性試料ストリームからの溶離剤接続の抑制、即ち、除去は、本発明の装置において実行されるCO₂除去方法とは完全に別の方法である。

40

50

【0013】

本発明のチューブ14の形態を有するCO₂透過性障壁は、サプレッサにおけるようにカチオンではなく、チューブを通じて流れる液体からCO₂を除去するように機能する。チューブ14は、CO₂に対しては透過性を有する障壁であるが、発生する可能性のある些細な漏洩以外の水の通過を実質的に遮断し、且つ、検体イオンの通過を実質的に遮断する。CO₂透過性障壁は、好ましくは、CO₂に対する高度な透過性を有しており、且つ、抑制のために、透過したカチオンについては、十分に適合されてはいない。

【0014】

一実施形態においては、CO₂透過性障壁は、米国特許出願公開第2006/0037911号明細書の段落41に記述されているように、CO₂に対する透過性を有する。この実施形態においては、膜との接触状態にある液体ストリームから除去されるべき対象の揮発性成分(CO₂ガス)に対する「透過性」は、前記成分を含む液体ストリームがCO₂除去装置を通過する際に実現される部分的な除去によって評価することができる。このような部分的な除去は、少なくとも50%であり、更に好ましくは、少なくとも60%、70%、80%、90%、又はこれを上回る。好適な実施形態においては、例えば、CO₂などの揮発性成分の除去は、90%を上回っており、更に好ましくは、少なくとも92%、94%、96%、98%、99%、又はこれを更に上回る。割合CO₂除去又は低減は、炭酸塩又は重炭酸塩溶離剤の場合には、残留バックグラウンドから算出することも、水酸化物溶離剤の場合には、試料中の分解したCO₂に由来するCO₂ピークの残留ピークの高さから、算出することもできる。10 20

【0015】

別の実施形態においては、CO₂に対する透過性は、CO₂が対象のガスである上述の公開文献の段落42に記述されているとおりである。この実施形態においては、膜の透過性は、米国特許第5,439,736号明細書の方法によって計測されるバーラーを単位とする除去対象のCO₂の透過性によって判定してもよく、好ましくは、少なくとも100バーラーであり、更に好ましくは、少なくとも1,000バーラー、3,000バーラー、40,000バーラー、又はこれを上回ってもよい。

【0016】

別の実施形態においては、CO₂除去障壁は、「帯電したイオン種に対する静電気による保持力を実質的に有してはいない」。この用語は、米国特許出願公開第2008/0064731A1号明細書の段落15及び16の膜サプレッサの排出口についてのみ規定される。具体的に本明細書においては、有意な量の帯電したイオン種が障壁によって保持されることにはならないであろう。一実施形態においては、装置内の障壁は、イオン交換サイトを実質的に有してはいない。別の実施形態においては、障壁は、正及び負の電荷の機能的に強化されたイオン交換サイトを有している。上述の公開文献とは対照的に、排出口だけではなく、実質的にCO₂除去装置内の障壁の長さ全体が、実質的に保持力を有してはいない。30

【0017】

本発明のチューブの物理的寸法は、上述の公開文献の段落17に記述されているものに類似したものであってもよい。従って、チューブ14は、「キャピラリーチューブ」であつてもよい。40

【0018】

チューブ14に使用する特に適した材料については、2006年2月23日付けで公開された米国特許出願公開第2006/0037911A1号明細書に記述されている。例えば、この公開文献の段落3~11又は33~40の中空ファイバについて記述している材料のうちのいずれかを使用してもよい。具体的には、米国特許第5,439,736号明細書に記述されているように、ポリマーの中空ファイバ上に堆積されたアルキル化ポリシロキサンポリマー、多孔性TTF-Eチューブ(Goretex(登録商標))、シリコーンチューブ、シリコーンによって被覆された多孔性ポリプロピレンチューブ、又はTeflon AF(登録商標)ガス透過性チューブを利用してもよい。同様に、この公開文50

献の段落 37 ~ 42 に記述されている被覆材料を利用してもよい。

【0019】

図 1 の実施形態において示されているように、CO₂除去装置 10 は、非電導性（例えば、プラスチック）の円筒形カラムから好ましくは形成されたハウジング 18 を含み、フロースルーポートは、流入口 14a 及び排出口 14b を有するチューブ 14 を含む。このチューブは、通常、図示されてはいないクロマトグラフカラムの排出口との直接的又は間接的な流体連通状態において、液体密の結合具を通じて、ハウジング 18 の内部に且つこれから外部に、突出している。間接的連通の一例には、サブレッサがクロマトグラフカラムとチューブの流入口 14a との間に配設される場合が相当しよう。チューブの排出口 14b は、ハウジングを通じて突出しており、且つ、例えば、導電率検出器の導電率セルなどのフロースルーチューブ 16 の流入口との連通状態においてチューブ 14 に接続されている。10

【0020】

上述のように、本発明の電解 CO₂除去装置 10 は、米国特許出願公開第 2006/0057733 号明細書の図 5 のものに類似した全体的構造を有する。本明細書の図 1 に示されているように、装置 10 は、ハウジング 18 内に配設されたチューブの外部に塩基チャンバ 20 を含む。

【0021】

塩基チャンバ 20 は、塩基性媒体 24 を含み、具体的には、例えば、少なくとも 9 の、好ましくは、少なくとも 12 の、pH を有する、例えば、ナトリウム水酸化物又はカリウム水酸化物などのカチオン水酸化物の水性溶液を含む。又、塩基性媒体は、溶液及び充填剤の混合物の形態を有する米国特許出願公開第 2006/0057733 号明細書に記述されているものなどの材料から形成されたアニオン交換充填剤を含んでもよい。カチオン水酸化物溶液は、チューブ 14 の外部を浸している。ハウジング 10 は、溶液及びアニオン交換材料によってチャンバ 20 を充填するための充填ポート 22a 及び 22b を含んでもよい。一実施形態においては、充填材料は、アニオン交換粒子の、通常は、アニオン交換樹脂の、充填層（packed bed）を有する。或いは、この代わりに、充填材料は、モノリシックなフロースルーライオノン交換充填剤であってもよい。好ましくは、アニオン交換充填剤及び塩基溶液は、塩基チャンバ 20 を実質的に充填することにより、チューブ 14 の外部が水酸化物溶液によって浸されていることを保証している。この溶液は、動作の際には、静止状態にあり、即ち、流動してはいない。2030

【0022】

図示されてはいないあまり好ましくない代替実施形態においては、動作の際に、カチオン水酸化物などのカチオン材料の溶液は、ポート 22a と 22b との間ににおいて流れることができる。塩基性媒体は、チューブの外部に存在しており、液体試料ストリームは、液体試料ストリームフローチャネルを通じて、即ち、塩基チャンバから見て CO₂透過性障壁の反対側におけるチューブの内部を、流れること。

【0023】

図示されているように、第一アニオン交換膜 26 が塩基チャンバ 20 の一面に配設されており、且つ、離隔した第二アニオン交換膜 28 が、膜 26 から見て塩基チャンバ 20 の反対側に配設されている。従って、塩基チャンバ 20 は、その端部（即ち、側部）においては、膜 26 及び 28 により、且つ、その周辺部においては、通常は円筒形の形状を有するハウジング 18 により、固定されている。本明細書において使用されている「イオン交換膜、カチオン交換膜、又はアニオン交換膜」という用語は、イオン交換サイトに対する水及び反対電荷のイオンの通過を実質的に遮断しつつ、正又は負の 1 種類の電荷のイオンを選択的に通過させるイオン交換サイトを含む障壁を規定するべく、広範に使用される。従って、アニオン交換膜 26 及び 28 は、チューブ 14 の壁を通じて塩基性媒体 24 までアニオンを通過させるがカチオンは通過させない交換可能なアニオンを含む（これは、反対極性を有する、即ち、アニオン分析用である米国特許出願公開第 2006/0057733 号明細書の図 5 とは対照的であり、この公開文献の膜は、アニオンではなく、交換可4050

能なカチオンを含んでおり、且つ、塩基性媒体も、塩基性のものである）。これは、アニオン交換充填剤及び塩基溶液を電気化学的に再生して実質的に水酸化物の形態（再生された形態）においてアニオン交換充填剤及び塩基溶液を維持すると共にスルーチューブ 14 から塩基チャンバ 20 内に拡散した試料ストリーム 12 中の二酸化炭素の除去のための手段を提供することができるよう、アニオンを通過させる機能を提供する本発明のアニオン交換膜の機能を強調するものである。

【 0 0 2 4 】

塩基性媒体 24 は、好ましくは、アニオン交換膜 26 と 28 との間の連続的な接触を提供することにより、完全な電気的経路を提供している。使用されている際には、アニオン交換充填剤は、いくつかの機能を提供する。第一に、これは、除去された炭酸塩を保持するためのリザーバとして機能する。又、この樹脂は、除去された炭酸塩が、アノードに向かって、アニオン交換膜を通じて、且つ、アノードチャンバ内に、電気泳動によって流れるための電気的なコンジットとしても機能する。又、アニオン交換樹脂は、カソードとして製造されると共に「実質的に」水酸化物の形態においてアニオン交換樹脂及び塩基溶液を維持するように機能する水酸化物用の電気的なコンジットをも提供する。図示されているように、塩基性媒体カチオン水酸化物は、CO₂除去の際には、静止状態であって、流れではない。

【 0 0 2 5 】

アニオン分析の場合には、第一電極 30 は、カソードの形態を有しており、且つ、塩基チャンバ 20 内の塩基性媒体 24 から見てアニオン交換膜 26 の他面に配設されている。図示されているように、電極 30 は、フロースルー電極チャンバ 32 内に配設されている。図示のシステムにおいてはアノードである第二電極 34 は、塩基性媒体 24 から見て膜 28 の他面に配設されている。図示されているように、電極 34 は、フロースルー電極チャンバ 36 内に配設されている。これらの電極及びそれぞれのチャンバは、米国特許第 6,027,643 号明細書の図 5 及び図 2 の装置を使用する米国特許出願公開 2006/0057733 号明細書の図 5 及び例との関連においてこの明細書に記述されているタイプであってもよい。検出器 16 からの溶離剤を電極チャンバを通じてリサイクルしているため、溶液をチャンバ 32 及び 36 を通じて流すための水性溶液の外部の又は独立型の供給源が不要であることに留意されたい。又、この結果、追加のポンプに対する必要性もなくなっている。

【 0 0 2 6 】

従って、米国特許出願公開第 2006/0057733 号明細書の図 5 のものから図 1 の装置の特徴を弁別しているものは、アニオン分析の場合には、この公開文献の膜は、この公開文献の段落 45 に示されているように、正に帯電したイオンを通過させるためのものであり、カチオン交換膜が、アニオン分析のためにチューブの外部のカチオン交換媒体との組合せにおいて使用されているという点にある。膜 70 は、図 5 のカチオン交換膜となるように明示的に開示されており、且つ、例 6 の段落 68 は、この装置の構造をカチオン交換膜を使用するものとして記述している。

【 0 0 2 7 】

図 1 の実施形態においては、コンジット 40 は、液体が、チャンバ 32 を通じて、コンジット 42 から流出し、チャンバ 36 を通じて、ライン 44 内において排棄口まで再循環することができるよう、検出器 16 の排出口と電極チャンバ 32 の流入口との間の流体連通を提供している。この結果、除去された CO₂ をシステムから炭酸塩又は重炭酸塩として運び去るための流動するリンストリームがチャンバ 32 及び 36 内に提供される。図示されてはいないあまり好適ではない代替実施形態においては、検出器 16 からの流れは、チャンバ 36 からチャンバ 32 に至るもの、即ち、逆方向におけるもの、であってよい。

【 0 0 2 8 】

図 1 の装置の動作の際には、通常は分離された検体イオン種を含む溶離剤である水性溶液 12 は、流入口 14a を通じて流入する。溶液 12 中の CO₂ は、チューブ壁 14 の内

10

20

30

40

50

部から外部に通過して塩基チャンバ20内の塩基性媒体24中に進入し、この塩基性媒体中において、炭酸塩の形態に変換される。アニオン検体用のカソードである電極30において電気分解の際に生成される水酸化物イオンは、アニオン交換膜26を通過して塩基性媒体24中に進入する。チューブ14の壁を通過したCO₂は、塩基性媒体24中において炭酸塩イオンに変換される。電界の影響下において、塩基性媒体24中の炭酸塩イオンは、アノード34に向かって引っ張られ、アニオン交換膜28を通過してアノードチャンバ36内に進入し、且つ、炭酸として除去される。

【0029】

DC電圧が電極30と34との間に印加された際に、カソード32において生成された水酸化物は、アノード34に向かって膜26を通過する。電界の影響下において、塩基溶液と、存在する場合には、アニオン交換充填剤（主には、水酸化物及び炭酸塩）と、の中 10 に存在しているアニオンは、アノード28に向かって移動し、膜28を通過し、且つ、次いで、アノードチャンバ34まで到達する。次いで、チャンバ34内のアニオンは、図示されているように、リサイクルによるチャンバ30に由來した液体流動ストリームによって除去される。電極チャンバ34に供給される液体は、通常、ライン40内における検出器セルの排棄口からの抑制された溶離剤である。

【0030】

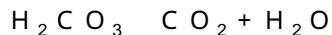
電極チャンバ32及び36内及び塩基性媒体24中における反応は、以下のとおりである。カソード内においては、次式に従って、水が電気分解（還元）される。



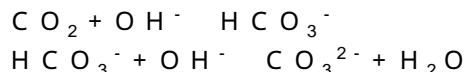
アノードチャンバ内においては、次式に従って、水が電気分解（酸化）される。



チューブ14内においては、次式に従って、炭酸が二酸化炭素と水に分離することができる。



次いで、二酸化炭素は、チューブ14の壁を通じて塩基性媒体24中に拡散することができる、塩基性媒体24中において、二酸化炭素は、次式に従って炭酸塩に変換される。



【0031】

図示されてはいない別の実施形態においては、図1の装置は、溶離剤への注入の前に液体試料からCO₂を除去するべく使用することができる。この例においては、ストリーム12は、水性液体試料であり、且つ、検出器16に対するニーズは存在していない。この実施形態においては、試料の流入口14aへの流入の前に、試料を酸性化させて炭酸塩イオンを炭酸に変換することが望ましいであろう。このような酸性化は、この液体試料をヒドロニウムイオンの形態を有するカチオン交換装置を通過させることにより、実行することができる。

【0032】

図1の実施形態は、CO₂除去装置のチューブ14に流入するクロマトグラフセパレータからの溶離剤溶液を示している。ここでは、CO₂除去装置と連通している唯一の流体は、セパレータの排出口から供給されている。

【0033】

次に、別の機能を実行する少なくとも1つの更なるセクション又は部分との組合せにおいてCO₂除去を実行する統合型の（組合せ型の）装置の1つのセクション又は部分をCO₂除去装置が有するいくつかの実施形態について説明することとする。本明細書において使用されている「CO₂除去装置」という用語は、このような装置それ自体を、或いは、このような組合せ型の又は統合型の装置のCO₂除去セクションを、意味している。「CO₂除去装置」及び「CO₂除去セクション」という用語は、このような装置それ自体及び/又は組合せ型の又は統合型の装置のセクションを表すべく、相互交換可能に使用する

10

20

30

40

50

こととする。

【0034】

図2は、このような組合せ型の又は統合型の装置の一実施形態を示しており、この装置は、図1から見て説明したタイプのCO₂除去装置である1つのセクションをサプレッサセクションとの組合せにおいて有する（「組合せ型」と「統合型」という用語は、相互交換可能に使用することとする）。図1のCO₂除去装置及び図2の統合型のCO₂除去装置/サプレッサのCO₂除去セクションにおいては、同一の部分を同一の参照符号によって表記することとする。図2の組合せ型の装置は、サプレッサセクションと、異なるフローパターンを使用して記述される中央フローチャネルと、を更に含む。図2の実施形態においては、クロマトグラフィックセパレータからの流れは、まず、装置のサプレッサセクション内に送られている。従って、まずは、サプレッサセクションについて説明することとする。
10

【0035】

図2を具体的に参照すれば、例えば、クロマトグラフセパレータ内において予め分離されたものなどの検体イオン種を含む水性溶液50、具体的には、溶離剤は、適切には充填剤であるカチオン交換媒体54を有するサプレッサセクション52の流入口52aに流入している。又、サプレッサセクション52は、それぞれ、イオン交換媒体54の反対側に位置する離隔した第一及び第二カチオン交換膜56及び58をも含む。電極34が、サプレッサセクション52内のカチオン交換媒体54から見て膜58の他面に位置している。又、電極34も、CO₂除去セクション20内の塩基性媒体24から見てアニオン交換膜28の他面に位置している。ここで、参照符号10は、図1の独立した自給式のCO₂除去装置と図2のCO₂除去セクションの両方を意味している。媒体54は、従来技術のサプレッサにおいて使用されている既知のフロースルーアイオン交換媒体のいずれかであってもよい。従って、カチオン交換媒体54は、カチオン交換樹脂の充填層又はフロースルーカチオン交換モノリスを有することができる。
20

【0036】

中央フローチャネル60が、アニオン交換膜28とカチオン交換膜56との間の空間によつて画定されている。中央フローチャネル60は、イオン交換媒体61を更に有しており、且つ、流入口60a及び排出口60bを有する。イオン交換媒体61の機能は、カチオン交換膜56とアニオン交換膜28との間に連続的な電気的接続を維持するという点にあり、且つ、溶離剤の対イオン及び炭酸塩の除去のための中央フローチャネル60を通じた流路を実現している。イオン交換媒体61は、フロースルーアイオン交換材料から損なわれ（compromised）、且つ、アニオン交換であつてもよく、カチオン交換であつてもよく、若しくは混合物若しくはアニオン及びカチオン交換であつてもよい。サプレッサのカチオン交換媒体54と同様に、イオン交換媒体61も、イオン交換樹脂の充填層又はフロースルーモノリスなどの形態を有することができる。印加された電界が、溶離剤カチオン（Na⁺又はK⁺）、水酸化物、及び炭酸塩の中央フローチャネル内への移動を結果的にもたらすことになるため、列挙された上述のイオン交換材料の任意のものが好適である。
30

【0037】

図2の実施形態においては、水性液体ストリーム50は、流入口52aを通じてサプレッサセクション52に進入し、且つ、排出口52bを通じて排出される。図示のように、排出口52bは、コンジット62により、チューブ14の流入口14aに接続されている。チューブの排出口14bは、図1と同様に、検出器16に接続され、且つ、そこから、図1と同様に、コンジット40により、電極チャンバ32の流入口に接続されている。但し、図1とは対照的に、図2の装置は、検出器16からの溶離剤の一部分をコンジット40を通じて送ると共に検出器の溶離剤の別の部分をコンジット66を通じて中央フローチャネル60の流入口60aに送る混合ティー又はスプリッタ弁64を含む。従って、図示されているように、チューブ14aの内部における試料ストリームフローチャネルの排出口は、検出器16の流入口との流体連通状態にあり、且つ、検出器の排出口は、チャンバ
40

50

3 2 内の電極 3 0 との流体連通状態にある。又、図 2 においては、電極 3 0 は、動作の際にカソードであり、且つ、コンジット 4 2 を通じて電極 3 4 (動作の際にアノード)との流体連通状態にある。

【 0 0 3 8 】

図 2 の実施形態においては、抑制は、装置に統合されているサプレッサセクション 5 2 によって実行される。従って、水性液体ストリーム 5 0 は、外部抑制を伴うことなしに、図示されてはいないクロマトグラフセパレータの排出口に対して直接的に接続してもよく、且つ、クロマトグラフィックセパレータ内において予め分離された検体イオン種を含む溶離剤を有することができよう。周知のように、このような溶離剤は、カチオン (ナトリウム又はカリウム) 炭酸塩 / 重炭酸塩溶離剤、ナトリウム又はカリウム水酸化物などのカチオン水酸化物、又はこれらの混合物を含むことができよう。図 2 の装置の動作の際には、クロマトグラフセパレータからの溶離剤は、サプレッサセクション 5 2 の流入口 5 2 a を通じて流入する。サプレッサセクション 5 2 においては、例えば、ナトリウム又はカリウムなどの検体に対する溶離剤の対イオンがカチオン交換媒体上に保持される。カソード 3 0 とアノード 3 4 との間に印加された電界の影響下において、溶離剤カチオンは、カチオン交換膜 5 6 を通過して中央フローチャネル 6 0 まで進入する。アノード 3 4 において生成されたヒドロニウムイオンは、カチオン交換膜 5 8 を通過してカチオン交換媒体 5 4 中に進入することにより、イオン交換媒体 5 4 を実質的に再生する。カチオン交換膜 5 6 及び 5 8 は、交換可能なイオンが反対電荷を有しているという点を除いて、アニオン交換膜 2 6 及び 2 8 と同一の一般的なタイプである。10

【 0 0 3 9 】

サプレッサセクション 5 2 内において抑制された溶離剤は、排出口 5 2 a から排出され、コンジット 6 2 を通じて、二酸化炭素除去セクション 1 0 内のチューブ 1 4 の流入口 1 4 a まで流れる。塩基チャンバ 2 0 内のチューブ 1 4 の外部には、上述のタイプの塩基性媒体 2 4 が存在しており、この塩基性媒体 2 4 は、塩基性媒体 2 4 を通じてアノード 3 4 に向かって引っ張られるアニオン交換膜 2 6 を通過して流れるカソード 3 0 において生成された水酸化物により、連続的に再生される。「イオン交換充填剤」及び「イオン交換媒体」という用語は、本明細書においては、相互交換可能に使用されている。サプレッサセクション 5 4 内において発生する反応は、例えば、米国特許第 6,508,985 号明細書に開示されている充填層電解サプレッサ内におけるものと略同一である。20

【 0 0 4 0 】

図示の装置においては、リサイクルは、検出器 1 6 からの溶離剤又は排液を分割すると共に、これを中央フローチャネル 6 0 と電極チャンバ 3 2 内の電極 3 0 (図 2 の実施形態においてはカソード) の両方に送付することにより、実現されている。但し、あまり好ましくない実施形態においては、電極チャンバ間の流れを逆転させることもできよう。電極チャンバ 3 2 及び中央フローチャネル 6 0 からの流れは、流路を通じた圧力降下を調節することにより、バランスさせることができる。これは、小さなボアのチューブを使用することによって実現することができる。アノード及びカソードチャンバ用の水は、好ましくは、イオンがサプレッサセクション 5 2 及び CO₂ 除去セクション 1 0 内に引き込まれることを防止するべく、実質的にイオンを有してはいない。図 2 の装置においては、DC 電圧が電極間に印加された際に、アノード及びカソードの両方の内部において、水の電気分解が発生する。アノード 3 4 は、サプレッサセクション 5 2 内における抑制のためのヒドロニウムイオンの供給源である。30

【 0 0 4 1 】

図 2 の実施形態におけるイオンの流れは、サプレッサセクション 5 2 の流入口 5 2 a に供給されるクロマトグラフセパレータからの溶離剤 (例えば、炭酸を含むナトリウム (sodium carbonated) / カリウム重炭酸塩) を含むシステムについて示したものである。従って、カソード 3 0 において生成された OH⁻ イオンは、アニオン交換膜 2 6 を通じて塩基性媒体 2 4 に進入する。チューブ 1 4 の内部から塩基性媒体 2 4 中に進入した二酸化炭素は、カソード 3 0 アノード 3 4 間の電界の影響下においてアニオン交40

換膜 2 8 を通過して流れる炭酸塩イオンに変換される。アノード 3 4 において生成されたヒドロニウムイオンは、カチオン交換膜 5 8 を通じてサプレッサセクション 5 2 に進入し、その内部のカチオン交換媒体を再生する。サプレッサセクション 5 2 内の溶離剤からのナトリウムイオンは、カチオン交換膜 5 6 を通じて中央フローチャネル 6 0 に進入し、中央フローチャネル 6 0 内において、ナトリウムイオンは、ナトリウム炭酸塩 / カリウム重炭酸塩に変換され、且つ、ライン 7 2 内において排棄口まで到達する。

【 0 0 4 2 】

図 2 の装置の一般的な動作の際には、アニオンセパレータからの炭酸塩 / 重炭酸塩溶離剤は、抑制セクション 5 2 の流入口に送付され、抑制セクション 5 2 の内部において、ナトリウム又はカリウム炭酸塩 / 重炭酸塩溶液は、炭酸に変換される。検体イオンは、酸の形態に変換される。印加された DC 電界の影響下において、溶離剤カチオンは、セクション 5 2 内のカチオン交換媒体を通じてカソードに向かって移動する。溶離剤カチオンが中央フローチャネル 6 0 のカチオン膜 5 6 に到達した際に、溶離剤カチオンは、カチオン膜 5 6 を通じて、中央フローチャネル 6 0 に進入し、中央フローチャネル 6 0 内において、液体の流れによって溶離剤カチオンが除去される。アノード 3 4 において電気分解によって生成されたヒドロニウムは、カチオン交換膜 5 8 を通じて抑制セクション 5 2 に進入し、且つ、継続してカソード 3 2 に向かって移動する。電気分解によって生成されたヒドロニウムは、抑制セクション 5 2 のカチオン交換媒体 5 4 を再生済みの状態に維持する。

【 0 0 4 3 】

抑制セクションの排出口 5 2 b からの液体の流れは、チューブの流入口 1 4 a に送られる。抑制された溶離剤（炭酸）は、チューブ 1 4 の内部を通過し、これにより、チューブ壁を通じた、且つ、二酸化炭素がその内部において炭酸塩として存在している媒体 2 4 内への、二酸化炭素の拡散を結果的にもたらす。DC 電界が印加された状態において、炭酸塩は、アノード 3 4 に向かって電気泳動によって移動する。炭酸塩が膜 2 8 に到達した際に、炭酸塩は、膜 2 8 を通じて、中央フローチャネル 6 0 に進入し、中央フローチャネル 6 0 内において、液体の流れによって炭酸塩が除去される。カソード 3 0 において電気分解によって生成された水酸化物は、膜 2 6 を通じて媒体 2 4 に進入し、且つ、継続してアノード 3 4 に向かって移動する。従って、電気分解によって生成された水酸化物は、塩基性媒体 2 4 を継続的に再生済みの状態に維持する。チューブの排出口 1 4 b から流出した液体は、検出器 1 6 を通じて送られる。従って、液体ストリームは、流れの一部分を中央フローチャネル 6 0 に送って溶離剤カチオン及び炭酸塩を除去するために分割され、ストリームのその他の部分は、カソードチャンバ 3 2 と、アノードチャンバ 3 6 と、次いで、排棄口と、に送られる。ストリームの分割により、電気分解によるガスが中央フローチャネル 6 0 を通過することが防止される。

【 0 0 4 4 】

図 3 を参照すれば、1 つのセクション内に CO₂ 除去装置を、そして、別のセクション内にサプレッサ装置を、含む統合型の又は組合せ型の装置の別の実施形態が示されている。図 2 及び図 3 の実施形態については、同一の部分を同一の参照符号によって表記することとする。図 3 の実施形態においては、検出器 1 6 からのすべての流れは、コンジット 4 0 を通じて、電極（カソード）チャンバ 3 2 内の電極（カソード）3 0 に到達している。この実施形態においては、中央フローチャネル 6 0 の流入口 6 0 a に対する流れは、チャンバ 3 6 内のアノード 3 4 から、排出口 3 6 a を通じて、コンジット 7 0 内へ、そして、中央フローチャネル 6 0 の流入口 6 0 a に到達している。従って、この流れは、検出器 1 6 の排出口から、カソードチャンバ 3 2 を通じて、アニオンチャンバ 3 6 へ、そして、中央フローチャネル 6 0 を通じ、そこから、ライン 7 2 内において排棄口に到達している。この実施形態においては、装置 7 3 は、中央フローチャネル 6 0 を通じて戻す前に、電極チャンバ内の電気分解の際に生成される水素及び酸素ガスを除去するために設けられている。この装置の一実施形態は、水素及び酸素ガスを水に変換する米国特許第 7,585,679 号明細書に示されている触媒ガス除去装置を有する。ガスを除去するためのその他の既知の装置には、真空脱ガス装置などの脱ガス装置が含まれる。或いは、この代わりに

10

20

30

40

50

、背圧を中央フローチャネルの排出口に印加して電気分解によるガス（酸素及びヒドロ二ウム）を溶液中に維持することもできる。

【0045】

図4には、本発明による統合型の又は組合せ型のサプレッサ及びCO₂除去装置の別の実施形態が示されている。この装置は、ライン72内における中央フローチャネル60から排出された溶液を純化し、クロマトグラフセパレータに送られる溶離剤溶液のすべて又は一部分を形成するように、適合されている点を除いて、図3のものに類似している。このリサイクルは、米国特許第7,329,346号及び第7,585,679号明細書と米国特許出願公開第2009/0188798号明細書に記述されている溶離剤のリサイクル又は溶離剤の再生の原理及び流れを利用している。この装置は、検出器16と電極チャンバ32との間のライン40内におけるアニオントラップ74を含む。適切なアニオントラップは、アニオン交換樹脂を含み、且つ、TAC-2(Trace Anion Concentrator-2)という名称の下において、Dionex Corporation社によって販売されている。又、図4の装置は、CTC-1(Cation Trap Column-1)という名称の下において、Dionex Corporation社によって販売されているものなどのカチオン交換樹脂の充填層などの従来タイプのカチオントラップ76をもライン72内に含む。カチオントラップ76から排出される溶液は、クロマトグラフセパレータによる分離の対象である試料用の溶離剤として使用される程度に十分に純化されたリサイクル済みの溶離剤ナトリウム又はカリウム炭酸塩／ナトリウム重炭酸塩及び／又はナトリウム又はカリウム水酸化物を含む。従って、コンジット72内の溶離剤は、クロマトグラフセパレータに対する溶離剤及び試料の流れのための溶離剤の供給源として使用するべく、リサイクルすることができる。
10

【0046】

図5を参照すれば、溶離剤のリサイクルための図4のものに類似したCO₂除去セクション及びサプレッサセクションを含む組合せ型の装置の別の実施形態が示されている。同一の部分は、同一の参考符号によって表記することとする。この場合には、別個の水供給源78が利用されている。検出器16からの排水は、(図4に示されているように、カソードチャンバ32に流入する代わりに)、アニオントラップ77を通じて、中央フローチャネル60に流入している。この溶液は、中央フローチャネル60から、排出口60bを通じて、コンジット76を通じ、カチオントラップ76まで流れ、且つ、溶離剤供給源としてリサイクルされる。ここで、外部の水供給源78からの水は、ポンプ86の影響下において、コンジット84を通じて、アニオンチャンバ36に流入し、且つ、コンジット88内をカソードチャンバ32まで、流れて戻る。この構成は、リサイクルされる電極リンス溶液のために別個の水供給源78を使用している。この結果、電気分解の際に生成される酸素及び水素ガスを除去するための装置の使用が除去されている。
20

【0047】

図6は、CO₂除去セクション、サプレッサセクション、及び中央フローチャネルを含む統合型の装置を示している。図6の装置は、図2～図5の装置に類似しているが、極性が逆転されている。同一の部分は、同一の参考符号によって表記することとする。この場合には、外部の配管と、統合型の装置の外部の装置と、が異なる。統合型の装置は、溶離剤生成のための水の純化の機能を更に実行する。具体的には、この装置は、コンジット92内を中央フローチャネル60の流入口60aまで、且つ、排出口60bを通じてコンジット94内において電解溶離剤生成器96(例えば、米国特許第7,153,476号明細書に記述されているタイプ)まで流れる水の供給源90(例えば、脱イオン水)を含む。分離の対象であるイオン種を含む液体試料は、試料注入器98内において、生成器96から排出された溶離剤に注入され、且つ、アニオンセパレータ100を通じて、そこから、コンジット102内において、サプレッサセクション52の流入口52aに流入している。溶離剤は、排出口52bにおいてサプレッサセクション52から排出され、且つ、ライン103内において、チューブの流入口14aまで流れる。チューブの排出口14bから排出された溶液は、検出器16を通じて流れ、且つ、コンジット40内において、電極
30

チャンバ32まで再循環される。この場合には、電極30は、アノードであり、且つ、電極24は、カソードである。従って、図6のシステムの極性は、図5のものと比べて、逆転されている。この装置は、電解溶離剤生成器に供給される水の純化、抑制、及び二酸化炭素の除去という3つの機能を実行する。この実施形態においては、中央フローチャネル媒体60は、電解溶離剤生成器96に供給される水を脱イオン及び精製している。溶離剤生成器96を通過した後に、注入された試料を有する精製された水は、セパレータカラム100まで流れる。炭酸塩を含む水供給源90内の汚染イオンは、アノード30とカソード34との間に印加された電界の影響下において、中央フローチャネル媒体60中において除去することができる。検出器16から流出する排出溶液は、電極チャンバ32及び36に送られる電極リーン溶液として使用されるように、リサイクルされている。

10

【0048】

図7を参照すれば、CO₂除去セクション及び電解水性ストリーム（例えば、水性溶離剤）純化器セクションを含む統合型の装置の1つのセクションとして、CO₂除去装置が使用されている。この装置においては、サプレッサは、統合型の装置の外部に位置している。図2のCO₂除去セクションにおける同一の符号により、同一の部分を表記することとする。

【0049】

図7を具体的に参照すれば、第三アニオン交換膜110は、塩基性媒体24から見て膜28の反対側において第二アニオン交換膜28から離隔している。水性ストリーム純化セクション112は、アニオン交換膜28と110との間の空間によって画定されている。純化セクション112は、膜28と110との間の空間内に配設された水性ストリーム純化イオン交換媒体114を更に有する。この場合には、電極チャンバ36内の電極34（カソード）は、水性純化アニオン交換媒体114から見てアニオン交換膜110の他面に配設されている。

20

【0050】

図7に示されているように、この装置は、3つの（アニオン）交換膜のみを収容している。更には、図2～図6の3チャンバ統合型装置とは対照的に、この装置においては、電極チャンバ32及び36の内部に対して2つのチャンバのみが存在している。更には、電極の極性が図1～図5のものとは逆転されている。従って、この装置においては、電極30は、アノードであり、電極34は、カソードである。図示されているように、純化の対象である水性ストリームは、例えば、統合型の装置の外部において生成されるカリウム又はナトリウム水酸化物などのカチオン水酸化物の形態の溶離剤を含む。この場合には、統合型の装置は、水供給源と純化器との間に電解溶離剤生成器を含むイオンクロマトグラフシステムの一部分として使用されるCO₂除去装置と組み合わせられた電解溶離剤純化装置である。溶離剤生成器、クロマトグラフセパレータ、及びサプレッサは、後述するように、統合型の装置の外部に位置している。

30

【0051】

再度図7を参照すれば、リザーバ116からの脱イオン水などの純化済みの水は、ライン118において、上述のタイプの電解溶離剤生成器120に送られている。溶離剤ストリームは、ライン121において、純化器セクション112の流入口に送られ、且つ、純化器セクション媒体114を通じて、ライン122を通じ、アニオンセパレータ124まで流れる。試料は、試料インジェクタ126において注入される。セパレータ124における試料イオン種の分離の後に、溶離剤は、ASRS (Anion Self-Regenerating Suppressor)という名称の下において、Dionex Corporation社によって販売されるタイプなどの外部電解サプレッサ128を通じて、上述のタイプのCO₂除去装置セクション20内のチューブ14の流入口14aに流入している。

40

【0052】

純化器イオン交換媒体114は、交換可能なアニオンを含み、適切には、アニオン交換樹脂のフロースルー層又はアニオン交換サイトを有するモノリスを含む。好適なアニオン

50

交換媒体は、Dowex 1×8（水酸化物の形態）などの高容量アニオン交換樹脂又はDionex Cation Atlassサプレッサにおいて使用されているものなどの高容量アニオン交換モノリスである。アニオン交換媒体は、炭酸塩を含む汚染アニオンを保持及び除去するように機能する。汚染アニオン及び炭酸塩は、水供給源116に又は溶離剤生成器に由来することが可能であり、且つ、クロマトグラフ分析に悪影響を及ぼす可能性がある。注入弁の前において溶離剤から汚染アニオンを除去することにより、改善されたクロマトグラフが結果的に得られる。溶液は、チューブ14から排出され、且つ、検出器16により、適切には、導電率検出器の導電率セルにより、検出される。検出器16からの排水は、リサイクルライン130内を流れて電極チャンバ32内において電極（アノード）30をリンスすることができる。又、チャンバ32を通過した後に、溶液は、ライン132上においてチャンバ36まで流れることにより、チャンバ36内のカソード34をリンスするために使用することもできる。或いは、この代わりに、あまり好ましくない実施形態においては、検出器16からの流れは、チャンバ32に流れる前にチャンバ36に流れるように、逆転させてもよい。
10

【0053】

図7の実施形態においては、サプレッサは、統合型のCO₂除去及び溶離剤純化器装置の外部に位置している。又、純化セクション112における溶離剤は、純化セクション112がアニオンセパレータ124の動作圧力を上回る圧力定格を有することができるように、生成器120内の電解溶離剤の高圧側において機能している。動作の際には、電極（カソード）34において生成された水酸化物イオンは、アニオン交換膜110を通じて純化器セクション112に流入する。溶離剤純化器セクション112は、電気分解によって生成された溶離剤からわずかなアニオン純度を除去する。アノード30において、水の電気分解により、ヒドロニウムイオンが生成される。ヒドロニウムは、純化器セクション112及びCO₂除去セクション20から移動している水酸化物又は微量のアニオンとペアを形成する。注入された試料からの又は塩基溶離剤によって吸収された周辺のCO₂からの溶離剤中に存在する実質的にすべての炭酸塩が純化器セクション20内において除去されることになる。
20

【0054】

図8に示されている別の実施形態においては、電解水純化セクションは、統合型の装置内において、CO₂除去セクションと組み合わせられている。図6、図7、及び図8のシステムについては、これらの図における同一の部分を同一の参照符号によって表記することとする。この場合には、リザーバ90からの脱イオン水は、ライン92内において、水純化イオン交換媒体142を含む水純化セクション140まで流れている。第三アニオン交換膜144が、CO₂除去セクション20から見てアニオン膜28の他面に配設されており、且つ、膜28から離隔している。中央フローチャンバ60である膜28と144との間の空間は、混合された又は複合的なイオン交換樹脂などのイオン交換媒体61によって充填されている。媒体61は、アニオン及びカチオン交換充填剤の両方を含んでおり、且つ、水の分割によって生成されるヒドロニウム及び水酸化物の供給源として機能する。生成された水酸化物は、アニオン交換膜28を通過し、且つ、塩基性媒体24を再生するよう機能する。媒体61中において生成されたヒドロニウムイオンは、アニオン交換膜144を通じて純化セクション140から除去された汚染アニオン用の対イオンとして機能する。
30
40

【0055】

水純化セクション140は、一面においては、アニオン交換膜144により、且つ、他面においては、離隔したカチオン交換膜146により、画定されている。電極チャンバ36内の電極（カソード）34は、水純化セクション140から見てカチオン交換膜146の反対側に配設されている。

【0056】

セクション140内において純化された水は、水酸化物溶離剤を生成する溶離剤生成器120まで流れる。試料は、溶離剤生成器120の下流の試料注入器126において注入
50

される。生成された溶離剤は、アニオンセパレータ 124 に、次いで、図 7 から見て説明したタイプの外部サプレッサ 128 に、流入する。サプレッサ 128 を通じて流れた後に、溶液は、CO₂除去セクション 20 内のチューブ 14 に、且つ、そこから、検出器 16 まで、流れる。

【0057】

検出器 16 を通じて流れた後に、排出溶液は、一部分がチャンバ 32 内の電極 30 を通過するリンス溶液として流れ、且つ、そこから、電極 34 及びチャンバ 36 用のリンス剤としてライン 132 内を流れるように、ティー 64 によって分割することができる。図 7 との関係におけると同様に、あまり好ましくない実施形態においては、電極チャンバを通じた流れの方向を逆転させることもできる。

10

【0058】

この場合には、水純化セクション 140 は、供給源 90 からの水を更に純化している。純化器媒体 142 は、アニオン交換樹脂のみを含むこともできるが、好ましくは、汚染力チオノンを収容するべく、カチオノン交換樹脂をも含む。イオン交換媒体 142 は、電気分解による溶離剤の生成のために使用される供給水からわずかなイオン汚染物質を除去するよう機能する。一実施形態においては、イオン交換媒体 142 は、少なくとも部分的にアニオノン性を有する。イオン交換媒体 142 は、セクション 140 の流入口において、膜 144 に隣接した状態で、且つ、セクション 140 の排出口に向かって配設された混合された又は複合的なイオン交換材料 142b の層にも隣接した状態で、アニオノン交換媒体 142a の層を収容していてもよい。混合された樹脂は、通常、アニオノン及びカチオノン交換材料の混合物であり、この場合に、混合物のカチオノンに対するアニオノンの容量の比は、約 1 : 1 である。複合的なイオン交換媒体は、アニオノン及びカチオノン交換材料の混合物であり、この場合に、容量比は、1 超又は 1 未満である。複合的な混合物の一般的な比は、1.2 超又は 0.8 未満である（カチオノンに対するアニオノンの容量比）。純化セクション 140 の流入口におけるアニオノン交換媒体 142a の層は、アニオノン種の除去を改善する。カチオノン種は、純化チャンバ 140 の排出口に向かう第二媒体層 142b 内において除去される。排出口近傍の混合された又は複合的なイオン交換材料の層 142b は、カチオノン種の除去を改善し、且つ、アニオノン交換及び混合された / 複合的な層を再生するためのヒドロニウム及び水酸化物を（水の分割によって）生成する。別の実施形態においては、媒体 142 は、アニオノン交換材料、混合されたアニオノン及びカチオノン交換材料、又は複合的なアニオノン及びカチオノン交換材料であってもよい。

20

【0059】

上述のシステムの利点には、CO₂除去装置及びサプレッサからなる单一の装置に、又はCO₂除去装置及び溶離剤又は水純化器からなる单一の装置に、或いは、これらの組合せに、組み合わせられることが含まれている。この装置は、炭酸塩及び水酸化物溶離剤と共に使用することができる。

30

【実施例】

【0060】

本発明を更に示すために、以下の非限定的な例を提供する。

【0061】

例 1. 図 1 の装置を使用した抑制された炭酸塩溶離剤からの CO₂ の除去

40

機械加工された高密度ポリエチレンハードウェアを使用して電極、膜、及び樹脂を保持することにより、図 1 に示されている電解二酸化炭素除去装置を構築した。機械加工された本体は、0.95 cm の直径と、3.8 cm の長さと、を有する内部ボアを有していた。この空洞が、塩基チャンバ（又は、脱炭素チャンバ）を画定していた。本体に、それぞれの端部において外部ねじを切り、これにより、内部ねじが切られた端部キャップによって本体を終端させることができるようにした。本体のそれぞれの端部は、ボアに対して垂直のメス 1/4 - 28 結合具を有しており、この結合具により、脱炭素チャンバを本体の外部に接続した。円筒形のチューブスリーブを XN - 5340 押出ポリプロピレンの網状織物（Minneapolis, MN に所在する Industrial Netting

50

, Inc. 社) から構築した。このチューブスリーブは、直径が約 0.6 cm であり、且つ、長さが 3.2 cm であった。150 cm の長さの 300 μm の内径 × 420 μm の外径のシリコーン被覆されたポリプロピレンチューブ (CRD チューブ、Sunnyvale, CA に所在する Dionex Corp. 社) をチューブスリーブの周りに巻き付け、且つ、チューブの端部が本体の外部に位置するように、孔を通じて、チューブの端部を 1/4 - 28 結合具に挿入した。次いで、CRD チューブの端部を 5 cm の 0.020' × 0.062' の Tefzel チューブに挿入して CRD チューブにスリーブを付与し、これにより、チューブを標準的なクロマトグラフの結合具に接続できるようにした。ねじが切られたボルト及びフェルールを Tefzel チューブのそれぞれの端部に装着し、これにより、CRD チューブを Tefzel スリーブ及び機械加工された本体の内部に封止した。
10

【0062】

それぞれの端部キャップ内にプラチナ電極を配置した。アニオン交換膜 (Santa Clamente, CA に所在する SnowPure Inc. 社の製品である Electropure Excellence I-200 アニオン膜 - 水酸化物の形態) をアノード及びカソードチャンバを形成する電極との直接的な接触状態において配置した。次いで、アノードチャンバ端部キャップ組立体を本体にねじ込んだ。脱炭素チャンバを水酸化物の形態を有するアニオン交換樹脂 (Midland, MI に所在する Dow Chemical Company 社の製品である DOWEX (商標) 1×4-200 メッシュ) によって充填した。次いで、ナトリウム水酸化物 (0.25 M) を液滴の形態で追加し、脱炭素チャンバを充填した。最後に、カソードチャンバ端部キャップ組立体を本体の反対側の端部においてねじ込み、脱炭素チャンバを封止した。
20

【0063】

GP50 ポンプ、2つの CD25 導電率検出器、及び LC30 クロマトグラフオーブンから構成された Dionex DX500 Ion Chromatography システム (Sunnyvale, CA に所在する Dionex Corp. 社の製品) を使用することにより、図 1 の装置を試験した。注入弁に 20 μL のループを装着し、且つ、アニオン標準 (表 I) を注入した。4.5 mM のナトリウム炭酸塩及び 1.4 mM のナトリウム重炭酸塩の溶離剤を、1.2 mL / 分の流量で、分析アニオン交換カラム (Sunnyvale, CA に所在する Dionex Corp. 社の製品である AG22/AS2) に対して、且つ、次いで、Dionex ASRS-300 電解サプレッサに対して、ポンピングした。第一導電率セルを ASRS の溶離剤の排出口に配置した。第一導電率セルから、抑制された溶離剤を上述の電解 CO₂ 酸除去装置の流入口 (アノード端部) に接続した。装置の排出口からの溶離剤の流れを第二導電率セルに送った。第二導電率セルの排出口は、装置のカソードチャンバに、次いで、アノードチャンバに、そして、最終的には、ASRS 再生剤と、廃棄物と、に流れている。Agilent E3611A DC 電源 (Santa Clara, CA に所在する Agilent Corp.) を使用し、50 mA の一定の電流 (約 30 V) において図 1 の装置に電力供給した。図 9 は、上述のシステムによって得られた 7 アニオン標準のクロマトグラムである。サプレッサからのバックグラウンド導電率は、17.9 μS / cm であった。装置を通過した後に、バックグラウンド導電率は、1.22 μS / cm に減少した。これは、バックグラウンド導電性の 93.2 % の低減を示している。
30
40

【0064】

図 1 のシステムを使用し、流量を 0.60 mL / 分に減少させることにより、図 10 のクロマトグラムを生成した。相対的に小さな流量においては、サプレッサからのバックグラウンド導電率は、17.0 から 0.72 μS / cm に減少し、これにより、バックグラウンド導電率における 95.8 % の低減を示した。小さな流量は、脱炭素チューブ内における滞留時間を増大させ、大きな流量と比べた場合に、改善された二酸化炭素の除去を結果的にもたらす。

【0065】

10

20

30

40

50

【表1】

表 I

番号	検体	濃度 (m g / L)
1	F ⁻	2
2	Cl ⁻	10
3	NO ₂ ⁻	10
4	Br ⁻	10
5	NO ₃ ⁻	10
6	PO ₄ ³⁻	20
7	SO ₄ ²⁻	10

10

20

【0066】

例2. 図1の装置を使用したCO₂の除去

この例においては、脱イオン水を（セパレータカラム又はサプレッサを伴うことなし）第一導電率セルに対して直接的にポンピングした。第一導電率セルによって脱イオンされたものの計測導電率は、0.82 μS/cmであった。次いで、第一導電率セルから、水を図1の装置の流入口に対して送った。第二セルにおける計測導電性は、0.23 μS/cmであり、これは、脱イオン水から二酸化炭素を除去する図1装置の能力を実証している。

【0067】

30

例3. 図2の統合型の電解サプレッサ及び二酸化炭素除去装置を使用したCO₂の除去及び抑制

機械加工された高密度ポリエチレンハードウェアを使用することにより、図2に示されている統合型の電解アニオンサプレッサ及び二酸化炭素除去装置を構築した。この装置は、2つの本体と、本体を接続するためのカプラと、2つの端部キャップと、から構成されていた。カプラは、0.95 cmの直径のスルーホールを有し、且つ、スルーホールの深さは、0.95 cmであった。又、カプラは、カプラを通じた液体の流れを許容する2つの1/4 - 28 メス結合具をも有していた。1つの本体は、アノードチャンバを形成するために使用される端部キャップがカプラによって置換されている点を除いて、例1において説明した脱炭素チャンバとして構築した。カプラは、脱炭素チャンバ側にアニオン交換膜を収容していた。カプラをヒドロニウムの形態を有するカチオン交換樹脂（Midland, MIに所在するDow Chemical Companyの製品であるDOWEX（商標）50×4-200メッシュ）によって充填した。カプラのサプレッサチャンバ側には、カチオン交換膜交換膜（San Clemente, CAに所在するSnow Pure Inc.社の製品であるElectropure Excellence I-100カチオン交換膜）を配置した。次いで、第二本体（サプレッサセクション）をカプラに装着し、且つ、この本体をカチオン交換樹脂（Midland, MIに所在するDow Chemical Companyの製品であるDOWEX（商標）50×4-200メッシュ）によって充填した。カチオン交換膜を抑制チャンバ本体のアノードチャンバ側に配置した。プラチナ電極（アノード）をアノード端部キャップ内に配置し、且つ、端

40

50

部キャップを抑制チャンバ本体に装着した。

【0068】

G P 50 ポンプ、2つの C D 25 導電率検出器、及び L C 30 クロマトグラフオーブンから構成された D i o n e x D X 500 I on Chromatography システム (Sunnyvale, CA に所在する Dionex Corp. 社の製品) を使用することにより、図2の装置を試験した。4.5 mM のナトリウム炭酸塩及び 1.4 mM のナトリウム重炭酸塩の溶離剤を 1.2 mL / 分の流量において分析アニオン交換カラム (Sunnyvale, CA に所在する Dionex Corp. 社の製品である AG 22 / AS 22) に対してポンピングした。分析カラムから、流れをサプレッサセクションの流入口に対して送った。第一導電率セルを図2の装置のサプレッサセクションの溶離剤排出口に配置した。次いで、第一導電率セルから、抑制された溶離剤を CO₂ 除去セクションチャンバの流入口に対して、且つ、次いで、第二導電率セルに対して、送った。第二導電率セルから、流れを (ティーによって) 分割し、且つ、カソードチャンバ及び中央フローチャンバ (カブラ) に送っている。カソードチャンバからの流れは、アノードチャンバを通過し、且つ、次いで、排棄口に到達している。Agilent E 3611A DC 電源 (Santa Clara, CA に所在する Agilent Corp. 社) を使用し、40 mA の一定電流 (約 50 V) において、図2の装置に電力供給した。図11は、上述のシステムによって得られた 7 アニオン標準のクロマトグラムである。抑制チャンバからのバックグラウンド導電率は、19.0 μS / cm であり、且つ、脱炭素チャンバを通過した後に、バックグラウンド導電率は、1.54 μS / cm に減少しており、これにより、バックグラウンド導電率における 91.9 % の低減を示している。

【図1】

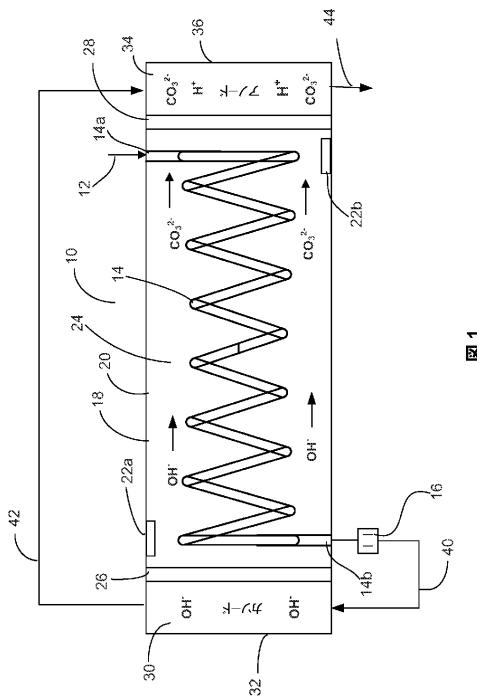


図1

【図2】

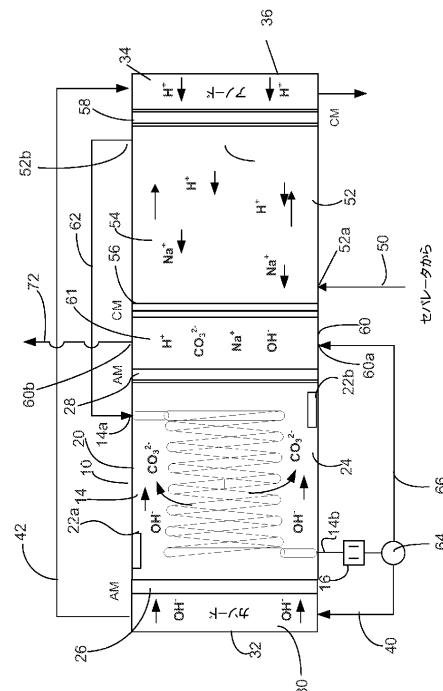


図2

【図3】

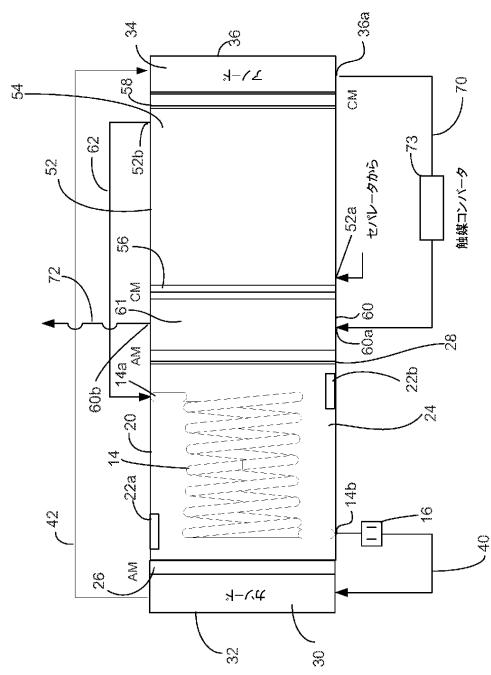


図3

【図4】

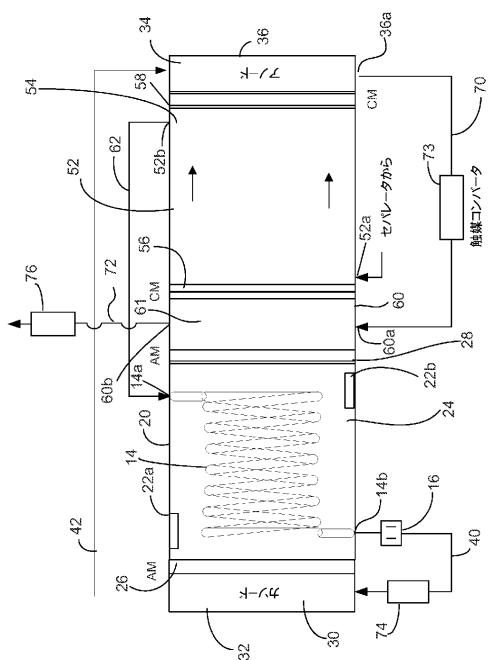


図4

【図5】

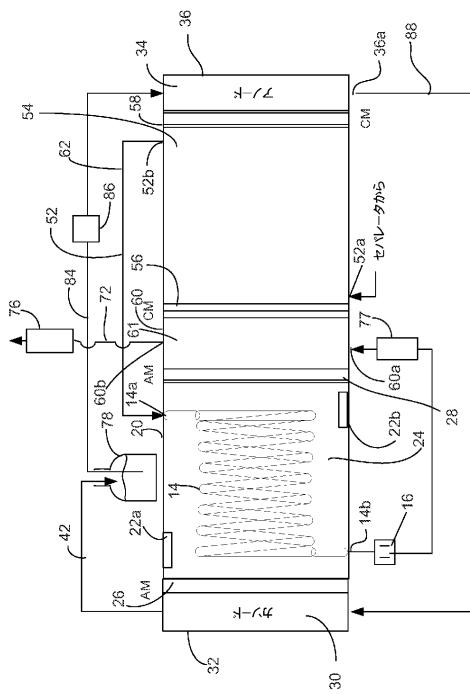


図5

【図6】

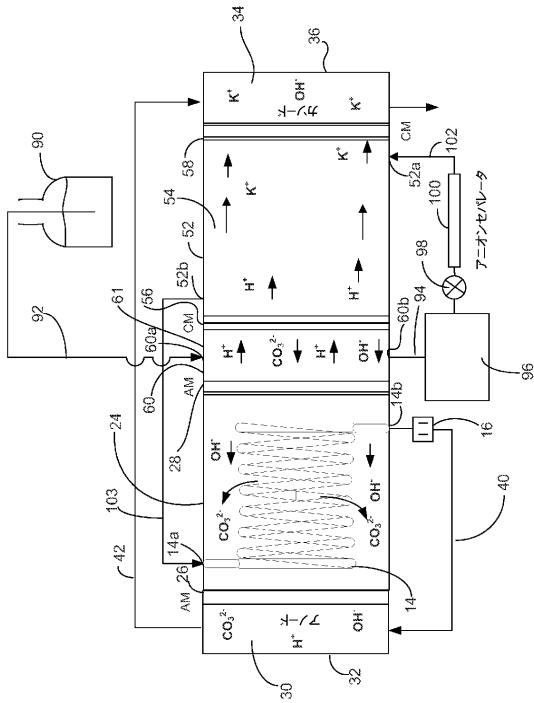
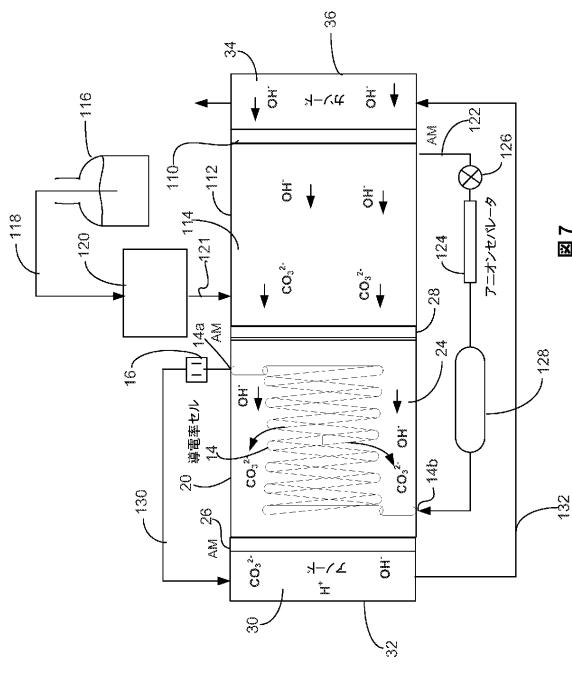
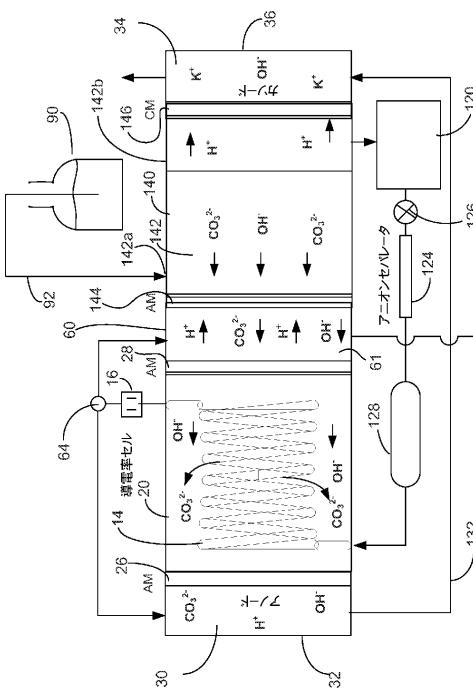


図6

【図7】



【図8】



【図9】

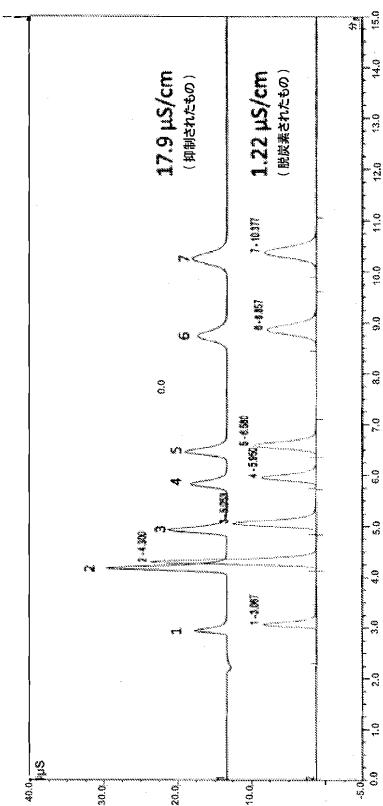


図9

【図10】

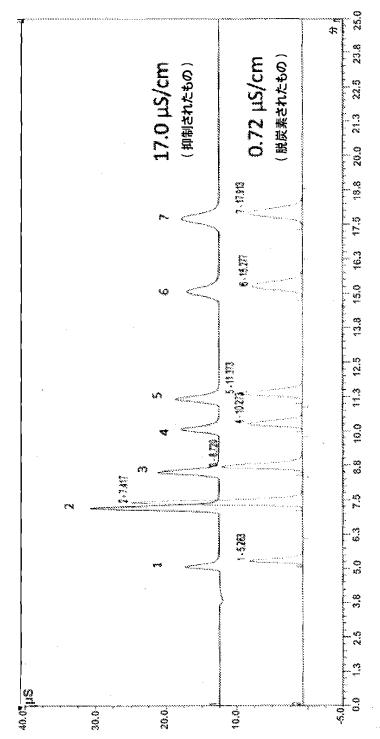


図10

【図 11】

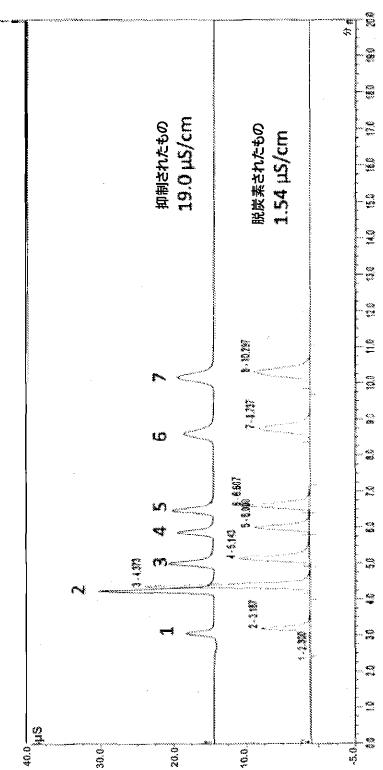


図 11

フロントページの続き

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100123766

弁理士 松田 七重

(72)発明者 リヴィエロ ジヨン エム

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95032 ロス ガトス カミノ デル セロ 1568
1

審査官 関根 崇

(56)参考文献 特表2005-515055(JP,A)

特表2008-510998(JP,A)

特表2008-513790(JP,A)

特表2011-511290(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 61/44-48

C02F 1/46-48

G01N 30/02