

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3566308号
(P3566308)

(45) 発行日 平成16年9月15日(2004.9.15)

(24) 登録日 平成16年6月18日(2004.6.18)

(51) Int. Cl.⁷

F I

GO 1 N 30/26
BO 1 D 15/08
BO 1 J 39/06
BO 1 J 41/06

GO 1 N 30/26 E
GO 1 N 30/26 A
BO 1 D 15/08
BO 1 J 39/06
BO 1 J 41/06

請求項の数 23 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願平11-539466	(73) 特許権者	ダイオネックス コーポレイション
(86) (22) 出願日	平成11年1月28日(1999.1.28)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94
(65) 公表番号	特表2001-520752(P2001-520752A)		088-3603 サニーヴェイル タイ
(43) 公表日	平成13年10月30日(2001.10.30)		タン ウェイ 1228
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/001757	(74) 代理人	弁理士 中村 稔
(87) 国際公開番号	W01999/038595		弁理士 大塚 文昭
(87) 国際公開日	平成11年8月5日(1999.8.5)	(74) 代理人	弁理士 熊倉 禎男
審査請求日	平成14年3月19日(2002.3.19)		弁理士 穴戸 嘉一
(31) 優先権主張番号	09/017,050	(74) 代理人	弁理士 竹内 英人
(32) 優先日	平成10年2月2日(1998.2.2)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大容量の酸又は塩基生成装置とその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩基を生成する方法であって、

(a) カチオン源をカチオン源リザーバーに供給する工程、

(b) カチオン輸送ブリッジに提供しながら、液体流を実質的に妨げる第1バリアによって前記カチオン源リザーバーから分離された第1塩基生成チャンパーを通して水性液流を流す工程、

(c) 電位を、前記カチオン源リザーバーと電気伝達するアノードと前記第1塩基生成チャンパーと電気伝達するカソードとの間に加えて、水酸化イオンを前記第1塩基生成チャンパー中で電気分解的に生成し、前記カチオン源リザーバー中のカチオンを前記第1バリアに向か

10

って電気移動させ、かつカチオンを前記第1バリアを越えて前記カソードに向かって輸送させ、前記輸送されたカチオンと結合させてカチオン水酸化物を形成する工程、及び

(d) 水性液流中のカチオン水酸化物を、前記第1塩基生成チャンパーからの溶出液として除去する工程。
とを有し、前記第1塩基生成チャンパーが加圧され、前記第1塩基生成チャンパー内で維持された圧力が、前記カチオン源リザーバー内で維持された圧力の少なくとも約2倍であることを特徴とする方法。

【請求項2】

前記カチオン源リザーバーの体積が、前記第1塩基生成チャンパーの体積の少なくとも約

20

5倍である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記カチオン源リザーバーが液体用の入口部と出口部を有さない、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記カチオン源が、前記カチオン水酸化物を形成するタイプの交換可能なカチオンを含有するカチオン交換床を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記カチオン交換床が、前記バリア近位の下流弱酸性床セクションと前記第1バリア遠位の上流強酸性床セクションとを有し、前記上流及び下流セクションが液体伝達の状態にあり、そのため、アノードで生成したヒドロニウムイオンのカソードに対する弱酸性床セクションでの移動は、カチオンの移動と比べて遅くなる、請求項4に記載の方法。

10

【請求項6】

さらに以下の工程を含む、アニオン分析装置用の塩基溶出剤の形成に使用される請求項1に記載の方法。

(e) 工程(d)で生成した前記カチオン水酸化物と、クロマトグラフィーセパレーターを通して検出されるべきアニオン含有液体試料とを流し、ここで検出されるアニオンをクロマトグラフ的に分離し、クロマトグラフ溶出液を形成する工程、及び

(f) 前記クロマトグラフ溶出液を、さらに処理して又は処理せずに、前記クロマトグラフ溶出液中の分離したイオンを検出する検出器を通して流す工程。

20

【請求項7】

酸を生成する方法であって、

(a) アニオン源をアニオン源リザーバーに供給する工程、

(b) アニオン輸送ブリッジを提供しながら、液体流を実質的に妨げる第1バリアによって前記アニオン源リザーバーから分離された第1酸生成チャンバーを通して、水性液流を流す工程、

(c) 前記アニオン源リザーバーと電気伝達するカソードと、前記第1酸生成チャンバーと電気伝達するアノードとに電位を加えてヒドロニウムイオンを前記第1酸生成チャンバー中で電気分解的に生成し、前記アニオン源リザーバー中のアニオンを前記第1バリアに向かって電気移動させ、かつアニオンを前記第1バリアを越えて前記アノードに向かって輸送させ、前記輸送されたアニオンと結合させて酸を形成する工程、及び

30

(d) 水性液流中の酸を、前記第1酸生成チャンバーからの溶出液として除去する工程。とを有し、前記第1酸生成チャンバーが加圧され、前記第1酸生成チャンバー内で維持された圧力が、前記アニオン源リザーバー内で維持された圧力の少なくとも約2倍であることを特徴とする方法。

【請求項8】

前記アニオン源リザーバーの体積が、前記第1酸生成チャンバーの体積の少なくとも約5倍である、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記アニオン源リザーバーが液体用の入口部と出口部を有さない、請求項7に記載の方法。

40

【請求項10】

前記アニオン源が、前記酸を形成するタイプの交換可能なアニオンを含有するアニオン交換床を含む、請求項7に記載の方法。

【請求項11】

さらに以下の工程を含む、カチオン分析装置用の酸溶出剤の形成に使用される請求項7に記載の方法。

(e) 工程(d)で生成した前記酸と、クロマトグラフィーセパレーターを通して検出されるべきアニオン含有液体試料とを流し、ここで検出されるカチオンをクロマトグラフ的に分離し、クロマトグラフ溶出液を形成する工程、及び

50

(f) 前記クロマトグラフ溶出液を、さらに処理して又は処理せずに、前記クロマトグラフ溶出液中の分離したカチオンを検出する検出器を通して流す工程。

【請求項12】

前記第1バリアが少なくとも厚さ1mmである、請求項1又は7に記載の方法。

【請求項13】

工程(b)において、水性液流が、前記第1塩基生成チャンバーの出口上流のポンプによって送られる、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

工程(b)において、水性液流が、前記第1酸生成チャンバーの出口上流のポンプによって前記第1酸生成チャンバーに送られる、請求項1に記載の方法。

10

【請求項15】

酸又は塩基を生成させる装置であって、

(a) アニオン源又はカチオン源のいずれかを含むイオン源リザーバー

(b) 入口と出口を有する酸又は塩基生成チャンバー

(c) 前記イオン源リザーバーと前記酸又は塩基生成チャンバーとの間に配置され、正又は負の1つの荷電のイオンだけのためのイオン輸送ブリッジを提供しながら、液体流を実質的に妨げる荷電第1バリア

(d) 前記イオン源リザーバーと電気伝達する第1電極

(e) 前記第1酸又は塩基生成チャンバーと電気伝達する第2電極

(f) 前記酸又は塩基生成チャンバー入口と液体伝達する水性液源

20

とを有し、前記イオン源リザーバーの体積が、前記酸又は塩基生成チャンバーの体積の少なくとも5倍であることを特徴とする装置。

【請求項16】

前記酸又は塩基生成チャンバー中で生成した前記酸又は塩基が、正又は負のみの1つの荷電を対象とするイオン分析のために、溶出剤流として使用される、請求項15に記載の装置であって、さらに、

(g) 前記第1及び第2電極に電位を供給する電源

(h) 検出すべきイオンの液体試料流を注入するための試料注入口

(i) 対象である前記イオンを分離するためのクロマトグラフィーセパレーター、当該セパレーターは、入口部と出口部を有し、前記入口部が前記試料注入口及び前記酸又は塩基生成出口と液体伝達し、それによりクロマトグラフ溶出液は、前記出口部から排される、

30

(j) 前記クロマトグラフ溶出液における対象の分離したイオンを検出するための、前記クロマトグラフィーセパレーターと液体伝達する検出器を有することを特徴とする装置。

【請求項17】

前記カチオン源が、前記酸又は塩基を形成するタイプの交換可能なイオンを含有するイオン交換床を含む、請求項15に記載の装置。

【請求項18】

前記イオン交換床が、イオン交換樹脂粒子の固定床を含むか、又は水性液中に懸濁された樹脂粒子を含む、請求項17に記載の装置。

40

【請求項19】

前記イオン交換床が、前記第1バリア近位の下流弱酸性又は弱塩基性セクションと、前記弱酸性又は弱塩基性セクションと同じ電荷の上流強酸又は強塩基性セクションとを含有し、それらが液体伝達しているイオン交換樹脂粒子の床を含む、請求項17に記載の装置。

【請求項20】

以下を含む請求項15に記載の装置。

(g) 前記生成チャンバー中の前記第1バリアと前記第2電極との間に配置されたその間にイオン通路を設けた前記第1バリアと同じ電荷の交換可能なイオンを有するイオン交換樹脂の床。

【請求項21】

50

以下を含む請求項15に記載の装置。

(g) 前記生成チャンパー中の前記第1バリアと前記第2電極との間に配置され、その間にイオン通路を設けた前記第1バリアと同じ電荷の荷電スクリーン。

【請求項22】

前記第1バリアが、少なくとも厚さ1mmである、請求項15に記載の装置。

【請求項23】

さらに、以下を含む、請求項15に記載の装置。

(g) 水性液を前記水性液源からポンプへ送るための前記酸又は塩基生成チャンパー入口の上流に配置された出口を有するポンプ。

【発明の詳細な説明】

本出願に関する相互参照表

H.Smallらの、1997年1月15日の同時係属出願の米国特許No.08/783,317を参照のこと。

発明の背景

本発明は、特に、クロマトグラフ溶出液として使用される、高純度の酸又は塩基を生成するための大容量装置、及びこの装置を使用する方法に関する。

液体クロマトグラフィーにおいて、分離されるべき数多くの成分を含む試料は、クロマトグラフィーのセパレーターを通して、典型的には、イオン交換樹脂床を通して注がれる。成分は、当該床から溶出により溶出液の溶液中に分離される。液体クロマトグラフィーの効果的な形態の1つは、イオンクロマトグラフィーであるといわれる。この公知技術において、試料溶液中に検出されるべきイオンは、セパレーターを通して、酸又は塩基を含む溶出液を使用して注がれ、その後サプレッサーに向かい、次いで、典型的に電気伝導率検出器によって検出する。サプレッサーにおいて、電解質の電気伝導率が抑制されるが、分離されたイオンの電気伝導率は抑制されないため、後者の分離されたイオンの電気伝導率が、伝導率検出器によって検出される。この技術は、米国特許第3,897,213、3,920,397、3,925,019及び3,956,559号明細書に詳細に記載されている。

液体クロマトグラフィー、特に、イオンクロマトグラフィー用の溶出液として使用する、高純度の酸又は塩基の都合のよい原料(source)が求められている。ある技術において、米国特許第5,045,204号明細書に開示されているように、不純な酸又は塩基は、原料流路(channel)を生成物流路から分離する選択透過性イオン交換膜に沿った原料流路を通して流れる間に、溶出液生成器中で純化される。当該膜は、カチオン又はアニオンを選択的に通過させることができる。電位を原料流路と生成物流路との間に適用すると、酸又は塩基のアニオン又はカチオンが原料流路から生成物流路に通過して、そこで電氣的に生成したヒドロキシドイオン又はヒドロニウムイオンを有する塩基又は酸がそれぞれ生成する。このシステムには、酸又は塩基の水性流が、出発原料又はリザーバーとして要求される。

酸又は塩基出発水性流の独立リザーバーの必要のなしに、選択された濃度において、イオン交換床から単独で生成できる、酸又は塩基の純粋な原料についての特別な要望がある。更に、連続的に再生され得るシステムについての要望がある。そのような要望は、クロマトグラフィー、特にイオンクロマトグラフィー、並びに酸又は塩基を使用する他の分析用途、例えば滴定、及びフローインジェクション分析等に存在する。

発明の概要

1997年1月15日出願の同時係属出願No.08/783,317には、酸又は塩基を水性液流中、例えば水だけ又は添加剤(例えば、酸又は塩基と反応、又は試料と反応するもの)との組合せ中で生成させる方法と装置が記載されている。当該システムは、クロマトグラフィー、特にイオンクロマトグラフィー用の溶出剤として使用するための高純度の酸又は塩基の良好な原料を提供する。本システムは、同時係属出願に記載されたシステムを改良したものである。まず、例えばアニオンのクロマトグラフ分析用に塩基を生成する、本システムについて言及すると、その方法は、以下の工程を含む。

(a) カチオン源をカチオン源リザーバーに供給する工程、

(b) カチオン輸送ブリッジを提供しながら、液体流を実質的に妨げるバリアによってカ

10

20

30

40

50

チオン源リザーバーから分離された塩基生成チャンバーを通して、水性液流を流す工程、
(c) 電位を、前記カチオン源リザーバーと電気伝達するアノードと、当該塩基生成チャンバーと電気伝達するカソードとの間に加えて、水酸化イオンを当該塩基生成チャンバー中で電気分解的に生成し、前記カチオン源リザーバー中のカチオンを前記第1バリア方向に電気移動させ、かつ当該カチオンを当該バリアを越えて前記カソードに向かって輸送し、当該輸送されたカチオンと結合させてカチオン水酸化物を形成する工程、及び
(d) 水性液流中のカチオン水酸化物を、当該第1塩基生成チャンバーからの溶出液として除去する工程。

好適なカチオン源は、遠隔リザーバーからポンプで送ることによってカチオン源リザーバーに供給される塩溶液、又はカチオン水酸化物溶液を含む。当該溶液は、遠隔リザーバーに再循環され得る。また、当該カチオン源は、カチオン交換床、例えば、固定床中又は水性液中に懸濁された樹脂粒子単独で、あるいは塩溶液と共に含んでもよい。

当該方法は、酸を生成するために、例えば、イオン源、バリア、電気電位及び当該装置の他の荷電した構成要素の荷電を逆転することによるカチオンのクロマトグラフ分析用の溶出剤として使用してもよい。

本発明の他の態様は、酸又は塩基を生成するための装置であって、以下を含む。

- (a) アニオン又はカチオンのいずれかのイオン源リザーバー、
- (b) 入口と出口を有する酸又は塩基生成チャンバー、
- (c) 当該イオン源リザーバーと酸又は塩基生成チャンバーとの間に配置され、正又は負の1つの荷電のイオンだけのためのイオン輸送ブリッジを提供しながら、液体流を実質的に妨げる第1バリア、
- (d) 当該イオン源リザーバーと電気伝達する第1電極、
- (e) 第1酸又は塩基生成チャンバーと電気伝達する第2電極、
- (f) 酸又は塩基生成チャンバー入口と液体伝達する水性液源。

当該装置は、生成した酸又は塩基をクロマトグラフィー装置又は高純度酸又は塩基に使用する他の分析システムに供給するために使用し得る。

【図面の簡単な説明】

図1～8及び10～12は、本発明の装置を概略的に説明するものである。

図9は、本発明で使用するオンライン高圧ガス除去装置である。

図13～29は、本塩基又は酸生成システムに使用した実験結果を図示的に表現したものである。

好ましい態様の詳細な説明

本システムは、イオンクロマトグラフィーを除く液体クロマトグラフィー型用の溶出剤の生成に適用し得る。例えば、紫外線(UV)検出器を使用する液体クロマトグラフィーに適用し得る。溶出剤は、純粋な酸又は塩基以外の形態(例えば塩)であってもよい。従って、「水性流」の語は、純粋な水又はそのような添加剤を含む水を含む。また、「塩基を含む溶出剤」、「酸を含む溶出剤」、「酸」又は「塩基」の語は、本発明で生成した酸又は塩基を含む水性流を意味し、水性流中に存在する他の試薬と混合して得られる形態の如何を問わない。ここで使用されるように、「カチオン」の語は、ヒドロニウムイオンを除き、「アニオン」の語は、ヒドロオキシドイオンを除く。本システムは、また、高純度の酸又は塩基を使用する他の非クロマトグラフ分析システムにも適用し得る。

前記同時係属出願は、いくつかの、本発明と同じ原理を使用し、この開示は、本明細書の記載に含まれるものとする。このような開示には、2つの電極間におかれた所望のイオン形態のイオン交換樹脂の電氣的に分極された床に脱イオン水を流すことによって、電気化学的に生成した酸又は塩基の高純度溶液を含む。例えば、KOH溶液の生成において、脱イオン水を、 K^+ 型のカチオン交換樹脂を充填したカラムに通してポンプで送り、直流電圧をカラム入口にあるアノードとカラム出口にあるカソードの間に加える。アノードにおける電気化学反応により水を分解して、 H^+ イオンを生成する。電界の影響下で、 H^+ イオンは、樹脂床中に電気移動して K^+ イオンと置換し、次々に樹脂床を通して下流に移動し、カソードで生成した OH^- イオンと結合し、KOHを生成する。生じたKOHの濃度は、加えた電流及び

10

20

30

40

50

脱イオン水がカラムを通過する流速によって決定される。同様に、高純度の酸（例えば、メタンスルホン酸）溶液は、所望のイオン型のアニオン交換樹脂を含む生成カラムを使用して生成され得る。

上記酸又は塩基生成カラムは、多くの理由から、イオン及び液体クロマトグラフィー用の高純度の溶出剤の魅力的な原料である。例えば、クロマトグラフ分離は、脱イオン水のみをキャリアとして使用して都合よく実施され得る。酸又は塩基は、オンラインで生成されるので、しばしば長い（often - tedious）、溶出剤のオフライン調整の必要性が除かれる。第二に、溶出剤強度（酸又は塩基の濃度）は、酸又は塩基生成カラムに与えられる電流及び流速を調節することによって正確にかつ都合よく調節され得る。第三に、勾配クロマトグラフ分離は、電流勾配及びより高価な勾配ポンプを使用する代わりに廉価なイソクラティックポンプ（isocratic pump）によって達成され得る。第四に、酸又は塩基生成カラムの使用は、クロマトグラフ法の実行を改善できる。これは、オンラインで生成した溶出剤は、従来方法によってオフラインで調製されるとしばしば入り込む汚染物をなくすることができるからである。例えば、カーボネートが水酸化物溶出剤中に、空気からの二酸化炭素の吸着によって存在すると、イオンクロマトグラフ法の実行をしばしば大きく損ねる。この問題は、オンラインで生成した高純度の水酸化物溶出剤を使用することによって、排除することができる。第五に、クロマトグラフィーポンピングシステムの信頼性が改善され得る。これは、ポンプが、より腐食性の酸又は塩基溶液の代わりに脱イオン水を送るのに使用されるため、ポンプシールの寿命が有意に延長され得るからである。これと同様の利点及び原理は、本発明に適用する。加えて本発明は、酸又は塩基生成カラムの利点を保持し、かつ、重大な改善を、高純度の酸又は塩基溶液の生成において、イオン及び液体クロマトグラフィー、及び他の用途に対して長期間提供する。

本発明の酸又は塩基生成に対する方法及び装置は、まず、溶出剤、例えばイオンクロマトグラフィー用の溶出剤を供給するために説明する。アニオン又はカチオン分析に適用可能ではあるが、本システムを、イオン交換樹脂充填床の形態でのアニオンの分析における溶出剤として使用するのに好適な塩基の生成について記載する。この場合、カチオン交換床は、塩基、例えばアルキル金属水酸化物、典型的にナトリウム又はカリウムを生成する。カチオンを分析するために、生成した溶出剤は、酸、例えばメタンスルホン酸である。KOHを塩基として生成するためのシステムを、まず説明する。

図1は、本発明の大容量塩基（KOH）生成装置の形態の一般形態を模式的に図示する。この装置は、カチオン（ K^+ ）イオン源リザーバー10を含む。以下に更に詳細に説明するように、カチオン源は、カチオン含有溶液、例えば、塩溶液又はカチオン水酸化物溶液であってもよい。これとは別に、カチオン源は、カチオン水酸化物を形成するタイプの交換可能なカチオンを含むカチオン交換床であってもよい。床は、固定床（fixed or stationary bed）におけるイオン交換粒子又は水性溶液中に懸濁された粒子で形成されてもよい。ガス換気をリザーバー10に備えて、以下に示すようにそこで生成した酸素を換気してもよい。

塩基生成チャンバー12は、イオン源リザーバー10からバリア14によって分離されており、好ましくは、以下に記載した荷電した選択透過性膜の形態をとる。荷電したバリア14は、カチオン用イオン輸送ブリッジを提供しながら、イオン源リザーバー10から塩基生成チャンバー12への液体流を実質的に防止する。ここで使用する「バリア」の語は、イオン流を許容するが、液体流を遮断するリザーバー10とチャンバー12とを分離する荷電された材料（例えば膜）それ自体、又はバリアが横向きに取り付けられ、全体の流路を横切って流れる好適なフロースルーハウジング（flow-through housing）との組合せを意味する。

荷電したバリア14はチャンバー12中の圧力に耐えるために十分に厚くあるべきである。例えば、チャンバー12がクロマトグラフィーシステムと直結すると、そのような圧力は、68,948hPa ~ 208,643hPa（1,000 ~ 3,000psi）オーダーであってもよい。バリア14として膜を使用する場合、円筒形外部短カラムの内部に円形断面を形成するのが好適である。膜用の典型的な寸法な、直径約4 ~ 6mm、長さ1 ~ 3mmである。バリアは、カチオン膜の多重ディスクを円筒形カラムと共に積み重ねることにより製作され得る。これとは別に、バリア14

10

20

30

40

50

は、好適な厚さの単一イオン交換膜から、若しくはカリウムは通すが液体は通さない好適なイオン交換材料の塊又は棒から作成される。

アノード16は、カチオン源リザーバー10に、好ましくはその内部に電気接触して配置され、カソード18は、塩基生成チャンバー12に、好ましくはその内部に電気接触して配置される。好適な直流電源20は、アノードとカソードを結合する。アノード16からバリア14を通してカソード18への、連続的電気通路が存在する。水性流20は、好ましくは脱イオン水であり、図示されていないが、塩基生成チャンバー12中の入口部(inlet port)を通して流れる。KOHは、塩基生成チャンバー12中で生成され、図示されていないが出口部(outlet port)から流出する。カチオン交換樹脂床19(例えば、 K^+ の形態)は、バリア14及びカソード18と接触するチャンバー12中に充填され、良好な電氣的接触をその間に与え得る。図示したように、水性流20の流れは、カソード18に向かう。しかしながら、所望であれば、その流れは逆方向であってもよい。

純粋な塩基(例えばKOH)の調製に対し、ソース21からの高純度脱イオン水は、生成チャンバー12にポンプで送られる。水分解は、双方の電極で起きる。リザーバー10中のアノード反応は、以下の通りである。



この反応中、ヒドロニウムイオンは本発明の樹脂形態用のリザーバー10中で生産され、ヒドロニウムイオンは、電気移動によってカチオン交換樹脂中を通過し、ヒドロニウムイオンより前にある交換し得るカチオン(例えば K^+ イオン)と置換する。この置換は、床の長さ方向に沿って起こり、 K^+ イオンは、バリア14からチャンバー12へ通過し、最終的に、生成チャンバー12中で流れる水性流中に塩基(KOH)を生成する。ヒドロオキシドイオンは、以下のカチオン反応で生成される。



リザーバーの一形態において、カチオン源はカチオン含有液であり、塩溶液又はカチオン水酸化物溶液(例えば、KOH)のいずれかが好ましい。塩溶液が使用される場合、弱酸性アニオン塩、例えば K_2HPO_4 が、アノードで生成されたヒドロニウムイオンを結合するのに好ましい。このようにして、 K^+ は、バリア14を通過する第1のイオンであり、それによって H^+ イオンの流れを最小限にする。 K^+ イオンがバリアを越えて流れるので、当該リザーバーにおけるヒドロニウムイオン生成は、電氣的中性をリザーバー中の溶液に与える。

本発明の他の態様は、図2に示される。この装置は、リザーバー10中におけるカチオン源のイオン交換樹脂形態での使用に特に適合する。図1と図2の構成要素が類似するので、同様の部分は、同様の数字で示される。図示したリザーバー10は、好ましくは、それぞれ入口壁10b及び出口壁10cを有する固体で水平の中空シリンダーの形をとっていて、 K^+ 型のカチオン交換樹脂が充填されている。リザーバー10のこれとは別の形は、例えば、長方形が使用されてもよい。水性流、好ましくは脱イオン水は、ここに示していないが入口を通してリザーバー10へポンプで送られる。同様に、チャンバー12用の好ましいハウジングは、円筒形チャンバーと定義した円筒形カラムである。従って、「チャンバー」及び「カラム」の語は、チャンバー12と置き換えて使用可能である。アノード16は、入口壁10bに隣接するリザーバー10の入口側に配置された穴の開いたディスクとして示される。フロースルーカチオン交換樹脂床24は、イオン交換及びフロー特性において、クロマトグラフ分離床と類似することが好適である。

リザーバー10中のイオン交換樹脂床の好ましい形態は「二重床」であり、これは、強酸性カチオン交換樹脂の長い部分24a(例えば、スルホン化樹脂、例えば、Dowex 50WX8樹脂又はDionex ASC樹脂の商品名で売られているもの)で K^+ の形態を線X-Xで隣接して含み、短い部分の弱酸性カチオン交換樹脂(例えば、カルボキシレート樹脂、例えばDionex CS12A樹脂又はBioRex 70樹脂の商品名で売られているもの)の K^+ 形態をその出口の下流において含むものである。ここで、「弱酸性」アニオンは、3.0を越える酸解離定数(pK_a)を有するアニオンを意味し、「強酸性アニオン」とは、 pK_a が3.0より少ないアニオンを意味する。好ましくは、強酸性部分24aは、リザーバー10の、少なくとも10%、より好ましくは、90%の長さ又は容積である。これとは別に、所望であれば、全体の床24が、強酸性カ

10

20

30

40

50

チオン交換樹脂の形態であってもよい。

二重床アプローチは、KOH生成器カラムの有用な容量を増加する。ひとたび H^+ イオンが、弱酸性樹脂の床に到達すると、 H^+ の樹脂床を通じた移動が有意に減速する。これは、弱酸性官能基との高い親和力によるものである。一方、 K^+ イオンの樹脂床を通じた移動は、それほど減速されなかった。従って、より多くの K^+ イオンが、カソードの H^+ イオンの到着前に、カソードに到達でき、KOHを形成するため、これによりKOH生成器カラムの有用な容積は増加する。二重床において H^+ イオンが弱酸性樹脂床に到達すると、一定電流を維持するために必要な印加電圧は、弱酸性樹脂床中の難導電性プロトン化領域の発展のために増加するだろう。

バリア14のある機能は、非常に大きなリザーバー10（例えば1～2リットル）を使用して K^+ イオンを生成チャンバー12に供給することにある。この大容量リザーバーは、長期間の K^+ イオン供給を可能にする。実施例として、典型的なKOH生成チャンバーは、少なくとも約100 μ L、より典型的には100 μ L～1000 μ Lの容量を有してもよい。円筒形の形状に対する好適な寸法は、内径4～7mm、長さは10～50mmである。これは、クロマトグラフィシステムにおいてオンラインでの使用を容易にする。例えば、リザーバー10とチャンバー12の比は、少なくとも5:1～10:1又は20:1又は更に高くてもよい。

バリア14の他の機能は、バリア14は、高圧物理的バリアを提供することにある。当該バリアは、高圧クロマトグラフィと直結しているときに実質的に高圧である生成チャンバー12から比較的低下の K^+ イオン供給リザーバー10を隔離する。例えば、非常に低下のクロマトグラフィシステムであっても、少なくとも3,447hPa（50psi）に加圧される。リザーバーの大気圧（1,013hPa（14.7psi））を考えると、塩基生成チャンバー12で維持された圧力は、リザーバー10で維持された圧力の少なくとも約3倍である。この隔離は、圧力比が少なくとも約2:1のときに有用であり、比がさらに高い、例えば少なくとも約5:1～少なくとも10:1～100:1又はそれより高ければなおさらである。

低下下で操作されるため、大きな K^+ イオン供給カラムは、厳しい圧力制限なく安全に作成されかつ操作される。大きな K^+ イオン供給カラムは、十分な量の K^+ 型のカチオン交換樹脂を含んで、KOHを長時間にわたって生成する。例えば、内径10cm×長さ20cmの K^+ イオン供給カラムは、1570mLの内部容積を有し、2670ミリグラム当量（meq）の K^+ イオンを含有し得る（樹脂容積が1.7ミリグラム当量/mLのものを使用して計算）。KOH生成器カラムを使用して1.0mL/分で20mMのKOHを生成すると、その理論上の容量は、2225時間であり、実際の使用時間は1300時間より多く、全 K^+ イオン容量の60%がKOHの生成に最終的に利用されると考えられる。

大容量リザーバー10からより小さい大きさの塩基生成チャンバー12に落とすために、カチオン交換樹脂28を充填した中空の円筒形カラム26のアダプターセクションを、カラム10と、リザーバー10の末端壁10cにおける開口を通して開放連絡（open communication）して配置してもよい。バリア14は、シリンダー26と生成チャンバー12の間に配置されている。バリア14の好適な構成は、中空シリンダーであり、シリンダー26をバリアディスク（例えば、選択透過性膜）が横断し、その間に流路が横切るものである。生成チャンバー12も、中空シリンダーの形態であることが好ましい。

バリア14は、かなりの液体流を防ぐが、 K^+ イオンがチャンバー12に移動できるカチオン交換膜の堆積の形態又は栓の形態であることが好ましい。膜の好適な形態は、ニュージャージー州のMembrane International of Glenrockから供給される（CMI-7000カチオン交換膜と命名）。ここで示すように、カソード18は、多孔性のディスクであり、ディスクは、チャンバー14の出口の末端壁に隣接し、かつ同一の広がりを持って配列されている。図1の態様のように、水は、チャンバー12の入口に供給される。カソード18の近くで生成したKOHは、チャンバー12から出る。これは、カソードで生成した H_2 ガスが、チャンバー12から容易に流れ出るので有利である。

リザーバー10及び生成チャンバー12にそれぞれ配置されたアノード16及びカソード18は、異なる形態、例えば、多孔質ディスク、フリット、リング、スクリーン、シート、及びプロブの形態を、これらが、イオン源またはイオン交換樹脂と良好な接触（好ましくは、

10

20

30

40

50

直接接触)を提供する限りにおいて取り得る。例えば、アノードは、もし使用されれば、好ましくはイオン交換樹脂と直接接触し、又はもしイオン交換樹脂が使用されなければリザーバー中の溶液と直接接触する。同様に、カソードは、生成チャンパー中で使用するとき、イオン交換樹脂と直接接触するべきである。電極は、白金ワイヤーの長さをくしゃくしゃにし(crumpling)かつ成形し、容易に当該構造物を通して流れることができる粗いディスク形状の物性を形成することによって作られる。電極は、好ましくは不活性物質、例えば白金で作られる。上述の態様において、電極は、生成チャンパー12の出口近傍領域に配置されることが好ましいが、他の位置で使用されてもよい。

電極の他の形態において、ここでは示されていないが、薄い不活性電気伝導性スクリーンは、ケース様の形態でチャンパー12中のイオン交換樹脂床の周りに部分的を又は全体的に包む。この電極設計は、カチオン交換樹脂と電極表面の間に良好な接触を与えるので、装置の作動電圧は低くなる。従って、可能性ある過度の加熱によって制限されることなく、より高い濃度を生成するために、より高い電流を与えることができる。

一般的に、図2の態様を使用する本発明の方法は、以下のように実施される。カチオン源は、リザーバー12中のカチオン交換樹脂24と、カラム26中のカチオン交換樹脂28との組合せによって提供される。アノード12近傍で生成する H^+ イオンは、樹脂を通して、バリア14を越えて移動するまで、 K^+ イオンを動かした。 H^+ イオンは、電気的中性をリザーバー10に生成する。 K^+ イオンは、バリア14を越えてチャンパー12のカソード18に向かって移動し、カソードで生成したヒドロオキシドイオンと結合してKOHを生成する。塩基生成チャンパー12を通して流れる水性流は、分析システムにおいて後に使用するための溶液中のKOHを

運搬する。

リザーバー10又は生成チャンパー12中の、充填されたイオン交換床を使用すると、樹脂の架橋が高いほど、その容量(カラムのml当たりのミリ当量で表現される)も高くなり、従って、より高度に架橋した樹脂は、よりコンパクトな生成器を与える。これは望ましいことであるが、樹脂の架橋が高度であるほど、カラムに充填したときの変形が少なくなる。樹脂ビーズ間の接触領域を改善し、それにより、充填した床の電気抵抗を低下させるには、いくらかの変形が望ましい。抵抗の低下は、電流の特別なレベルが低い印加電圧で得られることを意味し、これは、次に、電流を輸送する間の床の加熱が少なくなるという望ましい特徴になる。

ビーズの変形は、架橋の程度を低くすることにより助長される。しかし、非常に低い架橋の樹脂(例えば1~2%)は、非常に変形し得るので、ある流速において変形は、床を越えて望ましくない高圧になり得る。要約すれば、広範囲の架橋が使用し得る。中程度の架橋樹脂が好ましく、典型的には、スチレンジビニルベンゼンポリマービーズについてジビニルベンゼンは4~16%である。

イオン交換床の他の形態は、十分な多孔性を有する多孔質連続構造のようなものとして使用されて、過度の圧力低下なくかつ十分なイオン交換容量を有するクロマトグラフィ用の溶出液として使用するのに十分な割合で水性流の流れを可能にし、電極間のカチオン又はアニオンの導電性ブリッジを形成する。構造物のある形態は、多孔性基質又はスポンジのような材料で、約10%~50%の間隙率を有し、過度の圧力低下なく流速約0.1~3ml/分を可能にする。他の好適な形態は、イオン交換膜のロールである(例えば、液体流と平行に配列された紡錘体上にそのようなロールを配置したもの)。電極は、ロール両端に配置され、ロールは、織って適当な空隙経路を提供することができる。

チャンパー12を通して流れる水性流は、高純度の脱イオン水であってもよい。しかしながら、いくらかの形態のクロマトグラフィーを使用するために、電極チャンパー12中で生成した塩基と反応する添加剤で原料を変性し、効能が変化する溶出剤を生産することが望ましいだろう。塩基の生産のために、いくらかの周知添加剤は、炭酸、フェノール、シアノフェノール等の原料を含む(酸生成のために、その添加物は、m-フェニレンジアミン、ピリジン、リジン及びアミノプロピオン酸を含む)。

塩基生成チャンパー12中で生産された塩基の濃度を調節することは好ましい。そうするために、電流は、濃度に直接関係するので、調節される。フィードバックループ(feed-back

10

20

30

40

50

ck loop) を設けて、十分な電圧を確保し、前もって決定された電流を送ってもよい。従って、電流は、抵抗が変化したときにモニターされ、かつ電位は、フィードバックループによって対応して変化される。従って、電圧は、電流の読みに従う。よって、この形式の可変する出力電位システム(例えば、電気泳動電源装置(Electrophoresis Power Supply) EPS 600、Pharmacia Biotech製、及びModel 220プログラム制御電流源(Programmable Current Source)、Keithley製)を供給することが好ましい。

生成器の電流(電圧)条件は、(a)要求される溶出剤強度;(b)カラムの直径;(c)カラムの長さ;(d)樹脂の電気抵抗;及び(e)水性相の流速に依存する。

図3は、本発明の他の態様を示す。この場合、イオン交換樹脂は、リザーバー10中で使用されていない。そのかわり、カリウム塩、例えば K_2HPO_4 の溶液が使用される。これとは別に、具体的用途として、KOHを使用してもよい。カリウム塩溶液は、 K^+ 型のカチオン交換樹脂との組合せで、固定樹脂床又は樹脂粒子が、溶液中に懸濁された床のいずれかで使用されてもよい。溶液中の K^+ イオンは、約1~2Mまたはそれ以上が好ましく、その結果、十分な量の K^+ イオンがKOHの生成のため、長期間にわたって存在する。しかしながら、望むのであれば、 K^+ イオンを低濃度(例えば0.4~0.5M)で含有するカリウム塩溶液も、特定の用途において使用し得る。これは、カリウム塩のアニオンがアノードによって酸化されないのが好ましい。これは、カリウム弱酸性アニオン(例えば、 HPO_4^{2-} 又は CO_3^{2-})を酸解離定数(pK_a)5以上で使用することが好ましく、その結果、溶液中の遊離 H^+ イオン濃度は、0.1mMより低く保たれる。 H^+ イオン、同様の K^+ イオンは、バリア14を越えて生成チャンパー12に移動し得る。このような H^+ 移動がかなりの量で起きると、印加電流と生成したKOH濃度との直接的直線関係は失われ得る。これは、 H^+ イオンが、カソードで生成した O^{2-} イオンと結合して水を生成し、システムの性能を損なうからである。 K_2HPO_4 塩を使用することにより、以下の反応が、上式(1)においてアノード16で生成した H^+ を使用して生成する。



図1及び図2の態様において、水性流は、12の生成チャンパーを通してポンプで送られ、直流電圧は、アノード16とカソード18の間に加えられる。 K^+ イオンは、リザーバー10から生成チャンパー12へバリア14を通して、上述した同様の方法で移動する。更に上述したように、バリア14は、リザーバー10から生成チャンパー12中への液漏れ及びイオンの拡散を防止する、高圧の物理的バリアを提供する。

樹脂のない溶液がリザーバー10で使用されるこの態様の利点の一つは、カリウム塩(例えば K_2HPO_4)は、 K^+ イオンを交換し得るイオン交換樹脂よりも安価な K^+ イオン源であることである。これは、リザーバーにカリウム塩の新鮮な原料を補充するのが容易である。実施例として、図3の態様において、1リットルリザーバーを2.0MK $_2HPO_4$ で満たして理論容量4000ミリ当量の K^+ イオンとして使用し、20mM KOHを1.0mL/分で生成すると、装置は、寿命が2500時間であることが有用であり、その K^+ イオン供給リザーバー中で塩溶液と置換する前に K^+ イオンが75%消費すると考えられる。

図4は、リザーバー10に配置された、 K^+ 型のフロースルー強酸性カチオン交換樹脂床30を示す。アノード12は、好ましくは、その出口でかつ出口部に隣接する多孔性白金電極の形態であるが、ここでは示していない。生成チャンパー12は、上述したタイプのバリア14によってリザーバー10から分離されている。この場合、カリウム塩(例えば2.0MK $_2HPO_4$)の型のカチオン溶液は、ポンプ34によって、所望の割合(例えば、0.1~2.0mL/分)で連続的に送られる。同様の原理は、カリウム塩の濃度に関連して上述されており、かつ塩のタイプもこの態様も同様に適用される。同様に、同じ流れ及び反応が、生成器12で生じる。カリウム塩溶液を連続的にポンプで送ることにより、 K^+ イオンが、遠隔リザーバー中の塩溶液が消費されるまで連続的に供給される。図4に示された態様の一つに、カリウム塩溶液が、再循環線36においてリザーバー10の出口から、遠隔リザーバー32の入口へ再循環される。当該システムは、遠隔リザーバー32中の K^+ イオン濃度が不十分なレベルに減少して、所望の濃度でKOHを一貫して生成するまで作動する。その後、装置は、遠隔リザーバー32中のカリウム塩溶液を置換することによって、補充され得る。これとは別に、非再循環

10

20

30

40

50

モードにおいて、リザーバー10に存在する溶液は、点線38によって示された廃棄に流れる。カリウム塩溶液の流速は、わずかに調節され（例えば、約0.005～0.050mL/分）、 K^+ イオンの十分な供給を提供し、所望の濃度でKOHを生成する。同様に、濃度が所望のレベルより低く落ちると、装置は、カリウム塩溶液を遠隔リザーバーに充填することによって補充される。

本発明の他の態様として、ここに示されていないが、イオン交換樹脂30がリザーバー10から除去されてもよい。これは、リザーバー10が遠隔リザーバー32からの流れで塩溶液で満たされるからである。別のシステムは、上述と同じである。

図5を参照すると、本発明の他の態様は、複数の生成チャンバー12a、12b、及び12cが連続的に結合され、それぞれが独自のカソード18a、18b、及び18cを含んで示される。生成チャンバー12a、12b、及び12cは、上述のようにバリア14a、14b、及び14cによってリザーバー10に結合される。違いは、小さな生成チャンバーと小さなバリアが存在することである。実施例として、各生成チャンバーが、80mAの電流を与えて25mMのKOHを2.0mL/分で生成すれば、KOHを3つの生成チャンバーを有するKOH生成器は、約75mMのKOHを2.0mL/分で生成できる。付加的なKOH生成チャンバーも使用してよい。2以上の生成チャンバーを使用する利点は、システムの作動電圧が、KOH生成に使用する印加電流が生成チャンバー間で分配したために、低くてもよいことである。従って、高い電流を加えて、潜在的に過剰に加熱することによって限定されることなく高い濃度の塩基を生成してもよい。

他の態様として、ここでは示していないが、2以上のカソードを生成チャンバー12中に配置して、好ましくは、チャンバーの長さに沿って水性液体流の方向で、例えば入口及び出口近傍に配置されてもよい。これは、チャンバーの電気抵抗の低下に役に立ち、それによってシステムの作動電圧の低下に役に立ち得る。

図6を参照すると、本発明の他の態様は、単数の生成チャンバー12と2つのバリア14a及び14bを使用し、チャンバー12とリザーバー10を相互に接続しているものが示される。多数のバリアを使用すると、装置作動電圧を減少できる。従って、生成チャンバー12を高い電流を加えて、潜在的に過剰に加熱することによって限定されることなく、KOHを高い濃度で生成してもよい。多数のバリアを使用する他の利点は、狭い面積の柔軟な膜が、大面積の膜よりも破裂に対する耐性があることである。

図7を参照すると、本発明のKOH生成器の使用は、イオンクロマトグラフィー又は液体クロマトグラフィーシステム中で、模式的に示されたオンラインである。原料40からの水は、上述のように、ポンプ42によって送られ、カチオン源リザーバー中のアノードを有する大容量KOH生成器44の生成チャンバー、及び電源45に接続した生成チャンバー中のカソードを通る。生成器44は、伝統的な単純イオンクロマトグラフィーシステムに直結される。ポンプ42は、伝統的なクロマトグラフィーポンプであって、KOHを生成器44から、試料インジェクションバルブ48を通して、クロマトグラフ分離培地を充填したクロマトグラフィーセパレーター50中に送られる。これとは別に、他の分離培地の形態は、実質的に永久的に結びついたイオン交換部位のない多孔質疎水性クロマトグラフ樹脂のようなものを使用してもよい。

イオンクロマトグラフィーにおいて、分離カラム50からの溶出液は、サブレッサー52を通して流れ、塩基の伝導率およびセパレーター50からの溶出液を抑制するが、試料インジェクター48を通して注入されるイオンの伝導率は抑制せずに供給する。その後、サブレッサー52からの溶出液は、フロースルー検出器54、例えば、伝導率検出器を通して、サブレッサー52からの溶出液中の分離したイオンを検出する。好適なデータシステムは、ここでは示していないが、伝統的な、伝導性セル中のサブレッサー溶出液を測定するための伝導率検出器の形態が提供され、ここでは、イオン種があるのでその濃度に比例した電気信号を生じる。生成器44を除いて、そのようなイオンクロマトグラフィーシステムは、米国特許第3897213、3920397、3925019及び3956559号明細書に記載されているように周知であり、これらは本明細書の記載に含まれるものとする。

検出器54の他の形態を使用してもよく、かつサブレッサーは、除去してもよい。当該他の形態の検出は、UV、蛍光及び電気化学を含む。

10

20

30

40

50

大容量のKOH生成器において、電気分解反応は、水素ガスと酸素ガスを生産する。クロマトグラフィーシステムで使用すると、水素ガスは、KOH溶液と共に、クロマトグラフ流路中に輸送される。水素ガスが、液体流と比較してかなりの体積で生産されると、水素の存在は、下流のクロマトグラフィー工程に有害となり得る。水素ガスの潜在的な問題は、ボイルの法則を適用することにより除去できる。流量制限器を検出器フローセルのあとに置き、全クロマトグラフシステムの圧力を上昇させる。高圧下（例えば68,948（1000psi）又はそれ以上）、水素ガスを溶出液流に比べて僅かな体積だけ加圧すると、ガスは、下流のクロマトグラフィー工程を妨害することはない。この手段には、68,948（1000psi）又はそれ以上の圧力に耐えることのできる検出器フローセルを使用することが要求される。抑制された伝導率の検出に使用するイオンクロマトグラフィにおいても、上記方法は、68,948hPa（1000psi）又はそれ以上の圧力に耐えることのできるサプレッサーを使用することが要求される。これを達成するために必要な圧力は、生成したガスの体積に依存する。しかしながら、典型的なシステムにとって、少なくとも17237～34474hPa（250～500psi）の圧力が十分である。圧力を上昇する一つの方法は、流量制限器56、例えば、微細な穴のコイル管材料（fine bore coiled tubing）を検出器の下流に接続することである（例えば、3m、0.127mm口径）。これは、検出器の上流のクロマトグラフィーシステム内の圧力を上昇する。

水素ガスに付随する潜在的な問題を除去するための他の方法は、オンラインガス除去装置を使用して、水素ガスをKOH溶液から除去することである。図8は、イオンクロマトグラフィーシステムの模式的概要を示すもので、当該システムは、大容量KOH生成器及びオンライン高圧ガス除去装置60を、図7の流量制限器56の代わりに使用する。この実行において、高圧ガス除去装置60は、大容量KOH生成器44の出口の下流に置かれ、好ましくは、生成器44と試料インジェクター48の間に置かれる。水素ガスは、KOH溶出剤が、クロマトグラフィーシステムの試料インジェクターに到達する前に、KOH溶出剤から効率的に除去されると、クロマトグラフ工程の下流は、影響されない。このシステムの一つの利点は、伝統的な検出器であるフローセル及びイオンクロマトグラフィーサプレッサーが使用し得ることである。

オンライン高圧ガス除去装置の好ましい態様の一つを図9に示す。この態様において、ガス透過性重合体管62を使用して、KOH生成溶液中の水素ガスを高圧で除去する。水性溶液67は、管64と保護管66の間に形成されたガス透過性管62の外側の環状空間64に流す。放出した水素ガスは、装置から、空間64中の流れる水性液体流によって除去される。当該空間64は、二酸化炭素を周囲空気からKOH生成液中への吸収を防止するために役立つ。空間64中の水性液体の原料の一つは、検出器溶出液である。

好ましくは、重合体管62は不活性で、かつ高破壊圧力、高ガス透過性である。ガス透過性管の内側容積は、大きな空き容積をなくすために、狭くあるべきで、これによって大容量溶出剤生成器の勾配性能を損なうことはない。内径が0.381mm（0.015インチ）未満のガス透過性管を使用することが好ましく、その結果ガス除去装置は、低い空き容量及び高い破壊圧力を有する。

数多くのポリマー、例えばポリメチルペンテン、ポリプロピレン、及びフルオロポリマー、例えば、PTFE、ETFE、PFA、及びFEPを含むポリマーから調製された重合体管は、高圧下でガス透過性であり、かつ溶出剤生成器用のガス除去管として使用されてもよい。

図8に示すオンライン高圧ガス除去装置も、大容量酸生成器中の酸溶液と共に生成した酸素ガスを除去するために使用され得る。

本発明の他の態様は、ここでは示していないが、図7のシステムは、勾配イオン又は液体クロマトグラフィー中において、KOHに加えて溶出剤成分が要求される場合に使用され得る。勾配ポンプ、例えばDionex GP-40ポンプタイプは、1以上の溶出剤成分の規定された混合物を、分離リザーバーから高圧KOH生成カラムへ送達するために使用され得る。溶出剤は、KOH生成カラムの出口末端でオンラインで生成したKOHで変性される。分離カラムに送達された最終溶出剤中のKOH濃度は、大容量KOH生成器への印加電流を調節することによって調節され得る。大容量KOH生成器で使用される勾配システムは、より高い純度の塩

10

20

30

40

50

基水酸化物溶液の使用が要求される用途に特に有用である。

図10を参照すると、本発明の他の形態が示される。ここで、リザーバー10は、カチオン塩溶液（例えば2Mの濃度の K_2HPO_4 を1リットル）の溶液を含む。バリア14は、実質的に、接合側面生成チャンパー16の全体の長さに沿って、チャンパーの内部と開放連絡して、延びている。カソード18は、穴の開いたプラチナカソードの形態であり、これは、水性流の流路に沿って、チャンパー12を通して、カソード18の両側面上の K^+ 型のイオン交換樹脂19の床と直接接して伸びている。水は、ここでは示していないが、チャンパーの上流側にある入口を通して流れる。チャンパー12で生成したKOHは、ここでは示していないが、チャンパーの下流側の出口に存在する。穴の開いたプラチナカソードは、スクリーンの形態をし、好ましくは、樹脂床の全体の長さに沿って伸びており、かつ溶液がカソードを通して通過でき、生成したKOHの効率的な除去を確保するために、穴がけられている。

10

生成チャンパー12の他の形態は、図11に示されている。この態様は図9と異なり、カチオン交換スクリーン70が穴の開いたカソード18がその一端に、バリア14がもう一端に取り付けられて使用される。アノード16とカソード18の電気通路は、バリア14、カチオン交換スクリーン10及び穴の開いたカソード18を通して伸びる。水性流は、チャンパー12の入口を通り、穴の開いたカソード18を通してカチオン交換スクリーン70中に流れる。スクリーン70では、水性流はカソードに隣接して流れ、かつスクリーン70の下流側のチャンパー出口から流出する。

当該生成チャンパーの他の態様は、ここでは示していないが、チャンパー12中の構造上の溶出剤のみが、穴の開いた白金電極スクリーンの形態で、バリア14に直接接するカソード18である。水性流は、穴の開いた白金カソードスクリーンを通して流れる。当該スクリーンは、開口の大きさが好ましくはおよそ50~100 μm のものを使用して、水性流が白金スクリーンを通して過度の圧力低下なく流れることが可能になる。好適なスクリーンは、1~5 cm^2 の大きさである。

20

当該塩基生成チャンパーの設計の他の態様が図12に示されている。図10の態様におけるように、バリア14がチャンパー12の全体の長さに沿って伸びたものである。この場合、穴の開いた白金カソード18は、非電荷スクリーン72と74でサンドウィッチになり、スクリーンは、好ましくは非荷電ポリマーの形態、例えばポリプロピレンであり、これは生成チャンパー12中の液体経路を形成する。スクリーン72及び74は、図11の態様におけるスクリーンカソードと同じ大きさであってもよい。不活性なリード、例えば白金線76は、白金カソード18と電気接触し、バリア14と直接接触する。電気電流を適用すると、少量のKOHがその場で形成される。KOHは、バリア12と白金電極18との間のイオン輸送ブリッジとして役に立つ。スクリーン72と74は、十分な多孔性を有するので、水がスクリーンを過度の圧力低下なしに通過して流れることができる。

30

図12のシステムは、第1にチャンパー12に外部で調製されたKOH溶液を充填する。このKOH溶液は、バリア12とカソード18との間のイオン輸送ブリッジとして役立つ。その後電流を加える。穴の開いたディスクカソード18とバリア14との間の良好な接触は、一方を他方に押しつけることによって維持してもよい。電極は、水性液体の流路の全部又は一部を越えて、チャンパー12を通して伸びて、流れる水性流と緊密に接触することができる。

塩基生成チャンパーの内部配置の他の態様は、アノードとカソードの間の十分な電気通路があるのでカチオンがバリアを越えて輸送でき、かつ水性流をチャンパーを通して流してKOHの効率的な生成を可能にする限りは使用されてもよい。荷電した膜の形態のカソードとバリアが実質的に全体の水性流の経路に沿って、塩基生成チャンパーを通して伸びているシステムが、非常に効率的なことがわかった。

40

当該システムは、塩基を生成すること及び具体的には、KOHを生成することに関して記載した。しかしながら、システムは、イオン交換床、バリア及び電極の極性の逆転によって酸の生成にも適用可能である。この場合、カチオン交換床よりもむしろアニオン交換床が使用される。さらに、バリアは、アニオンを通すがカチオンを通さず、液体流を阻止するタイプである。酸の生成に使用するために好適なバリアは、好適な厚さの単一又は複数のイオン交換膜から、またはイオン交換材料の塊又は棒から調製され得る。膜の好適な形態

50

は、ニュージャージー州のMembrane International of Glen Rockによって(AMI-7000アニオン交換膜の名で)供給される。

リザーバー10における原料として使用するためのカチオン又はアニオンも、所望の濃度で使用するために酸又は塩基形態において十分水溶性でなければならない。

好適なカチオンは、金属であり、好ましくはアルカリ金属、例えば、ナトリウムカリウム、リチウム及びセシウムである。高い容量のイオン交換樹脂床用の公知充填材は、そのようなカチオン又はアニオンを、樹脂がカチオン又はアニオンの原料として使用される態様で使用するために設ける。典型的に、樹脂支持粒子は、カリウム又はナトリウムの形態である。カリウムは、特に効果的な交換可能なカチオンであり、これは、高い伝導率によるものである。好ましいほかのカチオンは、テトラメチルアンモニウム及びテトラエチルアンモニウムである。同様にして、好適なカチオン分析用の交換可能なアニオンには、クロライド、サルフェート、メタンスルホネートが含まれる。

上記概念を利用して、大容量酸生成器も実施され得る。例えば、 CH_3SO_3^- イオン供給リザーバーを使用する大容量メタンスルホン酸(MSA)生成器は、実施例としてここで記載されている。MSA生成チャンバー12は、 CH_3SO_3^- の型の強塩基アニオン交換樹脂を充填し、該アニオン交換樹脂と直接接触するPtスクリーン電極(アノード)を備える。MSA生成チャンバー12は、 CH_3SO_3^- イオン供給リザーバー10と結合し、結合にはバリア14と同じ一般的形式の1以上のアニオンイオン交換バリアを使用する。バリア14は、 CH_3SO_3^- イオンの、供給リザーバーからMSA生成カラムの樹脂床への通過は可能であるが、一方で、カチオンの、 CH_3SO_3^- イオン供給リザーバーからMSA生成カラムへの通過は阻止される。バリア14も 20
低圧 CH_3SO_3^- イオン供給区画を、高圧MSA生成チャンバー12から遮断するという高圧物理的バリアの役割を演じる。

カチオン源リザーバーと同様にして、アニオン源(CH_3SO_3^-)リザーバー10は、カソード及びガス換気口を備える。反応器(体積で1又は2リットル)は、MSA塩、例えば $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{SO}_3$ の溶液で満たされる。溶液中の CH_3SO_3^- イオン濃度は、好ましくは1~2M又はそれ以上であり、そうであれば、十分な量の CH_3SO_3^- イオンがMSA生成用 CH_3SO_3^- イオン供給リザーバー中に長期間存在する。しかしながら、低濃度で CH_3SO_3^- イオンを含むMSA塩溶液は使用し得る。使用されたMSA塩のカチオンは、 CH_3SO_3^- イオン供給リザーバー中のカソードによって減少され得ないことが好ましい。塩基解離定数(pK_b)が4.5又はそれ以上であるものと定義される「弱塩基カチオン」(例えば H_4^+)を使用することが好ましく、そうであれば、溶液中の遊離 OH^- イオンの濃度は、0.1mMより低く保たれる。「強塩基カチオン」は、塩基解離定数(pK_b)が4.5未満であるものと定義される。 OH^- イオンは、 CH_3SO_3^- イオンのように、アニオン交換コネクタを越えてMSA生成カラム中に移動する。 OH^- イオンがアニオン交換コネクタを越えてMSA生成カラム中に、かなりの量が移動すると、印加電流と生成したMSA濃度との直接の直線関係は失われる。これは、 OH^- イオンが生成した H^+ イオンと、アノードで結合して水を生成し得るからで、従って、MSA生成器の性能は、損なわれる。

大容量MSAシステムを操作するために、脱イオン水をMSA生成チャンバー12を通してポンプで送り、直流電圧をアノードとカソード18に加える。加えた領域において、水の電気分解が、アノードとカソードで起きる。水は還元されて、 OH^- イオンと水素をカソードで形成 40
する。



及び、酸化されて、 H^+ イオンと酸素をアノードで形成する。



CH_3SO_3^- イオンは、バリア14を通してMSA生成チャンバー中の樹脂床中に移動し、アノードで生成した H^+ イオンと最終的に結合して、イオン又は液体クロマトグラフィー用の高純度溶出剤として使用するのに好適なMSA溶液を生成する。

大容量酸又は塩基生成器を実行すると、高純度イオン対試薬、例えばオクタンスルホン酸(OSA)及びテトラブチルアンモニウム水酸化物(TBAOH)を、移動相イオンクロマトグラフィー(MPIC)又は逆相イオン対クロマトグラフィー(RPIPC)における溶出剤として使 50

用するために生成し得る。

上述した多くは、生成した塩基又は酸をイオン又は液体クロマトグラフィー中で使用することに関連し、そのような使用は、他の分野、例えば滴定、フローインジェクション分析及び後カラムリアクターにも適用され得る。

具体的に、生成した塩基は、(a) 伝統的滴定分析、例えばDouglas A. Skoog及びDonald M. West, Fundamentals of Analytical Chemistry, 4th Edition, Saunders College Publishing, San Francisco, 1982, Chapter 8 Theory of Neutralization, p.195又はDouglas A. Skoog, Principles of Instrumental Analysis, 3rd Edition, Saunders College Publishing, San Francisco, 1985, Chapter 20 Potentiometric Methods, p.638に記載され; (b) フローインジェクション分析、例えば、Theory and Automation, Skoog, chapter 29, p.858 - 859に記載され; 及び(c) 後カラムリアクター, 例えば、Paul R. Haddad and Peter E. Jackson, Ion Chromatography, Elsevier, New York, 1988, p.387 and R.W. Frei Editor and K. Zech, Selective Sample Handling and Detection in High - Performance Liquid Chromatography, Elsevier, New York, 1988, p.387 and R.W. Frei Editor and K. Zech, Selective Sample Handling and Detection in High - Performance Liquid Chromatography, Elsevier, New York, 1988, p.396.と組み合わせて用いることができる。

以下の実施例は、本発明を更に説明するために提供される。

実施例 1

大容量 K^+ イオン供給リザーバーを用いたKOH生成器を使用するKOHの生成(図2に示す)カラム(内径18mm×長さ185mm)の型の K^+ イオン供給リザーバー10及びカラム12(内径4mm×長さ30mm)の型のKOH生成チャンバーからなる大容量KOH生成器を構成した。KOH生成チャンバーを、 $18\mu m$ で、 K^+ 型の8%架橋スルホン化スチレン/ジビニルベンゼン樹脂で充填した。 K^+ イオン供給カラムは、 $18\mu m$ の長さ175mmの床、 K^+ 型の8%架橋スルホン化スチレン/ジビニルベンゼン樹脂及び K^+ 型の $50\mu m$ ポリアクリレート樹脂の長さ10mm床からなる。当該装置を、30mAの印加電流及び10mL/分のキャリア流速の下に48時間試験した。生じたKOH溶液の伝導性及びKOH生成器の作動電圧を、試験期間を通じてモニターした。消耗プロフィール(生じたKOH溶液の伝導性対時間)及び作動電圧データを、図13に示した。装置は、44.4時間KOHの一定出力を(キャリア流速1.0mL/分で18.7mM KOH)、又は49.7ミリ当量の有用な容量を生産した。44.4時間の操作の後、 K^+ イオン供給カラム内部の弱酸性カルボキシル化樹脂床において低(less)伝導性中和領域が発展することによって、作動電圧は、275V(試験中に使用した電源の作動電圧限界)まで増大し、かつ作動電流と生じたKOH濃度の減少が観測された。これらの結果は、長期間にわたってKOH溶液を生じるための、大きな K^+ イオン供給カラムを使用する大容量KOH生成器の使用可能性を示す。

実施例 2

フロースルー K^+ イオン供給カラムを用いた大容量KOH生成器を使用するKOHの生成(図4に示す)

フロースルー K^+ イオン供給カラムを用いる大容量KOH生成器を、本発明の本実施例(図4)を評価するために構成した。カラム(内径4mm×長さ25mm)の型のフロースルー K^+ イオン源リザーバー10及びKOH生成チャンバー(内径4mm×長さ25~25mm)は、 $18\mu m$ で、 K^+ 型の8%架橋スルホン化スチレン/ジビニルベンゼン樹脂が充填され、かつ多孔性Ptフリット電極がその出口に備えられている。遠隔リザーバー中の100mMのKCl溶液を、フロースルー K^+ イオン供給カラムによって、1.0mL/分の流速で、連続的にポンプで送った。大容量KOH生成器を、10.5、21、及び30.5mAの印加電流で約23時間試験した。作動電圧は、試験中、40~60Vまで変動した。図14は、キャリア流速1.0mL/分で、かつ及び10.5、21及び305mAの印加電流で生じたKOH溶液の伝導性プロフィールを示す。生じたKOHの濃度は、印加電流に正比例した。結果は、フロースルー K^+ イオン供給カラムを用いる大容量KOH生成器を使用して、長期間にわたってKOH溶液を生じることが可能であることを示す。

実施例 3

K^+ イオン供給リザーバーを用いる大容量生成器を使用するKOHの生成(図3に示す)

K^+ イオン源リザーバー10を用いる大容量KOH生成器を、この本発明の好適な実施例(図3

10

20

30

40

50

)を評価するために構成した。KOH生成チャンパー(内径5.2mm×長さ37mm)は、18 μ mでK⁺型の8%架橋スルホン化スチレン/ジビニルベンゼン樹脂で充填され、かつ、多孔性Ptフリット電極がその出口に備えられている。K⁺イオン源リザーバー10を、2.0MのK₂HPO₄溶液で満した。大容量KOH生成器を、30mAの一定電流下で、1.0mL/分のキャリア流速で、合計832時間連続的に動かした。作動電圧は、試験の間、約60Vであった。装置を使用して生じたKOH溶液を周期的に収集し、10mM硝酸標準物質を使用して滴定し、生じたKOHの濃度を測定した。図15は、収集した溶液中のKOHの測定した濃度を示す。744時間にわたって、測定されたKOH濃度の平均は、17.7mM(n=18及びRSD=2.2%)であり、これは、理論濃度18.7mMの95%に相当する。結果は、大容量K⁺イオン供給リザーバーを用いる大容量KOH生成器を使用すると、長期間にわたりKOH溶液を生成することが可能である。

10

実施例 4

K⁺イオン供給リザーバー及び3つのKOH生成チャンパーを用いる大容量生成器を使用するKOHの生成(図5に示す)

K⁺イオン供給リザーバー及び3つのKOH生成チャンパーを用いる大容量KOH生成器を、図5に示すように構成した。各KOH生成チャンパー(内径5.2mm×長さ10mm)が、18 μ mで、K⁺型の8%架橋スルホン化スチレン/ジビニルベンゼン樹脂で充填され、かつ多孔性Ptフリット電極が、その出口に備えられている。K⁺イオン供給リザーバーを、2.0MのK₂HPO₄溶液で満した。大容量KOH生成器を使用して、印加電流10~160mA、キャリア流速1.0又は2.0mL/分の下で、KOH溶液を生成した。印加電流160mAが、2.0mL/分で50mMのKOHを生じるために維持された場合、KOH生成器に対する作動電圧は45Vであった。

20

KOH生成器を使用して、異なる印加電流で生成するKOHの濃度を、10mMの硝酸標準物質を使用する滴定によって測定した。結果を表1に要約する。このKOH生成器において、第一KOH生成チャンパー中に生成したKOH溶液は、第二及び第三KOH生成チャンパーを通して流れる。第二及び第三KOH生成チャンパー中のKOH溶液の存在は、第二及び第三チャンパー中のKOH生成に影響しなかった。このKOH生成器のパーセント電気収率は、理論的な限界に非常に近く、表1に示すように、10mAで96.8%~100mAで99.0%の範囲である。さらに生成したKOHの印加電流及び測定された濃度との間に優れた相互関係(R²=0.9998)があった(図16)。

表1 3つのKOH生成チャンパーを有する大容量KOH生成器を使用して生成した

KOHの計算及び測定した濃度

30

印加電流	流 速 (mL/min)	計算した濃 度(mM)	測定した濃度 ^a (mM)(n=3)	%収率 ^b (n=3)	%RSD 存在 率(n=3)
10mA	2.0	3.1	3.0	96.8	0.2
50mA	2.0	15.5	15.1	97.4	0.4
100mA	2.0	31.1	30.8	99.0	0.9
100mA	1.0	62.2	61.2	98.4	0.5
30mA+10mM	2.0	19.3	19.2	98.9	0.9
NaOH					
60mA+10mM NaOH	2.0	28.7	28.4	98.4	1.3

40

測定回数は3回だった。

パーセント収率は、以下の定義を使用して計算された：

パーセント収率 = (測定した濃度 - 計算した濃度) / 計算した濃度 × 100

上記の結果は、直列に多数のKOH生成チャンパーを接続することは生成したKOHの濃度を増やす実行可能な方法であることを示す。この結果は、比較的高濃度でのKOHは、大容量KOH生成器を、多数のKOH生成チャンパーと共に、過度の加熱により制限されることなく使用して、正確に生産され得ることも示す。

50

実施例 5

多数のイオン交換コネクタとKOH生成チャンバーを使用する大容量KOH生成器の評価（図6に示す）

K⁺イオン源リザーバー及びKOH生成チャンバーを、2つの多重イオン交換コネクタを有するカラムの形で使用する大容量KOH生成器は、図7で図示されたように構成された。K⁺イオン供給リザーバーを、2.0MのK₂HPO₄溶液で満たした。カラム（内径5.2mm）×長さ10mの型のKOH生成チャンバー12が、18μmで、K⁺型の80%架橋スルホン化スチレン/ジビニルベンゼン樹脂で充填され、多孔性Ptフリット電極がその出口に備えられた。KOH生成カラムをK⁺イオン供給リザーバーに、1又は2つのイオン交換コネクタ（それぞれ接触直径が5mm）を使用して、試験の間、接続した。印加電流を10～90mAまで変化し、かつ作動電圧をモニターした。キャリア流速は、2.0mL/分に維持した。

作動電圧の、印加電流への依存性を、KOH生成器で測定したものを、図17に示す。与えられた印加電流に対し、2つのイオン交換コネクタを使用する生成器に要求される作動電圧は、1つのイオン交換コネクタを使用する生成器に要求されるよりも約30パーセント低かった。多重イオン交換コネクタを単一のKOH生成カラム中で使用すると、K⁺イオン供給リザーバーから、KOH生成カラム中への、K⁺イオンの輸送のための経路が明らかに増大し、したがって、装置作動電圧は減少する。この結果は、多重イオン交換コネクタを一つのKOH生成カラム中で使用することは、比較的高濃度でKOHを生成することを容易にするための実行可能な方法であることを示唆する。

実施例 6

大容量KOH生成器のための異なるカソード配置の評価

K⁺イオン源リザーバーを使用する大容量KOH生成器を、図3に示すように構成した。K⁺イオン供給リザーバーを、2.0MのK₂HPO₄溶液で満たした。カラム（内径5.2mm×長さ10mm）の型のKOH生成チャンバーを、18μmで、K⁺型の80%架橋スルホン化スチレン/ジビニルベンゼン樹脂で充填した。KOH生成カラムを、K⁺イオン供給リザーバーに、1のイオン交換コネクタ（接触直径が5mm）を使用して接続した。3つのカソード配置を、KOH生成カラムに対して試験した。これは：1つの生成カラムのコンセントに置かれた多孔性Ptフリット（4mm直径）、2つの生成カラムの入口及び出口に置かれた多孔性Ptフリット（4mm直径）、及びKOH生成カラム中の樹脂床のまわりに巻かれて形成されるPtスクリーンである。印加電流を1.0～70mAまで変化し、作動電圧をモニターした。キャリア流速を2.0mL/分に維持した。

作動電圧の、印加電流への依存性を3つのカソード配置で作動したKOH生成器で測定したものを、図18に示す。印加電流60mAにおいて、1つの多孔性のPtフリットがカソードとして使用された場合、作動電圧は45Vであり、2つの多孔性のPtフリットがカソードとして使用された場合は40Vであり、カソードが樹脂床のまわりを巻いて形成したPtスクリーンでできていた場合、29Vであった。結果は、それを示すKOH生成器の作動電圧は、イオン交換樹脂及び電極との間の接触面を増大することによって、有意に減少され得、そのため、比較的高濃度のKOHが、過度の加熱により制限されることなく生成し得ることを示す。

実施例 7

水素ガスのオンライン高圧除去

オンライン高圧ガス透過性除去装置は、図9に示される設計に従って構成された。Biogen eral社、サンディエゴ、CAから得られるポリマー管材料（外径0.508mm（0.020インチ）×内径0.254mm（0.01インチ）×長さ1.0メートル）は、ガス透過性管材料として装置中で使用された。当該装置は、KOH溶液中の水素ガスを160mAまでの印加電流で、実施例4に記載された大容量KOH生成器を使用して除去する試験を行った。生成器のキャリア流速は、2.0mL/分だった。いくつかの実験においては、装置の出口を、2.0mL/分で96526hPa（1400psi）の圧力低下を生じる内径0.127mm（0.005インチ）のピーク（PEEK）管材料に接続した。ピーク管材料出口は、小さくて透明なガラス製の小びん中の脱イオン水中に浸され、及び、KOH溶液中の水素ガスの存在を、視覚的にモニターした（ガス泡の形成を観測することによる）。ある試験において、KOH生成器及びガス除去装置を、イオンクロマトグラフィ

10

20

30

40

50

ーシステムに、図10に示すように取り付け、伝導率検出器の基線ノイズをモニターし、及びクロマトグラフィーシステム溶出液の流れを使用して、ガス透過性管材料の外部を遮断し、放出された水素ガスを除去し、かつ周囲空気から二酸化炭素のリード吸着 (readsorption) を防いだ (図9に示す)。

オンライン高圧ガス除去装置は、水素ガスを除去することについて非常に効果的であった。水素ガス泡は、印加電流160mAまでで生成したKOH溶液中に、視覚的に観測されなかった。図19は、当該装置を使用して異なる電流で測定したベースラインピーク~ピークノイズを示す。このノイズは、従来のイオンクロマトグラフィー装置で得られたものと同様である。160mAの印加電流で、水素ガスは、約1.1mL/分の速度 (1013hPa (14.7psi) のガス体積) で生成された。したがって、装置のガス除去効率、非常に注目すべきであり、特に使用される管材料の長さが1.0メートルだけであり及びその内部体積が51 μ Lだけであったという事実を考えると注目に値する。

10

実施例 8

イオンクロマトグラフィーによる共通アニオンのアイソクラチック及び勾配分離における大容量KOH生成器の使用

大容量KOH生成器からなるイオンクロマトグラフィーシステム、オンライン高圧ガス除去装置、及び、共通のDionexイオンクロマトグラフィーシステムの構成要素は、図10に示すように構築された。使用した大容量KOH生成器は、実施例3中に記載されているものと同様であった。実施例7中に記載されているオンライン高圧ガス除去装置を使用した。Dionex AS 11のカラム (内径4mm \times 長さ250mm) を、分析的分離カラムとして使用した。アイソクラチック分離試験において、大容量KOH生成器は、40mAの一定電流を加えて、2.0mL/分で12.4mMのKOHを生成した。勾配分離試験において、大容量KOH生成器に加えた電流を、2.010~50mAまで、20秒に0.5mAステップで変化すると、2.0mL/分で0.6~15.5mMのKOH勾配を生じた。

20

図20及び21は、それぞれフロライド、クロライド、ニトレート、サルフェート及びホスフェートの典型的なアイソクラチック及び勾配分離を示す。図22は、大容量KOH生成器を使用して生じた16連続KOH勾配の再生可能なオーバーレイを示す。KOH勾配の間のクロマトグラフベースラインシフトが図21に示すクロマトグラムにおいて、50nS未満であったことは、注目に値する。同じ水酸化物勾配が従来の勾配ポンプを使用して生じた場合、ベースラインシフトは通常約500~1500nSである。これらの結果は、高純度KOH溶液が、大容量KOH生成器を使用して再現的に生成されてもよく、及び、イオンクロマトグラフィーにおける溶出剤として効果的に使用され得ることを示す。結果は、さらに、イオンクロマトグラフィー方法の性能が向上し得ることを示唆する。これは、次の実施例にて図示したように、オンラインで生じられる高純度水酸化物溶液を使用すると、勾配分離の間に最小のベースラインシフトとなるからである。

30

実施例 9

イオンクロマトグラフィーによる高純度水中の微量アニオンの測定における大容量KOH生成器の使用

Dionexアプリケーションノート113は、高純度水中の微量アニオンの測定のための方法を記載する。この方法において、大容量方向インジェクション技術が使用され (試料ループは750 μ Lである)、標的アニオンは、NaOH勾配を使用しているDionex microbore AS 11のカラム (内径2mm \times 長さ250mm) で分離される。図23は、NaOH勾配 (0.5~26mM NaOH) が勾配ポンプを使用して生じ、かつNaOH溶液を従来の方法によって、調製した場合に得られた典型的クロマトグラムを示す。ベースラインシフトは、勾配の間、約500nSである。ベースラインシフトが起こるのは、NaOH溶液が、周囲空気中に二酸化炭素と溶液調製及び使用の間に、注意しても簡単に汚染されるからである。

40

大容量KOH生成器によって、生じた高純度KOH溶出剤を使用する利点を示すために、実施例8で使用したものと同様のイオンクロマトグラフィーシステムを構築した。Dionex microbore AS-11カラムを分析的分離カラムとして使用した。大容量KOH生成器に加えられる電流を、0.4~21mAに17秒につき0.4mAで変化させ、0.5mL/分で0.5~26mMのKOH勾配を生じた

50

。図24は、10のアニオンを0.9~3.0ppbのレベルで加えた (spiked) 脱イオン水の試料に対して得られた典型的なクロマトグラムを示す。大容量KOH生成器で生じたKOH溶液は、カーボネート汚染が実質的にないので、観測されたベースラインシフトは、勾配の間、80nS未満であった。KOH生成器を使用して達成される勾配の間の非常により小さいベースラインシフトは、当該方法の性能の改良になる。これらの結果は、イオンクロマトグラフィー法の性能が、大容量KOH生成器を使用することにより向上され得ることを示唆する。

実施例10

大容量 CH_3SO_3^- イオン供給リザーバーを用いる大容量MSA生成器を使用するメタンスルホン酸 (MSA) の生成

CH_3SO_3^- イオン供給リザーバーを使用する大容量MSA生成器を、本発明の好適な実施例を評価するために構成した。MSA生成カラム (内径7mm×長さ10mm) が、20 μm で、 CH_3SO_3^- 型の8%架橋強塩基 (第四アミン官能基) スチレン/ジビニルベンゼン樹脂で充填され、Ptスクリーンカソードを備えている。 CH_3SO_3^- イオン供給リザーバーを、2.0M $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{SO}_3$ 溶液で満たした。大容量MSA生成器を使用して、印加電流10~100mAで変動し、かつ1.0又は2.0 mL/分のキャリア流速で、MSA溶液を生成した。大容量MSA生成器用の作動電圧は、10mAで9.5V、50mAで30V及び100mAで38.5Vであった。10、40及び80mAで生じたMSA濃度は、10mMのNaOH標準物質を使用する滴定により測定された。図25は、印加電流と生成したMSAの測定した濃度との間に、優れた相関関係 ($R^2 = 0.9997$) があったことを示す。ある試験において、大容量MSA生成器に加えた電流は、28.5mA~70mAまで5秒につき1.0mAステップで変化すると、1.0mL/分で17.7mM~43.5mMのMSA勾配を生じた。図26は、大容量MSA生成器を使用して生成した16連続MSA勾配の再生可能なオーバーレイを示す。これらの結果は、それを示す大容量MSA生成器は、MSAを所望の濃度で正確にかつ再現的に生成するために使用され得ることを示す。

実施例11

イオンクロマトグラフィーによるカチオンの分離における大容量MSA生成器の使用

大容量MSA生成器、オンライン高圧ガス除去装置及び共通のDionexイオンクロマトグラフィーシステム構成要素から成るイオンクロマトグラフィーシステムを、構築した。実施例10中に記載された大容量MSA生成器を使用した。実施例7中に記載されたオンライン高圧ガス除去装置を使用した。Dionex CS 12Aカラム (内径4mm×長さ250mm) を分析的分離カラムとして使用した。大容量MSA生成器に加えられる電流は、28.5mA~70mAまで5秒につき1.0mAステップで変化すると、1.0mL/分で17.7mM~43.5mMのMSA勾配を生じた。ある試験において、1.0mL/分で17.7mM~43.5mMのMSA勾配は、Dionex GP40勾配ポンプを、脱イオン水と試薬級から調製した100mM MSA溶液とで使用することによって、生成した。

図27は、大容量MSA生成器を用いたMSA勾配を使用する、10カチオンの代表的な勾配分離を示す。図28は、10カチオンを標準以下で低い $\mu\text{g/L}$ で加えた高純度水試料で得られた2つの代表的なクロマトグラムのオーバーレイを示す。これは、大容量MSA生成器又はGP40勾配ポンプで生成した同一のMSA勾配を使用する。結果は、MSA生成器勾配は、GP40ポンプ勾配より、低い検出器バックグラウンドかつ小さいベースラインシフトを勾配の間、生成したことを示す。これらの改良が、事実に戻されてもよい大容量MSA勾配を使用して生成したMSA溶液は、高純度で、かつ試薬グレードMSA中に存在してもよい汚染物質がない。

この結果は、さらに、GP40ポンプ勾配を使用して得られたクロマトグラム中の、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムの溶出は、MSA生成器勾配を使用して得られたクロマトグラムと比較して約1分遅れたことを示す。大容量MSA生成器及びオンライン高圧ガス除去装置を使用するイオンクロマトグラフィーシステムにおいて、2つの装置の全ての空の (dead) 体積は、0.1mL未満であった。他方、使用したGP40勾配ポンプは、全空の体積が約1.0mLであった (空白の体積が構成は、弁及びポンプヘッドに比例した)。図29は、生成したMSA勾配を、大容量MSA生成器及びGP40勾配がポンプで比較したものを示す。この結果は、MSA生成器勾配のプロフィールが、MSA勾配の最小の遅れを有した一方で、GP40勾配ポンプを使用した場合、顕著な勾配の遅れが観測されたことを示す。

【図1】

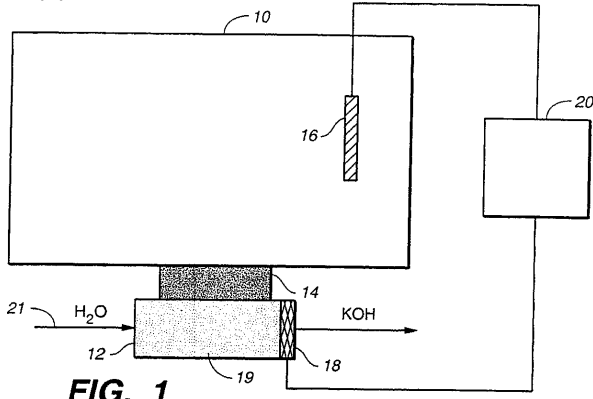


FIG._1

【図3】

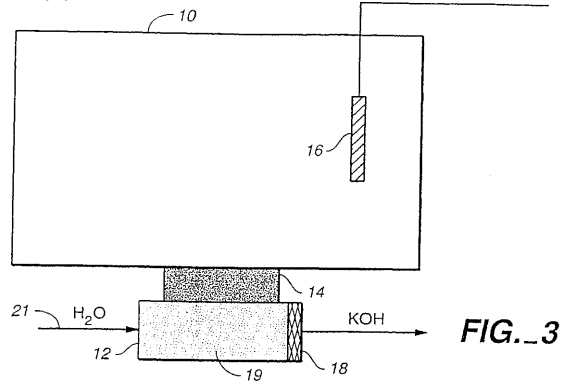


FIG._3

【図2】

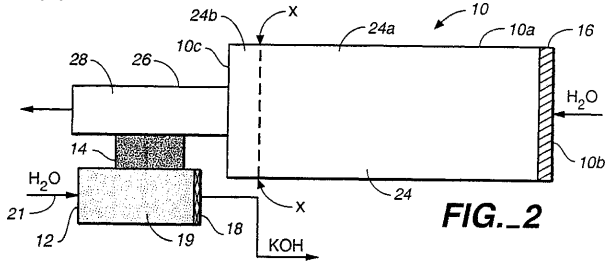


FIG._2

【図4】

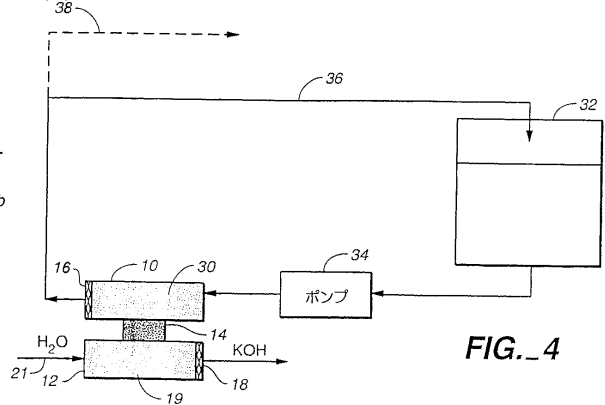


FIG._4

【図5】

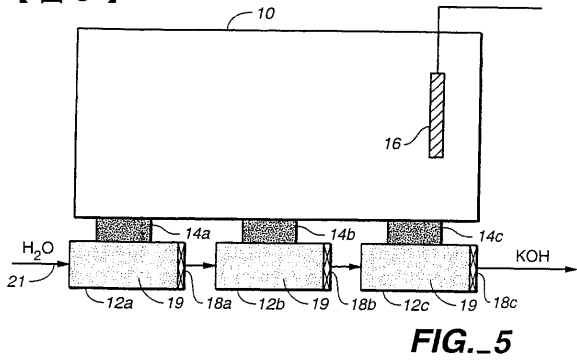


FIG._5

【図7】

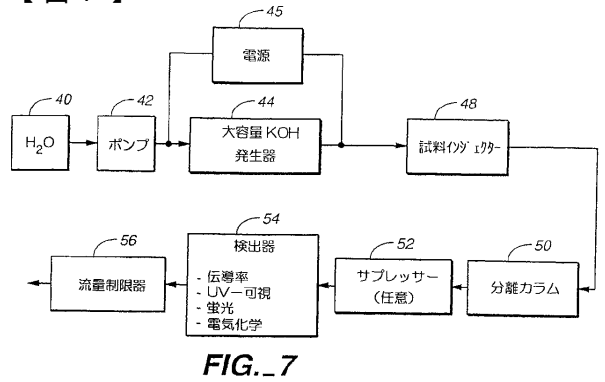


FIG._7

【図6】

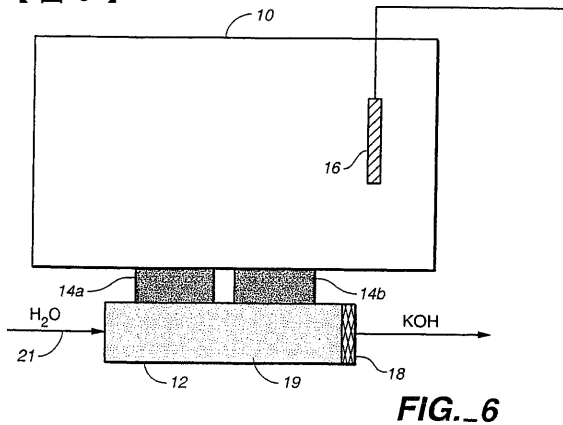


FIG._6

【図8】

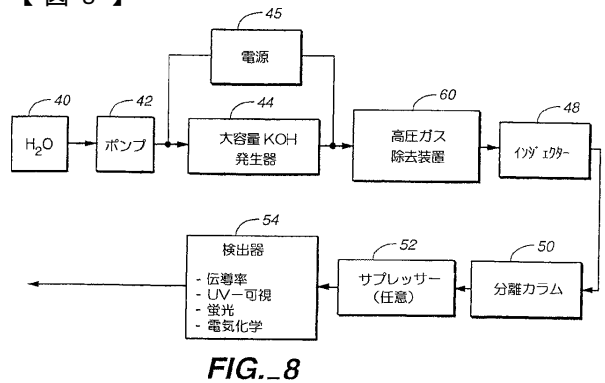
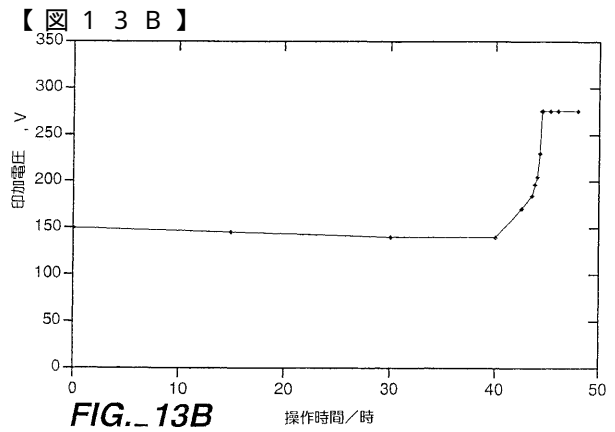
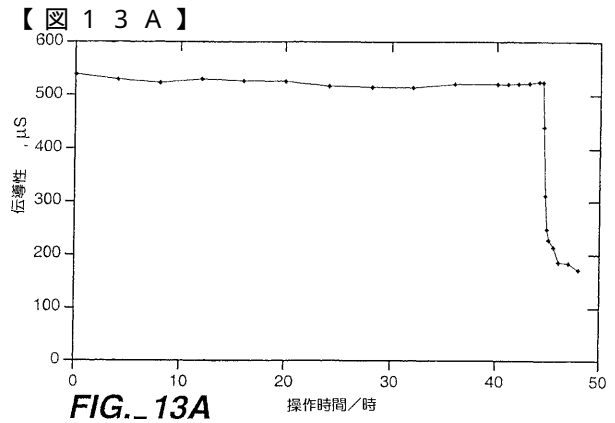
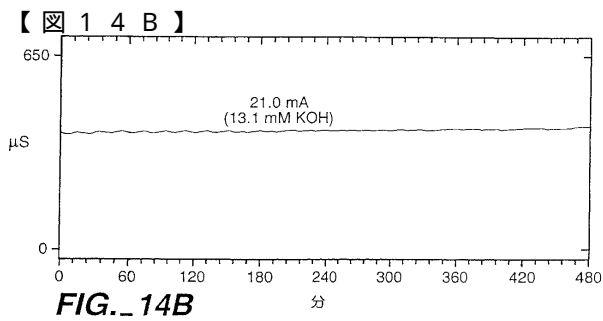
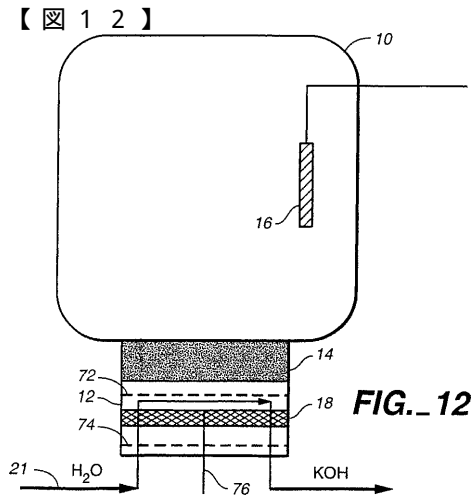
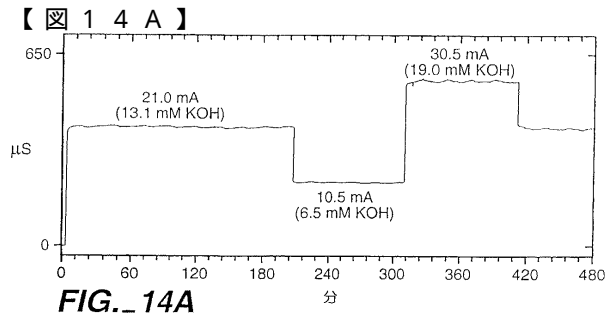
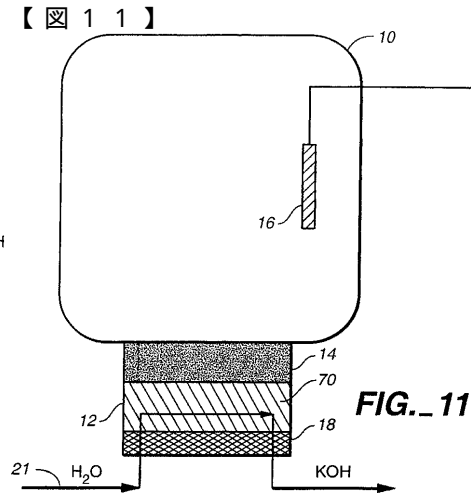
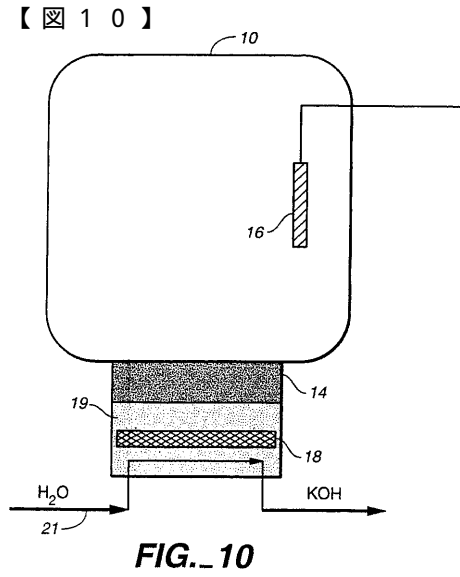
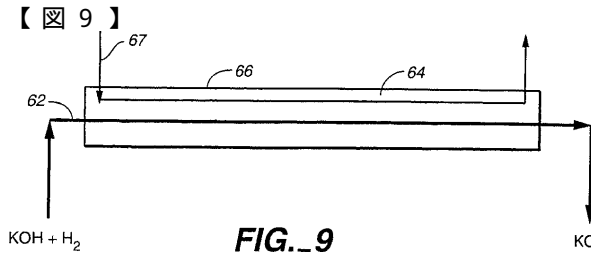
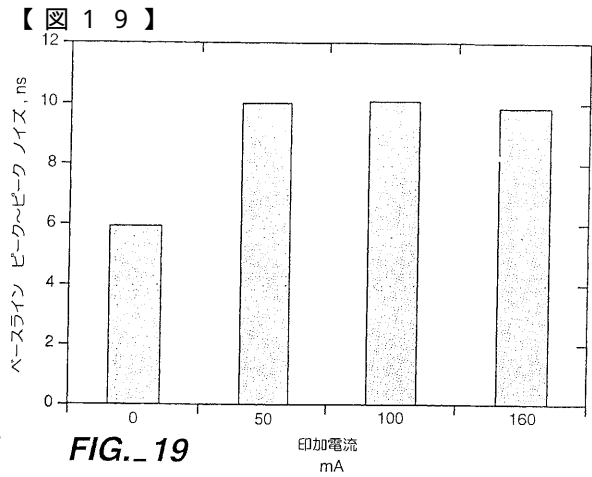
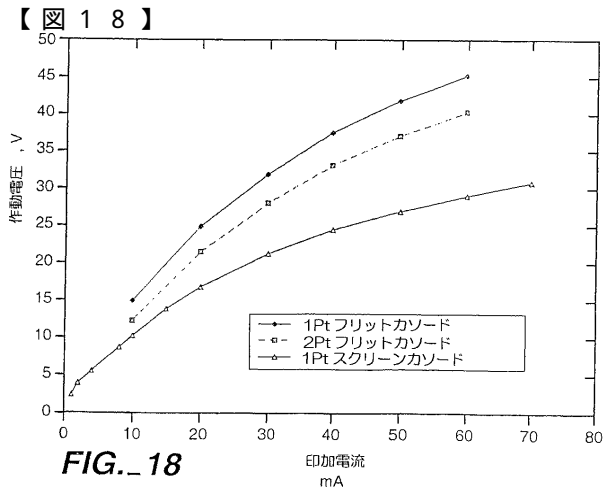
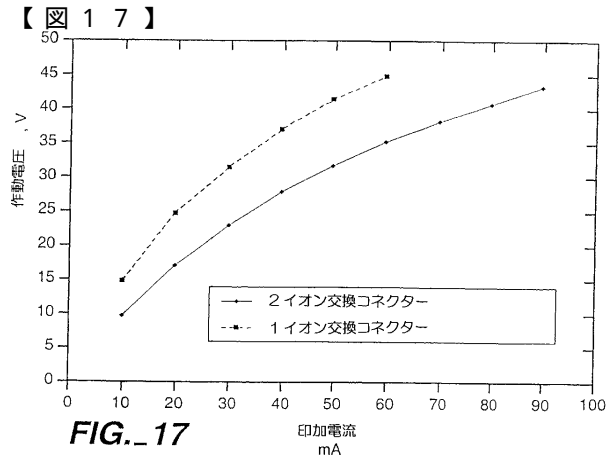
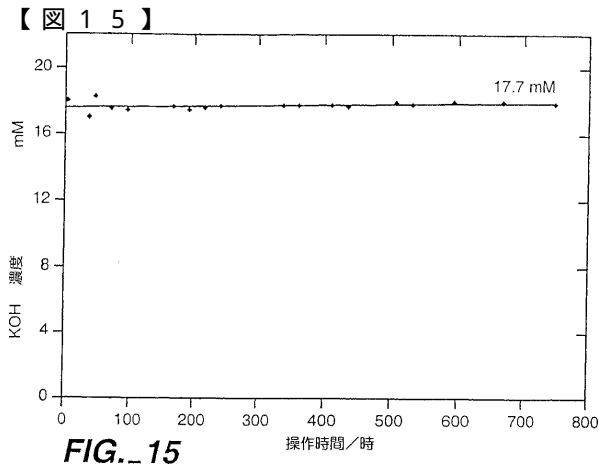
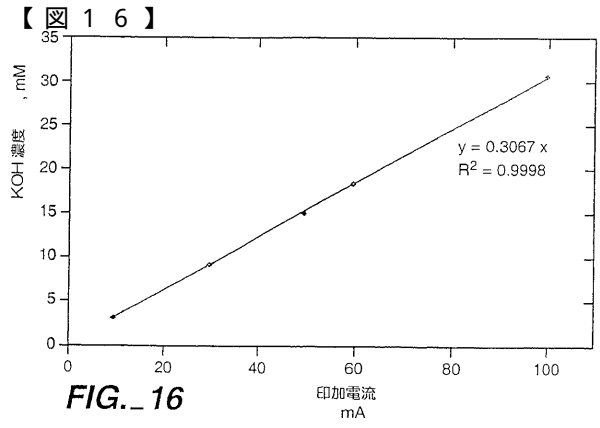
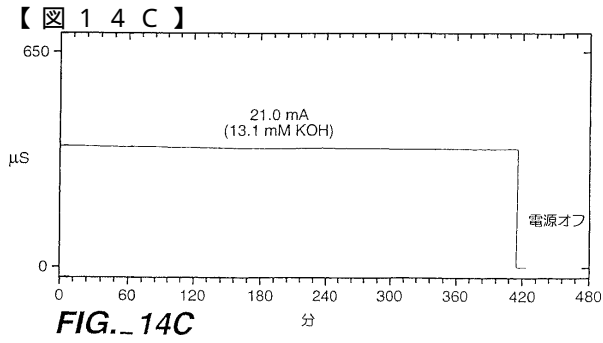
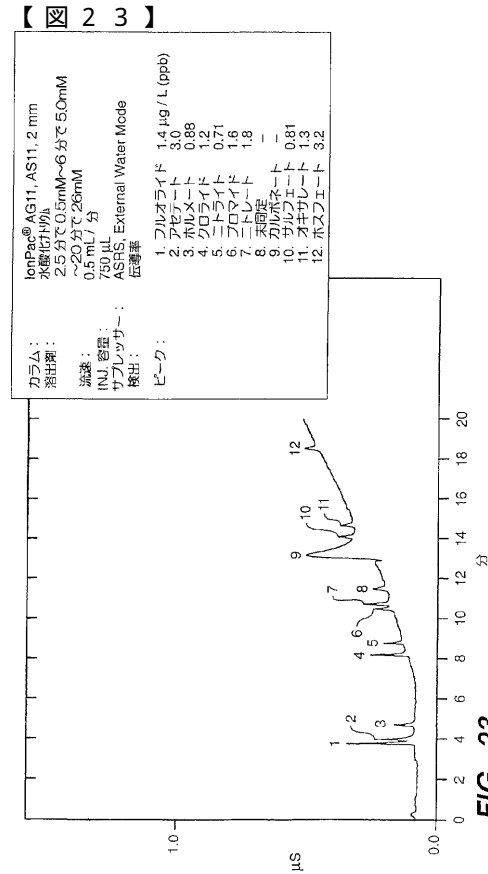
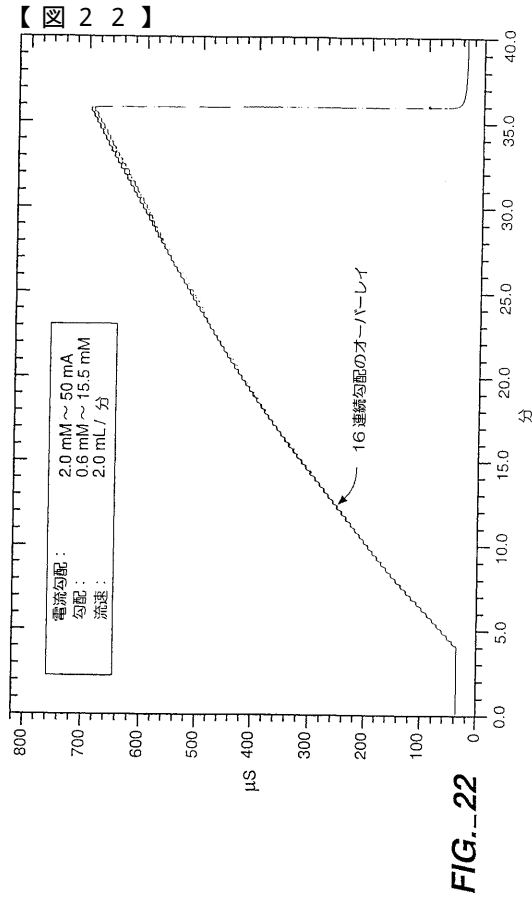
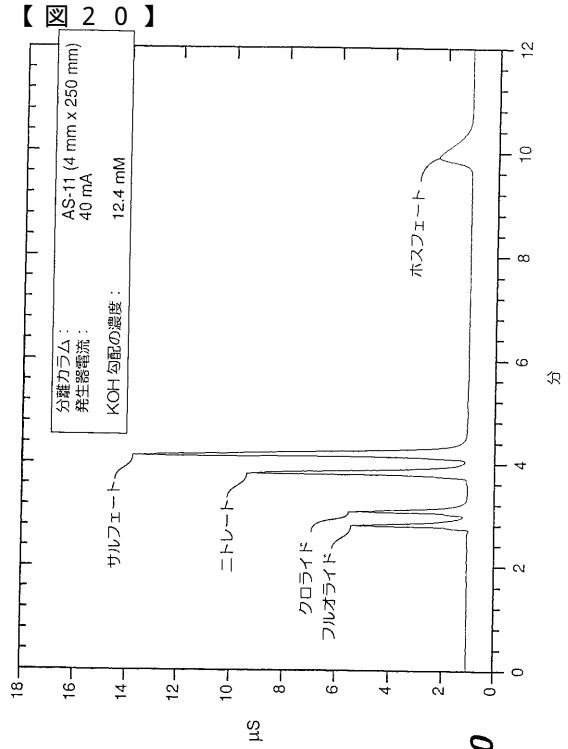
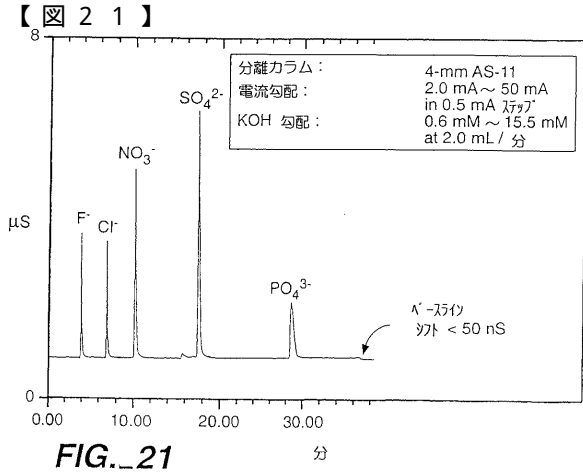
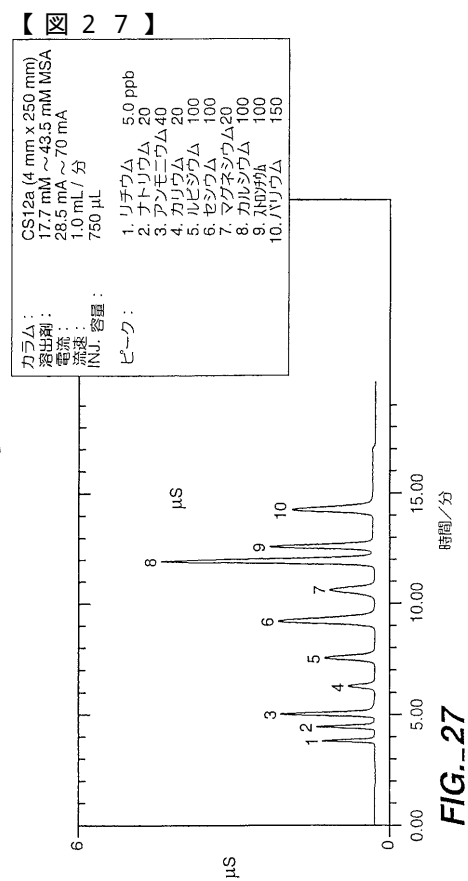
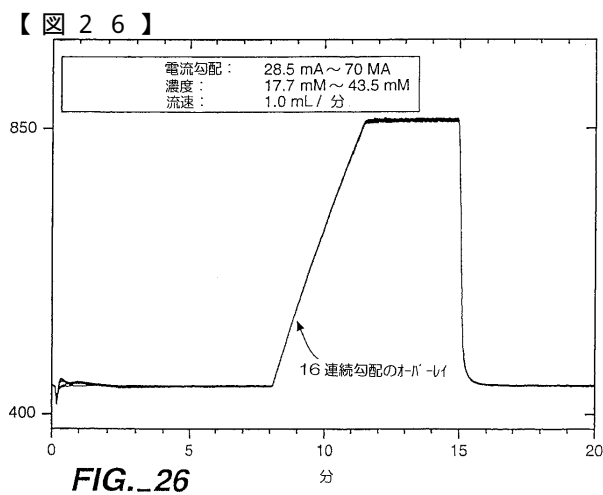
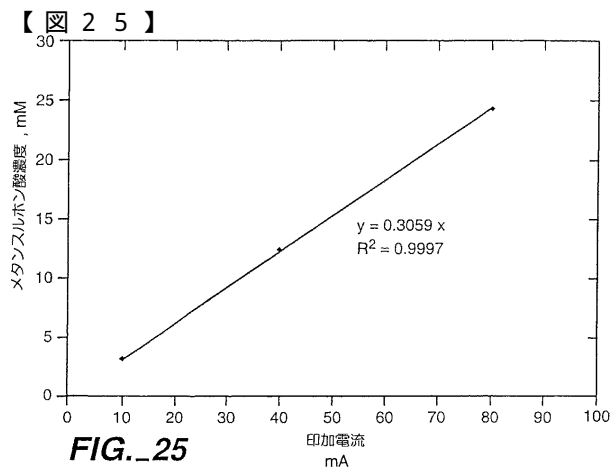
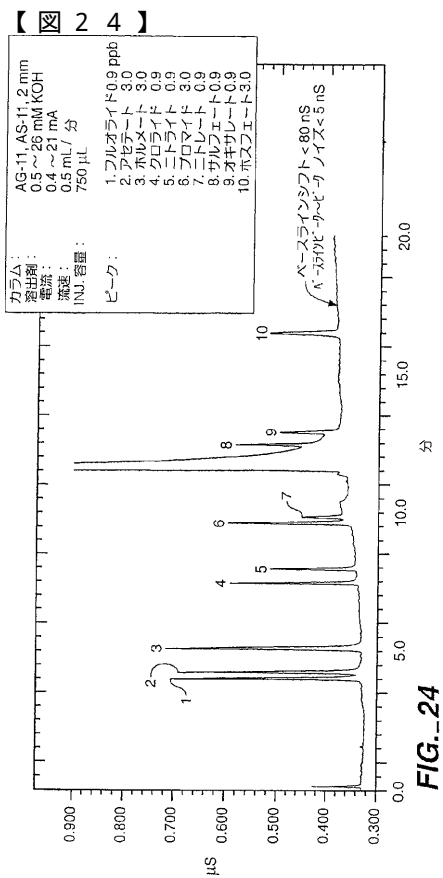


FIG._8









【 28 】

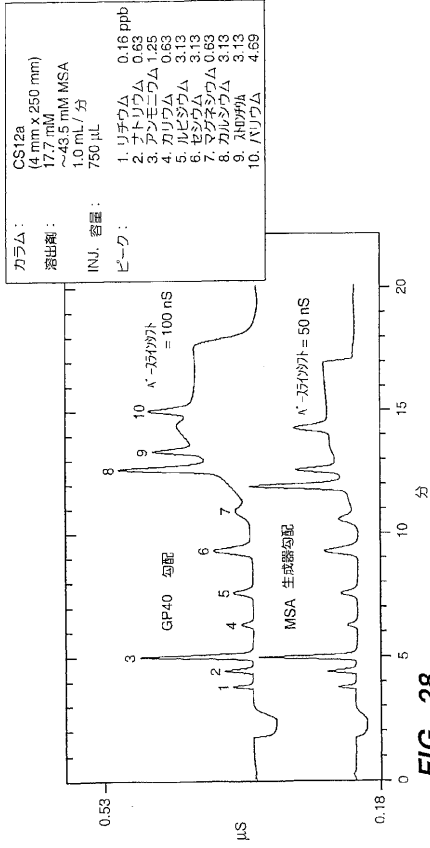


FIG._28

【 29 】

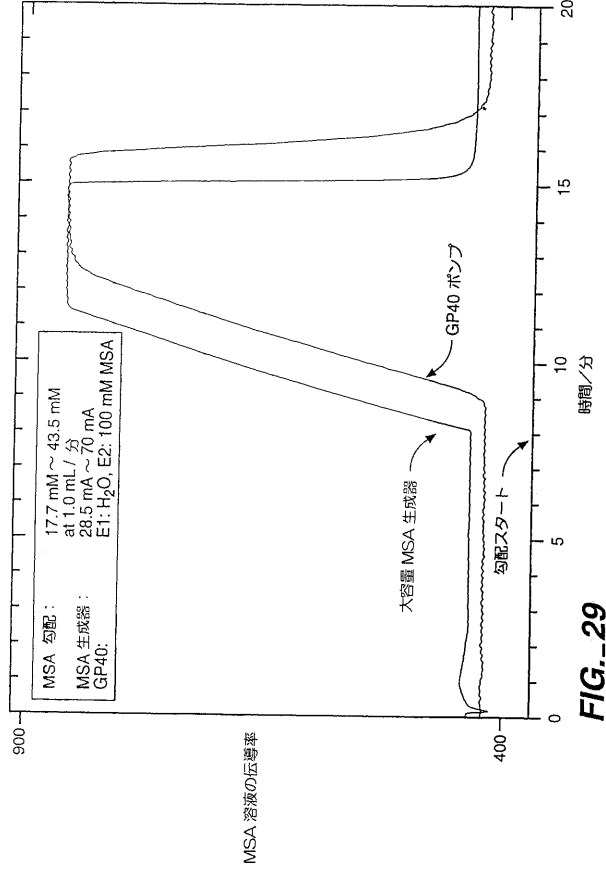


FIG._29

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 今城 俊夫

(74)代理人

弁理士 小川 信夫

(74)代理人

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 リュー ヤン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95051 サンタ クララ ルーズヴェルト コート 2
349

(72)発明者 スモール ハミシュ

アメリカ合衆国 ミシガン州 49654 リーランド オックスフォード ドライブ 4176

(72)発明者 アヴダロヴィック ネボイサ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95129 サン ホセ グレイウッド ドライブ 147
0

審査官 山村 祥子

(56)参考文献 特開平05 - 018948 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G01N 30/00 - 96

B01D 15/08

B01J 39/06

B01J 41/06