

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 15/08 (2006.01)

B01D 61/24 (2006.01)

G01N 30/96 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380110222.9

[43] 公开日 2006年4月26日

[11] 公开号 CN 1764493A

[22] 申请日 2003.12.9

[21] 申请号 200380110222.9

[30] 优先权

[32] 2003.1.30 [33] US [31] 10/356,345

[86] 国际申请 PCT/US2003/039219 2003.12.9

[87] 国际公布 WO2004/070377 英 2004.8.19

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.28

[71] 申请人 迪奥尼克斯公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 坎南·斯里尼瓦桑

克里斯托弗·A·波尔

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

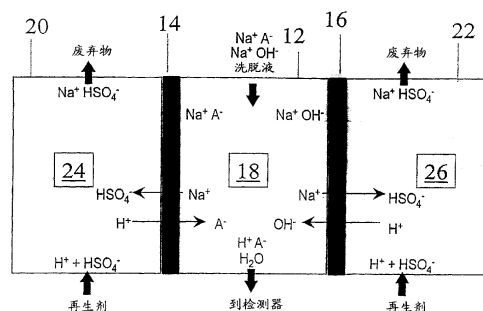
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

容量提高了的化学抑制器及使用方法

[57] 摘要

一种用于预处理或抑制的非电解方法和装置，以处理包含分析物离子和具有相反电荷的基质离子的含水样品流。该装置包括仅能通过具有与分析物离子相反电荷的离子的离子交换膜，样品流流道，与样品流流道一侧相邻并被第一离子交换膜分隔开的第一水流离子接收流道，及布置在样品流流道中的稳态流流经的离子交换填料。所述离子接收流道对基质离子的离子交换容量小于基质离子的离子交换容量的约 25%。



1. 一种用于处理含水样品流的非电解装置，该含水样品流包含分析物离子和具有相反电荷的基质离子，所述装置包括仅能通过电荷与分析物离子相反的离子的第一离子交换膜，样品流流道，与所述样品流流道一侧相邻并被第一离子交换膜分隔开的第一水流离子接收流道，布置在样品流流道中的稳态流流经的第一离子交换材料填料，且其电荷与所述第一离子交换膜相同并对所述基质离子具有第一离子交换容量，所述第一离子接收通道对所述基质离子的离子交换容量，小于对所述基质离子的第一离子交换容量的约25%，所述装置不包括为在样品流流道与第一离子接收流道之间施加电场而布置的电极。

2. 根据权利要求 1 的装置，还包括电荷与所述第一离子交换膜相同的第二离子交换膜，及邻近所述样品流流道另一侧布置的并被所述第二离子交换膜从中隔开的第二水流离子接收流道。

3. 根据权利要求 1 的装置，其中所述第一离子接收流道对基质离子基本上没有离子交换容量。

4. 根据权利要求 1 的装置，其在所述第一离子接收流道中还包括中性的流经性填料。

5. 根据权利要求 2 的装置，还包括第二流经性离子交换填料，其电荷与布置在第一离子接收流道中的第一离子交换填料电荷的相反。

6. 根据权利要求 2 的装置，其中所述第二水流离子接收流道对基质离子的离子交换容量，小于对所述基质离子的第一离子交换容量的约 25%。

7. 根据权利要求 1 的离子色谱设备中的装置，还包括与所述样品流流道的入口液接的色谱分离器，及与所述样品流流道的出口液接的用于所述分析物离子的检测器。

8. 根据权利要求 1 的装置，其与色谱设备结合用于处理样品流，所述装置还包括具有入口和出口的色谱分离器，其中该入口与样品流液接，及与色谱分离器液接的检测器。

9. 根据权利要求 1 的装置，其中所述第一填料包括筛网。

10. 一种用于处理含水样品流的非电解方法，该含水样品流包含具有一种电荷的分析物离子和具有与分析物离子相反电荷的基质离子，所述方法包

括使样品流流经样品流流道，同时使水流流经被第一离子交换膜隔开的离子接收流道，所述第一离子交换膜仅能通过电荷与分析物离子相反的离子并且能够阻挡本体液体流动，以降低来自样品流流道的洗脱液中的基质离子的浓度，所述样品流流道具有布置在样品流流道中的稳态流流经的第一离子交换材料填料，其电荷与所述第一离子交换膜相同并对所述基质离子具有第一离子交换容量，所述离子接收流道对所述基质离子的离子交换容量，小于对所述基质离子的第一离子交换容量的约 25%，且在样品流流道和第一离子接收流道之间没有施加电场。

11. 根据权利要求 10 的方法，其中所述第一离子接收流道对基质离子基本上没有离子交换容量。

12. 根据权利要求 10 的方法，其中在所述第一离子接收流道中布置有电荷与所述第一离子交换填料相反的第二流经性离子交换填料。

13. 根据权利要求 10 的方法，还包括，在使所述含水样品流流经样品流流道之前，使所述含水样品流流经色谱分离器以分离分析物离子，然后检测所分离的分析物离子。

14. 一种色谱设备，其包括用于处理含水样品流的装置，该含水样品流包含分析物离子和具有相反电荷的基质离子，所述色谱设备包括具有入口和出口的色谱分离器，该入口与所述样品流液接，所述处理装置布置在色谱分离器的上游或下游，并且包括仅能通过电荷与分析物离子相反的离子的第一离子交换膜，样品流流道，与所述样品流流道的一侧相邻并被所述第一离子交换膜从中隔开的第一水流离子接收流道，布置在所述样品流流道中的稳态流流经的第一离子交换材料填料，其电荷与所述第一离子交换膜相同并对所述基质离子具有第一离子交换容量，所述第一离子接收通道对所述基质离子的离子交换容量，小于对所述基质离子的第一离子交换容量的约 25%。

15. 根据权利要求 14 的色谱设备，其中所述处理装置还包括电荷与所述第一离子交换膜相同的第二离子交换膜，及邻近所述样品流流道的另一侧布置的并被所述第二离子交换膜从中隔开的第二水流离子接收流道。

16. 根据权利要求 14 的色谱设备，其中所述第一离子接收流道对所述基质离子基本上没有离子交换容量。

17. 根据权利要求 14 的色谱设备，其在所述第一离子接收流道中还包括中性的流经性填料。

18. 根据权利要求 15 的色谱设备, 还包括第二流经性离子交换填料, 其具有与布置在第一离子接收流道中的第一离子交换填料相反的电荷。
19. 根据权利要求 14 的色谱设备, 其中所述色谱分离器与样品流流道的入口液接。
- 5 20. 根据权利要求 14 的色谱设备, 还包括与色谱抑制器液接的检测器。
21. 根据权利要求 14 的色谱设备, 不包括为了在所述样品流流道与第一离子接收流道之间施加电场而使用的电极。
22. 一种色谱方法, 包括使含水样品流流经色谱分离器以分离分析物离子, 该含水样品流包含具有一种电荷的分析物离子和具有与分析物离子相反
- 10 电荷的基质离子, 使包含所分离的分析物离子的样品流流经样品流流道, 同时使水流流经被第一离子交换膜从中隔开的离子接收流道, 该第一离子交换膜仅能通过电荷与分析物离子相反的离子并能阻挡本体液体流动, 以降低来自所述样品流流道的洗脱液中的基质离子的浓度, 所述样品流流道具有布置于其中的稳态流流经的第一离子交换材料填料, 其电荷与所述第一离子交换
- 15 膜相同并对所述基质离子具有第一离子交换容量, 所述离子接收流道对所述基质离子的离子交换容量, 小于对所述基质离子的所述第一离子交换容量的约 25%。
23. 根据权利要求 22 的方法, 其中所述第一离子接收流道对所述基质离子基本上没有离子交换容量。
- 20 24. 根据权利要求 22 的方法, 其中在所述第一离子接收流道中布置有电荷与所述第一离子交换填料相反的第二流经性离子交换填料。
25. 根据权利要求 22 的方法, 还包括检测所分离的分析物离子, 其存在于从所述样品流流道中排出的样品流中。
26. 根据权利要求 22 的方法, 其中在所述样品流流道和第一离子接收
- 25 流道之间没有施加电场。

容量提高了的化学抑制器及使用方法

5 技术领域

本申请涉及一种化学抑制装置或者一种预处理装置,以及降低电荷与要分析的离子相反的基质离子的浓度的方法,特别是使用离子色谱抑制器的方法。

10 背景技术

离子色谱法是一种用于离子分析的公知技术,其一般包括利用含有电解质的洗脱液的色谱分离阶段,洗脱液抑制阶段,及随后的检测阶段,所述检测一般是通过电导检测器进行的。在色谱分离阶段,注入样品的离子是利用电解液作为洗脱液通过分离柱洗脱的。在抑制阶段,电解液的电导率而不是所分离的离子的电导率受到抑制,使得后者可以通过电导池测定。该技术详述于美国专利 3897213, 3920397, 3925019, 及 3926559 中。

在上述现有技术参考文献中描述到电解质的抑制或解吸(stripping)是通过离子交换树脂床进行的。在美国专利 4474664 中描述并公开了不同形式的抑制柱(suppressor column),其中使用纤维或薄片状的带电离子交换膜代替树脂床。样品和洗脱液在膜的一侧通过,同时流动的再生剂在膜的另一侧通过,该膜使再生剂与色谱分离的洗脱液相分隔。该膜传递电荷与膜的可交换离子相同的离子,从而将洗脱液的电解质转换成弱离子化的形式,随后进行离子的检测。

在美国专利 4751004 中公开了另一种膜抑制器装置。其中,用聚合物微珠填充中空的纤维抑制器,以减少谱带扩展(band spreading)。其中建议该填料可与其它形式的膜一起使用。而且,其中还建议利用离子交换填料微珠可以提高纤维抑制器的功效。其中对为什么这种颗粒会具有改进的功效的理论未作任何阐述。

在美国专利 4459357 中公开了另一种抑制系统。其中,色谱柱的洗脱液流经一开口流道,该开口流道由流道两侧的平面膜界定。在两个膜的相对侧是再生剂溶液通过的开口流道。由于具有纤维抑制器,所以平面膜传递电荷

与膜的可交换离子相同的离子。电场在洗脱液流道相对侧的电极之间通过，以增加离子交换的迁移率。该电渗析膜抑制器系统的问题之一是需要非常高的电压(50~500 伏直流电)。随着液流的去离子化，电阻增加，导致显著的产热。这种热量对于有效的检测是有害的，因为它大大地增加噪声并降低灵敏度。

在美国专利 4403039 中，公开了另一种形式的电渗析抑制器，其中的离子交换膜呈同心管的形式。电极之一位于最里面的管的中心。该形式的抑制器的问题之一是交换容量有限。虽然电场提高了离子迁移率，但是该装置仍然依赖于本体溶液中的离子到膜的扩散。

在美国专利 4999098 中，描述了另一种形式的抑制器。在该装置中，抑制器包括至少一个再生剂室和一个由离子交换膜片隔开的色谱洗脱液室。该膜片允许电荷与其可交换离子相同的离子跨膜通过。再生剂室和洗脱液室中使用离子交换筛网。洗脱液室中的流体指向检测器(如电导检测器)，以检测所解析的离子种类。所述离子交换筛网提供离子交换位置，并足以提供跨越洗脱液流道的位点至位点(site-to-site)的传递途径，使得抑制容量不再受限于本体溶液中的离子到膜的扩散。其中还公开了夹层抑制器，其包括与第一膜片相对的并界定了第二再生剂室的第二离子交换膜片。其中公开了间隔的电极沿着抑制器长度的方向与两个再生剂室相通。通过在电极之间施加电势，增加了装置的抑制容量。该专利公开了在再生剂流道中流动并由再生剂供应源提供的典型再生剂溶液(酸或碱)。在代表性的阴离子分析系统中，氢氧化钠是电解质展开剂，硫酸是再生剂。该专利还公开了在电渗析模式中利用水替代再生剂溶液的可能性。

在 Dionex 公司销售一年以上的一种前述类型的夹层抑制器中，为了进行阳离子分析，将容量与洗脱液通道相似的磺化和胺化离子交换筛网布置在再生剂通道中。磺化离子交换筛网目的是可以提高溶剂条件下的寿命。

美国专利 5045204 公开了一种电渗析装置，其利用离子交换膜在流经通道中分隔两种流动溶液，以产生高纯色谱洗脱液(例如 NaOH)。水在产物通道中电解，为跨膜扩散的钠提供氢氧根离子的来源。该专利公开了消除在产物通道中产生的氢气的方式。

美国专利 5248426 公开了美国专利 4999098 中所述的离子色谱系统中通用类型的抑制器，其中将来自检测器的洗脱液再循环到抑制器中与样品流流

道相邻的流道中。

美国专利 5597481 公开了前述类型的抑制器型的装置,用于样品的预处理,以减少或抑制洗脱液中电荷与分析物离子相反的基质离子,然后以其导电形式分析分析物。利用现有的抑制器装置,分析物的离子交换相互作用和疏水相互作用,特别是在洗脱液流道中,影响某些分析物如低聚核苷酸和低聚糖的回收。为了提高回收率,通常使用与溶剂结合在一起的高浓度洗脱液。同样,为了从色谱柱中洗脱某些高度带电的多官能团分析物,常常使用高浓度的洗脱液。然而,高浓度的洗脱液却不容易抑制。

美国专利 6077434 公开了电流效率得到提高的方法和装置。在一个实施方案中,包含具有一种电荷的分析物离子和具有相反电荷的基质离子的含水样品流流经样品流流道,同时使水流流经被第一离子交换膜隔开的离子接收流流道(ion receiving flow channel),并使电流在流道之间通过,以降低基质离子的浓度。样品流流道具有包含基质离子的上游样品流部分和相邻的基质离子受到抑制的下游部分。上游部分的电阻不大于下游部分约 0.9 倍。离子接收流流道包括稳态流流经的(stationary flow-through)离子交换材料的第一填料。可以将中间或低容量的填料布置在样品流流道中。在另一个实施方案中,使用与样品流流道相邻的第二离子交换膜界定离子源流道,另一水流流经该离子源流道。第一离子交换膜的净电荷不大于第二离子交换膜的净电荷的约 0.9 倍。在另一个实施方案中,下游部分的净电荷不大于上游部分的净电荷的约 0.9 倍。在又一个实施方案中,利用第一电极和第二电极使第一电流以第一安培数在上游样品流部分与相邻的上游离子接收流部分之间通过,并利用第三电极和第四电极使第二电流以较低的第二安培数在下游样品流部分与相邻的下游离子接收流部分之间通过。

需要提供其它途径,以提高抑制器和类似抑制器的预处理装置的容量,进而允许抑制高浓度的洗脱液。同样,在样品制备应用中,使抑制器具有改进的分析物回收率并且抑制高浓度的洗脱液或流动相也会是有用的。

发明内容

在本发明的一个实施方案中,提供一种用于处理含水样品流的非电解装置,该含水样品流包含分析物离子和具有相反电荷的基质离子。该装置包括仅能通过电荷与分析物离子相反的离子的第一离子交换膜,样品流流道,邻

近所述样品流流道一侧并被第一离子交换膜隔开的第一水流离子接收流道 (aqueous stream ion receiving flow channel), 及布置在样品流流道中的稳态流流经的离子交换材料的第一填料, 其带有电荷与第一离子交换膜相同的电荷并具有对于基质离子的第一离子交换容量。该第一离子接收通道对于基质离子的离子交换容量小于对于基质离子的第一离子交换容量的约 25%。本申请

5 不包括为了在样品流流道和第一离子接收流道之间施加电场而布置的电极。

在另一个实施方案中, 提供一种色谱设备, 其包括用于处理包含分析物离子和具有相反电荷的基质离子的含水样品流的处理装置, 该色谱设备包括具有入口和出口的色谱分离器, 所述入口与样品流液接。所述处理装置布置

10 在色谱分离器的上游或下游, 并且包括仅能通过电荷与分析物离子相反的离子的第一离子交换膜, 样品流流道, 与样品流流道一侧相邻并被第一离子交换膜隔开的第一水流离子接收流道。在样品流流道中布置有稳态流流经的离子交换材料的第一填料, 其带有与第一离子交换膜相同的电荷并且具有对于基质离子的第一离子交换容量。所述第一离子接收通道对于基质离子的离子

15 交换容量小于对于基质离子的第一离子交换容量的约 25%。

在又一个实施方案中, 提供一种用于处理含水样品流的非电解方法, 该含水样品流包含具有一种电荷的分析物离子和具有与分析物离子相反电荷的基质离子。该方法包括使样品流流经样品流流道, 同时使水流流经被第一离子交换膜隔开的离子接收流道, 该第一离子交换膜仅能通过电荷与分析物

20 离子相反的离子, 并且能够阻挡本体液体流动, 以降低来自样品流流道的洗脱液中的基质离子浓度, 样品流流道具有布置于其中的稳态流流经的离子交换材料的第一填料, 其带有与第一离子交换膜相同的电荷并具有对于基质离子的第一离子交换容量。所述离子接收通道对基质离子的离子交换容量小于所述对于基质离子的第一离子交换容量的约 25%。在样品流流道和第一离子

25 接收流道之间没有施加电场。

在又一个实施方案中, 提供一种色谱方法, 该方法包括使含水样品流流经色谱分离器以分离分析物离子, 所述含水样品流包含具有一种电荷的分析物离子和具有与分析物离子相反电荷的基质离子。包含分离出的分析物离子的样品流流经样品流流道, 同时使水流流经被第一离子交换膜隔开的离子接

30 收流道, 该第一离子交换膜仅能通过电荷与分析物离子相反的离子, 并且可以阻挡本体液体流动, 以降低来自样品流流道的洗脱液中的基质离子浓度,

样品流流道具有布置于其中的稳态流流经的离子交换材料的第一填料，其带有与第一离子交换膜相同的电荷并具有对于基质离子的第一离子交换容量。所述离子接收通道对基质离子的离子交换容量小于所述对于基质离子的第一离子交换容量的约 25%。

5

附图说明

图 1 为根据本发明的抑制器的示意图。

具体实施方式

10 本发明的系统用于测定大量的离子分析物，只要离子是单独的阴离子或单独的阳离子。适宜的样品包括地表水和其它液体如工业化学废弃物，体液，饮料例如果汁，果酒，及饮用水。

本发明涉及一种用于处理含水样品流的方法和装置，该含水样品流包含具有一种电荷的分析物离子和具有相反电荷的基质离子。在一个应用中，该
15 处理在离子色谱的抑制器中进行，且基质离子是洗脱液中带有与分析物离子相反电荷的电解质离子。在另一应用中，该方法和装置用于在分析之前预处理含水样品流，优选所述分析包括在色谱柱上进行分离。在这种情况下，基质离子通常为样品流中具有高离子强度的化合物(例如，工业氢氧化钠)，其可以通过大的样品基质离子干扰峰遮掩样品峰。这种基质离子可以严重地改
20 变色谱，因为样品基质离子的浓度如此之高，以至于它暂时超过洗脱液变成主要的洗脱离子。保证预处理的一般最低浓度是基质离子的摩尔离子浓度为色谱洗脱液的至少 10 倍时的浓度。本发明的这种抑制容量得到提高的系统适用于 Stillian 等人的美国专利 5597481 中所提出的装置，该专利引入本文作为参考。

25 本文所用术语“基质离子”是指用于色谱的洗脱液中的电解质，其在分离之后和检测之前受到抑制或者其浓度被降低到非干扰水平，或者是指样品流中的基质离子，其浓度在分离和/或检测之前被显著地降低。由于在任一情况下，基质离子在装置中都受到抑制，所以用术语“抑制器”总体上包括离子色谱的抑制器以及包含本发明的改进的预处理装置。

30 对于阴离子的分析，基质离子一般是碱(例如，氢氧化钠或其它烷基金属氢氧化物)。其它基质化合物包括碳酸钠，碳酸氢钠，氢氧化铵，或烷基

氢氧化铵。对于阳离子分析，基质离子一般是酸，如普通的无机酸或有机酸（例如，硫酸、磷酸或甲磺酸）。

术语“填料”是指布置在抑制器流道中的稳态流流经的固体材料。它可以是筛网或多孔单片基质，树脂颗粒床或其它形式。它可以带有较强的电荷，较弱的电荷，或者为电中性的，见下面所述。作为选择，术语填料也称为“桥接装置(bridging means)”。

在抑制过程中，分析物流中的基质离子引起的电导率和噪声降低了。本发明足以增加上述抑制器的容量。本文中描述该抑制器的各种实施方案。

离子色谱中抑制阶段的具体目的是降低分析物流背景的电导率和噪声，同时提高分析物的电导率(即增加信噪比)，并保持色谱的效率。因而，下面的参数与抑制器的性能有关：(1)动态的抑制容量，以每个装置的 $\mu\text{Eq/分钟}$ 的洗脱液测得；及(2)背景电导率，以每个装置的 $\mu\text{S/cm}$ 测得。

在一个实施方案中，根据本发明的容量增加了的抑制器可以用于采用化学或电化学抑制器的色谱系统中，该类型的抑制器参见 Pohl 等人的美国专利 4999098，该专利引入本文作为参考。在本发明中优选化学抑制器(即依赖化学再生剂溶液并且其中未施加电流因此不需要电极的抑制器)。在某些情况下，本发明可以应用于电化学抑制器。现将就色谱柱与检测器之间布置有化学抑制器的离子色谱系统描述本发明。

图 1 图示了实施本发明的化学抑制器。如'098 专利中的图 1 所示，该抑制器可用于包括一般为色谱柱形式的色谱分离器的系统，在该色谱分离器中装填有色谱分离介质。在上述实施方案之一中，该分离介质为离子交换树脂的形式。在另一个实施方案中，该分离介质为多孔的疏水色谱树脂，其基本没有永久性附着的离子交换位置。该其它系统用于如美国专利 4265634 所述的流动相离子色谱(MPIC)中。使形成离子交换位置的化合物(其包括疏水部分和离子交换位置)通过色谱柱并可逆地吸附在树脂上，从而形成离子交换位置。

与色谱柱串联排列的是抑制器，该抑制器的作用是抑制来自色谱柱的洗脱液中的电解质的电导率，而不抑制所分离的离子的电导率。在抑制过程中，所分离的离子的电导率通常得到提高。

进一步如'098 专利中的图 1 所示，来自抑制器的洗脱液被引向检测器，优选以流经电导池的形式引向检测器，以检测由此解析所有离子种类。适宜

的样品通过样品注入阀提供，并且先经过洗脱剂溶液中的装置，然后再经过样品注入阀，所述洗脱剂溶液是通过泵从洗脱液源或储器中吸取的。将离开柱子的色谱洗脱液溶液引向抑制器，其中电解质被转换成弱导电的形式。然后通过抑制器处理含有分离的离子物种的色谱洗脱液，并使其通过电导池。

- 5 在电导池中，所存在的离子物种产生与离子材料的量成比例的电信号。该信号通常由池 12 引向未示出的电导仪，因而允许检测所分离的离子物种的浓度。

参考本文中的图 1，其中示意性地图示了夹层膜抑制器形式的装置，包括两侧由离子交换膜界定的中央样品流流道，其外部为离子接收流道。化学
10 夹层抑制器的具体结构可以是'098 专利中的图 2 和图 3 所示类型的结构，但是优选不含电极。在一个实施方案中，该装置包括以样品流室的形式界定样品流流道的设备，该样品流流道部分由界定中央空腔的样品流密封圈限定。为了减小空腔中的死体积，优选流道的两末端形成为峰形或 V-形。在该空腔中可以布置稳态流流经的填料，优选样品流筛网形式的桥接装置。安装离子
15 交换膜片以沿着样品流筛网的相对侧展开，并与衬垫一起界定样品流流道的外周长。可以硬质的非导电材料(如聚甲基丙烯酸甲酯或聚醚-醚酮(PEEK))的形式提供外部支撑块体，其作用是装置的剩余膜提供结构支撑。

离子交换膜片可以是'098 专利中所公开类型的膜片。具体地，该膜片可以是具有聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯-乙酸乙烯酯基基质的阳离子交换膜或阴
20 离子交换膜。其它适宜的基质包括聚氯乙烯或多氟烃-基材料。该基质聚合物为溶剂是耐溶剂、耐酸和耐碱的。为了后面的官能化，首先使基质用适宜的单体接枝。可用的单体包括苯乙烯和烷基苯乙烯如 4-甲基苯乙烯，乙烯基苄基氯或乙烯基磺酸盐，乙烯基吡啶和烷基乙烯基吡啶。例如，为了形成阳离子交换膜，将苯乙烯单体接枝的膜片用氯磺酸、硫酸或者其它 SO_2 或 SO_3
25 来源适当地官能化。为了形成阴离子交换膜，将乙烯基苄基氯单体接枝的膜片用烷基叔胺如三甲胺，或者叔链烷醇胺如二甲基乙醇胺官能化。干燥时，特别有效的膜的厚度不超过 10 密耳，优选不超过 2~5 密耳。适宜的前述类型的聚乙烯基质膜是由纽约豪普特曼的 RAI Research 公司提供的(牌号为 R5010 的阳离子交换膜(厚度为 0.008 英寸)及牌号为 R4015 的阴离子交换膜
30 (厚度为 0.004 英寸))。该相同公司提供的其它氟碳基阳离子交换膜包括 R1010 (厚度为 0.002 英寸)和 R4010(厚度为 0.004 英寸)。

对于平面的膜片抑制器,填料的实施方案之一包括基本上延伸整个流道距离的连续部分,该连续部分用于所述流道中并且沿流动方向的横向放置。在'098 专利的图 6 所示的候补实施方案中,仅使用一个膜,将离子接收流道与样品流流道 31 分隔开。当使用填料时,优选填料在流道中界定连续回旋的流经通路,该填料在流道中基本上沿着膜的整个长度布置。如下所述,这产生了湍流,因而提高离子混合和跨膜迁移的效率。优选填料的物理构象为筛网。

本文中的图 1 是在化学模式中使用的抑制器的示意图。除了再生剂流道中的填料的离子交换容量之外,装置的整体结构可与由 Dionex 公司出售的工业 AMMS[®]或 CMMS[®]抑制器相同。首先就工业阴离子膜抑制器如 Dionex 公司出售的商标为 AMMS[®]的抑制器来说明图 1。总体上,该装置可用于处理包含分析物离子和具有相反电荷的基质离子的水流。为了分析图 1 所示的阴离子如 Na⁺A⁻盐中的 A⁻,装置 10 包括洗脱液流道 12,该洗脱液流道 12 通过阳离子交换膜 14 和 16 与沿流道的两侧相结合,所述阳离子交换膜 14 和 16 仅能通过电荷与分析物离子相反的离子,例如,当氢氧化钠为洗脱液时,仅能通过钠离子。洗脱液流道 12 也称为样品流流道,其包括稳态流流经的离子交换材料的第一填料 18,并具有与膜 14 和 16 相同的电荷,即阴离子的分析的正电荷。稳态流流经的填料的作用如上所述。再生剂流道或离子接收流道 20 和 22,分别布置在膜 14 和膜 16 的与流道 12 的相对侧。流道 20 和 22 中的离子交换容量低或没有离子交换容量,这为本发明的抑制器提供增加的电流容量,详见下面的描述。在其中存在填料的各个实施方案中,填料 24 和 26 分别布置在流道 20 和 22 中。

如上所述,本发明的系统适用于在色谱分离之前预对水流进行预处理的装置,也适用于离子交换色谱中色谱柱下游的抑制器。因而,本说明书将以通用术语进行说明,其中装置 10 的洗脱液流道 12 可以换称为洗脱液流道或样品流道,再生剂流道 20 和 22 也可以称为离子接收流道。这是因为,无论装置 10 被用作预处理装置或抑制器,具有与分析物离子相反电荷的基质离子都流入离子接收流道 20 和 22。

重新参照图 1, Dionex AMMS[®]装置的流动型式和配置与本发明的装置相同。因而,在一种形式中,该装置在洗脱液流道中具有高容量阳离子交换填料 18,如阳离子筛网,参见美国专利 4998098。在作为抑制器的运行中,

使来自样品中的洗脱液的阳离子跨越膜 14 和 16, 并与外部化学储器提供的水合氢离子交换。图 1 示出了作为抑制器的装置 10。其中, 使用 NaOH 作为洗脱液, 所以样品流道中的分析物离子 A^- 呈钠离子盐的形式(Na^+A^-)。图示的化学再生剂是强酸, 如硫酸, 同时逆着洗脱液流流到离子接收流道 22 和 24 中。钠离子流入离子接收流道中形成盐, 例如, 形成盐 $NaHSO_4$ 。分析物离子 A^- 以酸的形式 H^+A^- 离开装置 10, 并流向未示出的一般为离子电导检测器的检测器。除了离子接收流道中的填料的离子交换容量之外, 现有技术如美国专利 4999098 中描述了这类化学再生剂系统。

如上所述, 装置 10 可以用于处理水流, 该水流包括具有一种电荷的分析物和具有与分析物离子相反电荷的基质离子。样品流流经样品流道, 同时水流流经至少一个被离子交换膜隔开的离子接收流道, 该离子交换膜能通过电荷与分析物离子相反的离子并阻挡本体液体流动。如图所示, 该装置呈平面的夹层形状。然而, 本发明还可应用于在单离子接收流道中采用单个膜的装置中或者呈管状的装置中。此外, 该装置是采用样品流道与离子接收流道之间的逆向流动进行图示的。作为选择, 所述流动也可以是顺流的。

本发明的装置 10 对于离子接收流道 20 和 22 中的基质离子, 具有比样品流道 12 中的基质离子低得多的离子交换容量。因而, 根据本发明, 对离子接收通道中的基质离子的离子交换容量, 小于对样品流道中的基质离子的离子交换容量的约 25%, 优选小于 20%、15%、10%、5%或更低, 并且可以基本上没有离子交换容量。术语在离子接收流道中的“离子交换容量”是指填料对所除去的离子的容量, 如果该通道中存在填料的话。因而, 在一个实施方案中, 不存在对离子接收流道中的基质离子的离子交换容量。这可以如此实现: 在离子接收通道中不装填料, 或者采用中性筛网或中性填充颗粒微珠, 或者采用具有仅与离子接收流道中所除去的离子相反的官能团的离子交换筛网或树脂。这里, 离子接收流道对基质离子基本上没有离子交换容量。

对样品流道中的基质离子的离子交换容量, 通常与 Dionex 公司出售的商标为 AMMS[®]类型的膜抑制器的洗脱液流道的离子交换容量一样使用, 参见美国专利 4999098。样品流道中的离子交换容量的适宜范围为 0.01~5 meqv/gm, 优选为 0.05~1 meqv/gm, 更优选为 0.1~0.3 meqv/gm。样品流道中的离子交换容量是有利的, 特别是当再生剂被消耗的时候。允许装置具有相当稳定的容量, 以使抑制过程能够不间断地持续一定时间。

在上述于离子接收流道中采用对基质离子(阴离子分析的阳离子)具有非常低或不具有离子交换容量的填料的实施方案中, 所除去的阳离子(如 Na^+)基本上未被该流道中的再生剂筛网所保留。这种不具保留能力的优点在于: 所除去的阳离子可以快速地平衡, 该阳离子快速地从抑制器装置中除去, 及抑制容量得到提高。此外, 装置的成本也降低了, 因为中性功能筛网可以更便宜地制备。而且, 非功能化的中性材料很少在溶剂存在的情况下溶胀, 且与溶剂更相容。这降低了溶剂存在的情况下的反压力, 因而减小了将再生剂溶液分配到再生剂流道中所需的压力。

作为中性筛网的替换物, 可以使用轻度官能化的对于基质离子具有低离子交换容量的填料, 优选该离子交换填料在样品流流道中的容量小于上述的百分比。

在另一个实施方案中, 基质离子接收通道包含电荷与基质离子相反的填料。因而, 对于洗脱液为 NaOH 的阴离子分析而言, 可以在基质离子接收流道中使用胺化的再生剂筛网。优选这种填料对所除去的阳离子具有较低的容量, 例如 $0.01\sim 0.1 \text{ meqv/gm}$, 优选为 $0.0\sim 0.02 \text{ meqv/gm}$ 。这导致基本上不保留所除去的阳离子, 并且可以导致抑制器容量增加, 因为离子可以迅速地再生剂通道和抑制器装置中除去。

虽然已就阴离子分析说明了上述系统, 但是该系统同样适用于阳离子分析, 只是使膜和试剂的极性颠倒过来即可。

上述系统阐述了离子交换筛网作为优选的流经式离子交换填料。然而, 应该理解, 对于夹层抑制器或其它较平的抑制器而言, 也可以使用其它离子交换填料。例如, 在该用途的再生剂流道中可以填充离子交换颗粒或中性颗粒。这里, 优选一定的方式以通过多孔的聚合载体将离子交换颗粒保留在装置中, 所述聚合物载体具有比要使用的树脂更小的孔隙, 如得自 General Polymeric 的熔结聚乙烯。

还可以如美国专利 4999098 所示那样, 使用本发明的管状抑制器, 但是优选在化学模式中使用。

为了说明本发明, 提供其在化学模式中使用下述实施例。

30 实施例 1

将得自 Dionex 公司的标准 AMMS III 抑制器的动态容量性能, 与本发

5 明的装置作比较。通过安装中性再生剂筛网代替官能化的阳离子交换再生剂筛网，并利用标准 AMMS III 抑制器部件，装配本发明的装置。在该试验中使用 Dionex DX500 离子色谱系统。通过以 1 ml/分钟的速度按照常规的比例泵入不同浓度的 NaOH，测定动态抑制容量。再生剂是以 10 ml/分钟的速度泵入的 100 mN 硫酸(常规的化学抑制模式)。

结果：测得标准 AMMS III 抑制器的动态容量为 170 ueqv/分钟。本发明的装置具有 210 ueqv/m 的动态容量，容量增加 23%。因而，根据本发明除去了洗脱液阳离子在再生剂室中的保留，这导致工作容量的提高。

实施例 2

10 实验装置与实施例 1 相同，所不同的是，再生剂是 150 mN 硫酸，并利用美国专利 6436719 的置换化学再生法(displacement chemical regeneration approach)分配再生剂。

结果：在这些条件下标准抑制器的动态容量为 70 ueqv/分钟。另一方面，本发明的装置具有 90 ueqv/分钟的容量。根据本发明观察大 29%的容量增加。

15 实施例 3

将得自 Dionex 公司的标准 CMMS III 抑制器的动态容量性能与本发明的装置进行比较。通过安装中性再生剂筛网代替官能化的再生剂筛网，并利用标准的 CMMS III 抑制器零件，装配本发明的装置。DX500 离子色谱系统用于该试验。通过以 1 ml/分钟的速度泵入按照常规比例的各种浓度的 MSA，
20 确定动态抑制容量。再生剂是以 10 ml/分钟的速度泵入的 100 mN 四丁基氢氧化铵碱(常规的化学抑制模式)。测得标准 CMMS III 抑制器的动态容量为 65 ueqv/分钟。

结果：本发明的装置具有 100 ueqv/m 的动态容量，容量增加 53%。因而，根据本发明除去再生剂室中保留的阴离子，导致操作容量增加。

25 实施例 4

实验装置与实施例 3 相同，所不同的是，利用美国专利 6436719 的置换化学再生法分配再生剂。

结果：在这些条件下标准抑制器的动态容量为 35 ueqv/分钟。另一方面，本发明的装置具有 55 ueqv/分钟的容量。根据本发明观察到，容量增加 57%。

30 实施例 5

装配 AMMS III 抑制器，用阳离子交换容量为 0.01 meqv/gm 的阳离子交

换基稍微官能化的再生剂筛网替代容量为 0.3 meqv/gm 的标准再生剂筛网。在实施例 1 中概述的条件下试验该装置的动态容量时，其具有与实施例 1 的装置相同的性能。

实施例 6

- 5 装配 AMMS III 抑制器，在两个再生剂室中用离子交换基胺化的再生剂筛网代替标准阳离子交换基磺化的筛网。根据实施例 1 中概述的条件试验该抑制器。该单元也具有比得上实施例 1 的抑制器的性能。

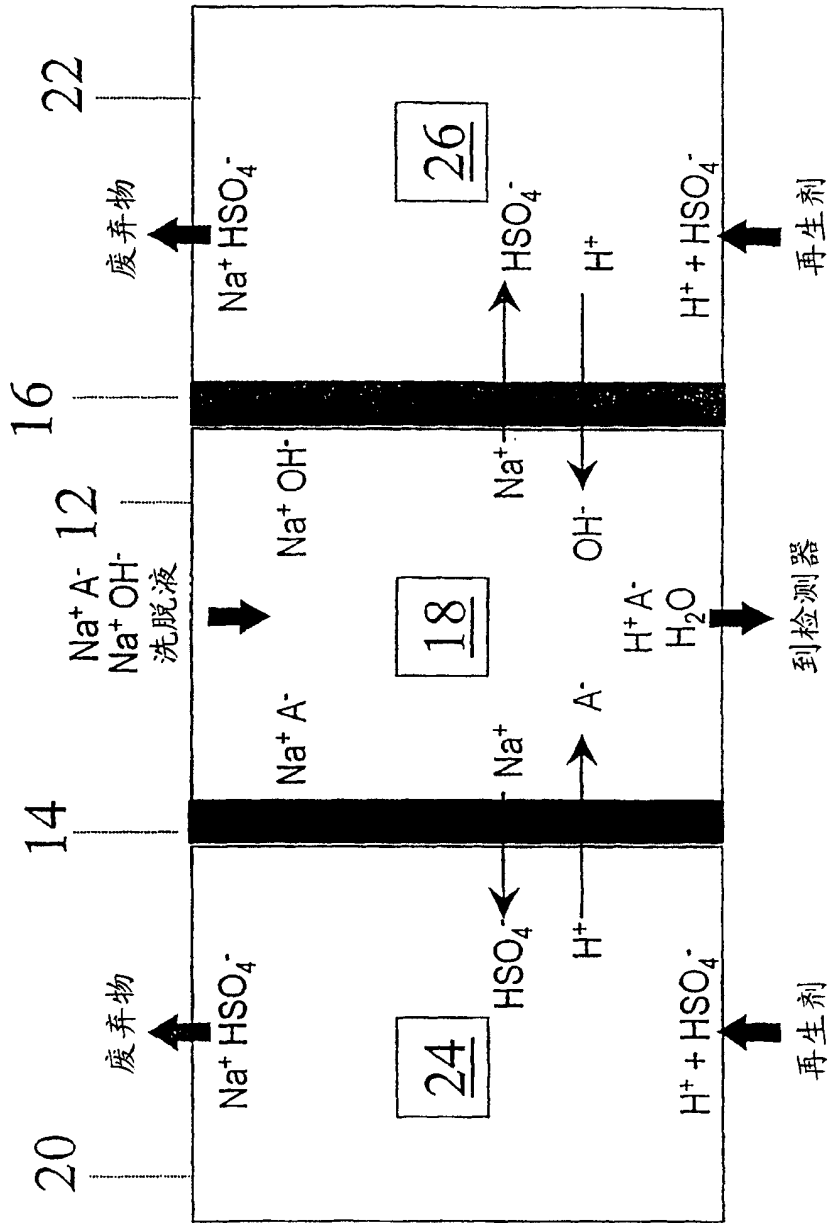


图 1