



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월30일
(11) 등록번호 10-1127317
(24) 등록일자 2012년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 30/26 (2006.01) G01N 30/02 (2006.01)
B01D 61/44 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7004272
(22) 출원일자(국제) 2003년09월09일
심사청구일자 2008년09월09일
(85) 번역문제출일자 2005년03월11일
(65) 공개번호 10-2005-0042815
(43) 공개일자 2005년05월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/028511
(87) 국제공개번호 WO 2004/024302
국제공개일자 2004년03월25일
(30) 우선권주장
10/241,361 2002년09월11일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR100322162 B1*
US05567293 A1*
WO2002004940 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이오넥스 코퍼레이션
미국 94086 캘리포니아 쉐니베일 타이탄 웨이
1228
(72) 발명자
리유, 안
미국 95051 캘리포니아 산타클라라 루즈벨트 코트
2349
아브다로빅, 네보자
미국 95014 캘리포니아 쿠퍼티노 스티븐스 크릭
불러바드 20350
(74) 대리인
이정훈, 남상선

전체 청구항 수 : 총 44 항

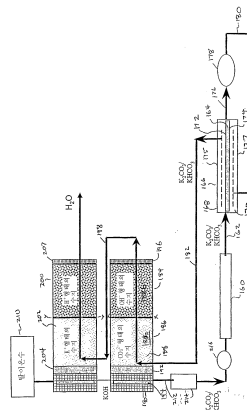
심사관 : 노영철

(54) 발명의 명칭 전해 용리액 발생 장치 및 이의 사용 방법

(57) 요약

산 또는 염기는 수용액에서 하기의 단계에 의해 발생된다: (a) 제 1 산 또는 염기 발생 영역(50)에 수성 액체와 인접하게 제 1 이온의 소스(40)를 제공하는 단계로서, 상기 제 1 이온 소스 및 제 1 영역은, 액체 흐름을 실질적으로 방해하고 상기 제 1 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 1 배리어(46)(예, 음이온 교환막)에 의해 서로 분리되어 있는 단계와; (b) 제 2 산 또는 염기 발생 영역(48)에 수성 액체와 인접하게 반대 전하의 제 2 이온의 소스(40)를 제공하는 단계로서, 상기 제 2 이온 소스 및 제 2 영역은, 액체 흐름을 실질적으로 방해하고 상기 제 2 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 2 배리어(44)에 의해 서로 분리되어 있는 단계와; (c) 상기 제 1 영역 및 제 2 영역을 통해 전위(52, 54)를 인가하여 상기 제 1 배리어를 가로질러 이온을 운반함으로써 상기 영역들중 하나의 영역에서 산 함유 용액을 발생시키고 또다른 하나의 영역에서 염기 함유 용액을 발생시키는 단계. 상기 발생된 산 및 염기는 결합되어 염(62)을 형성할 수 있다. 또한, 상기 방법을 수행하기 위한 전기분해 장치가 제공된다. 상기 생성물 용액들은 코로마토그래피 분리 매질(70)을 위한 성분으로 이용될 수 있다. 상기 성분은 상기 이온을 재사용하기 위하여 막 역제제(74)에 의하여 재생될 수 있다.

대표도 - 도6



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 제 1 산 또는 염기 발생 영역에 수성 액체와 인접하게 제 1 이온의 소스를 제공하는 단계로서, 제 1 이온 소스 및 제 1 영역은, 액체 흐름을 방해하고 제 1 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 1 배리어에 의해 서로 분리되어 있는 단계;

(b) 제 2 산 또는 염기 발생 영역에 수성 액체와 인접하게 제 1 이온과 반대 전하의 제 2 이온의 소스를 제공하는 단계로서, 제 2 이온 소스와 제 2 영역은 액체 흐름을 방해하고 제 2 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 2 배리어에 의해 서로 분리되어 있는 단계;

(c) 제 1 영역을 통해 전위를 인가하여 제 1 영역을 제 1 전하와 반대인 전하로 전기적으로 대전시키고 제 2 영역을 통해 전위를 인가하여 제 2 영역을 제 1 영역의 전하와 반대인 전하로 전기적으로 대전시킴으로써 제 1 배리어를 가로질러 양전하 또는 음전하인 제 1 전하의 이온을 이동시켜, 제 1 영역 및 제 2 영역 중 하나의 영역에서는 수산화 이온을 발생시키고, 제 1 영역 및 제 2 영역 중 다른 하나의 영역에서는 히드로늄 이온을 발생시키고 각각 제 1 영역 및 제 2 영역의 전하들과 반대 전하의 이온들을 제 1 배리어 및 제 2 배리어를 가로질러 이동시켜 제 1 영역 및 제 2 영역에서 수산화 이온 또는 히드로늄 이온과 결합하여 제 1 영역 또는 제 2 영역 중 하나의 영역에서는 산 함유 수용액을 발생시키고 다른 하나의 영역에서는 염기 함유 수용액을 발생시키는 단계; 및

(d) 상기 발생된 산 함유 수용액과 염기 함유 수용액을 혼합하여 염 함유 수용액을 형성하는 단계를 포함하는 산 및 염기를 발생하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 제 1 영역 및 제 2 영역이 별도의 제 1 챔버 및 제 2 챔버에 각각 존재하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 제 1 이온 소스 및 제 2 이온 소스가 제 1 이온의 염 용액 및 제 2 이온의 염 용액을 포함하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 염 용액이 하나의 챔버에 함유되어 있는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 제 1 이온의 소스 및 제 2 이온의 소스가 제 1 배리어와 제 2 배리어 사이에 배치된 염 용액의 공동 저장소를 포함하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 제 1 배리어 및 제 2 배리어가 연속적인 배리어의 일부인 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 제 1 배리어 및 제 2 배리어가 서로 독립적인 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 전위가 제 1 영역 및 제 2 영역과 각각 전기적으로 소통하는 반대 전하의 제 1 전극과 제 2 전극의 사이에 인가되는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 제 1 전극 및 제 2 전극이 각각 제 1 영역 및 제 2 영역과 접촉되어 있는 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 제 1 전극이 제 1 이온 소스와 접촉하며, 제 2 전극이 제 1 영역과 접촉되어 있는 방법.

청구항 11

제 2 항에 있어서, 염 함유 수용액이 크로마토그래피 분리 매질을 통해 시료 분석물 용액과 함께 크로마토그래피 용리액으로서 유동하여 분석물이 크로마토그래피 분리되는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 산 함유 수용액이 크로마토그래피 분리 매질을 통해 시료 분석물 용액과 함께 크로마토그래피 용리액으로서 유동하여 분석물이 크로마토그래피 분리되는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 염기 함유 수용액이 크로마토그래피 분리 매질을 통해 시료 분석물 용액과 함께 크로마토그래피 용리액으로서 유동하여 분석물들이 크로마토그래피 분리되는 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 수성 액체가 상기 제 1 챔버를 통해 유동하고 챔버에서 발생하는 산 또는 염기를 혼합이 일어나는 제 2 챔버로 운반하는 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 제 1 이온 소스 및 제 2 이온 소스가 제 1 이온 및 제 2 이온의 실질적으로 비유동성인 제 1 용액 및 제 2 용액을 각각 포함하는 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 제 1 이온 소스 및 제 2 이온 소스가 유동 용액(flowing solution)을 포함하는 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 제 1 이온 소스 및 제 2 이온 소스가 산, 염기 또는 염의 수용액들로 구성되는 군에서 선택되는 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 제 1 영역 및 제 2 영역이 제 1 배리어 및 제 2 배리어에 인접한 반대 전하의 이온 교환 매질을 포함하는 방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서, 제 1 이온 소스 및 제 2 이온 소스가 별도의 제 1 저장소 및 제 2 저장소에 각각 포함되는 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 제 1 이온 소스 저장소 및 제 2 이온 소스 저장소 중 하나가 제 1 이온 또는 제 2 이온을 포함하는 실질적으로 비유동성인 용액을 포함하며, 제 1 이온 소스 저장소 및 제 2 이온 소스 저장소 중 또다른 하나가 제 1 이온 및 제 2 이온 중 또다른 하나를 포함하는 교환가능한 이온을 갖는 액체 흐름 통과 이온 교환 매질(liquid flow-through ion exchange medium)을 포함하는 방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서, 제 1 이온 소스가, 제 1 이온 저장소에 배치되고 교환가능한 제 1 이온을 갖는 제 1 저장소 이온 교환 흐름 통과 매질을 포함하고, 제 1 이온의 용액이 제 1 저장소 이온 교환 매질을 통해 유동하는 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 분석 시료 및 염 함유 수용액이 크로마토그래피 분리 매질을 통해 유동한 다음, 억제제 맨

브레인에 의하여 재생 흐름 채널(regenerant flow channel)로부터 분리되는 막 억제제의 크로마토그래피 유출 흐름 채널을 통해 유동하고, 상기 방법이 상기 제 1 저장소 이온 교환 수지를 통해 유동하는 상기 재생 흐름 채널에 제 1 이온을 포함하는 용액을 형성하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 23

제 20 항에 있어서, 제 2 이온 소스가 제 2 저장소에 배치되는 이온 교환 매질을 포함하고, 재생 흐름 채널에서 형성되는 이온 용액이 제 1 이온 및 제 2 이온의 염이고, 상기 방법이 형성된 염을 상기 제 2 저장소를 통해 유동시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 전위가 제 2 저장소 이온 교환 매질을 가로질러 인가되고, 상기 방법이 제 2 챔버의 전하와 반대 전하의 제 2 이온 교환 매질의 출구에 인접한 전극을 지나 상기 형성된 염 용액을 유동시켜 상기 제 1 이온을 상기 전극 쪽으로 전기이동시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 제 1 저장소에서 유출되는 제 1 이온 함유 용액이 제 1 이온 소스를 포함하는 제 1 저장소 내의 제 1 이온 용액과 동일 전하의 교환 이온을 갖는 제 2 저장소 이온 교환 매질을 통해 유동하는 방법.

청구항 26

제 1 항에 있어서, 제 1 이온 소스가 제 1 이온 소스 저장소를 포함하고, 제 2 이온 소스가 제 2 이온 소스 저장소를 포함하고, 상기 방법은

(e) 용리액으로서 형성된 염 함유 용액을 분석 시료와 함께 크로마토그래피 분리 매질을 통해 유동시키는 단계;

(f) 크로마토그래피 유출물을, 제 1 이온과 동일 전하의 교환가능한 이온을 갖는 이온 교환 매질을 포함하는 억제제를 통해 유동시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 27

제 1 항에 있어서, 제 1 전위가 하나의 전극이 상기 제 1 저장소와 전기적으로 소통하고 또다른 하나의 전극이 상기 제 1 영역과 전기적으로 소통하는 반대 전하의 제 1 쌍의 전극들의 사이에 인가되고, 제 2 전위가 하나의 전극이 상기 제 2 저장소와 전기적으로 소통하고 또다른 전극이 상기 제 2 영역과 전기적으로 소통하는 반대 전하의 제 2 쌍의 전극들의 사이에 인가되는 방법.

청구항 28

제 1 항에 있어서,

(e) 염 함유 용액의 pH 값을 전기분해적으로 변경하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서, 염 함유 용액에서 염의 음이온이 약산인 방법.

청구항 30

제 29 항에 있어서, 염 함유 용액이 알칼리 금속 카보네이트이고, 전기분해적으로 변경된 염 함유 용액이 알칼리 금속 카보네이트와 비카보네이트의 용액을 포함하는 방법.

청구항 31

산 또는 염기 함유 수용액을 발생하는 방법에 있어서,

(a) 제 1 이온과 동일 전하의 교환가능한 이온을 갖는 이온 교환 매질을 포함하는 제 1 영역에 수성 액체와 인접하게 제 1 이온의 소스를 제공하는 단계로서, 제 1 이온 소스 및 제 1 영역은, 액체 흐름을 방해하고 제 1 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 1 배리어에 의해 서로 분리되어 있는 단계;

(b) 제 2 이온과 동일 전하의 교환가능한 이온을 갖는 이온 교환 매질을 포함하는 제 2 영역에 수성 액체와 인

접하게 제 1 이온과 반대 전하의 제 2 이온의 소스를 제공하는 단계로서, 제 2 이온 소스 및 제 2 영역은, 액체 흐름을 방해하고 제 2 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 2 배리어에 의해 서로 분리되고, 제 1 이온 및 제 2 이온은 (1) 산 형성 이온 또는 염기 형성 이온으로 구성되는 그룹 또는 (2) 상기 이온 (1)과 반대 전하의 수산화 이온 또는 히드로늄 이온으로 구성되는 그룹에서 선택됨으로써, 제 1 배리어는 그룹 (1) 또는 (2)의 이온을 통과시키지만 둘 모두는 통과시키지 못하고 제 2 배리어는 상기 제 1 배리어에 반대 전하의 이온을 통과시키는 것인 단계;

(c) 제 1 영역을 통해 전위를 인가하여 제 1 영역을 제 1 배리어를 가로질러 이동되는 이온의 전하와 반대 전하로 대전시키고 제 2 영역을 통해 전위를 인가하여 제 2 영역을 제 1 영역의 전하와 반대 전하로 대전시킴으로써, 제 1 배리어 및 제 2 배리어를 가로질러 제 1 영역 및 제 2 영역내의 이온 교환 매질내로 운반된 이온들을 결합시켜 수용액 상태로 산 또는 염기를 발생시키는 단계를 포함하는 산 또는 염기 함유 수용액을 발생시키는 방법.

청구항 32

제 31 항에 있어서, 제 1 영역 및 제 2 영역이 별도의 제 1 챔버 및 제 2 챔버에 각각 형성되어 있는 방법.

청구항 33

제 31 항에 있어서, 제 1 영역 및 제 2 영역이 하나의 챔버내에 형성되어 있는 방법.

청구항 34

제 31 항에 있어서, 제 1 이온 소스 및 제 2 이온 소스가 제 1 이온 저장소 및 제 2 이온 저장소에 각각 존재하는 방법.

청구항 35

산, 염기 또는 염 함유 수용액을 발생시키기 위한 장치에 있어서,

(a) 제 1 산 또는 염기 발생 영역에서 수성 액체에 인접한 제 1 이온의 소스로서, 제 1 저장소와 제 1 영역은, 제 1 배리어 부분을 통한 액체 흐름을 방해하고 제 1 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 1 배리어 부분에 의해 서로 분리되어 있는 것인, 제 1 이온 소스와,

(b) 제 2 산 또는 염기 발생 영역에서 수성 액체에 인접한 제 1 이온과 반대 전하의 제 2 이온의 소스로서, 제 2 이온 소스와 제 2 영역은, 제 2 배리어 부분을 통한 액체 흐름을 방해하고 제 2 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 2 배리어 부분에 의해 서로 분리되어 있고, 제 1 발생 영역 및 제 2 발생 영역은 서로 유체 소통되며, 이에 의해 상기 개개 영역에서 발생된 제 1 이온 및 제 2 이온은 배출구를 구비하고, 임의적으로 제 1 영역 또는 제 2 영역 중 하나를 포함하는 혼합 챔버에서 혼합하여 액체 크로마토그래피용 용리액으로서의 염 함유 용액을 형성시키는, 제 2 이온 소스, 및

(c) 제 1 영역과 전기적으로 소통하는 제 1 전극 및 제 2 영역과 전기적으로 소통하는 제 2 전극으로서, 전원 공급부에 결합될 때, 전류가 제 1 영역 및 제 2 영역을 통해 제 1 전극과 제 2 전극 사이를 통과하도록 배치된 제 1 전극 및 제 2 전극을 포함하는, 산, 염기 또는 염 함유 수용액을 발생시키기 위한 장치.

청구항 36

제 35 항에 있어서,

(d) 상기 제 2 영역과 유체 소통하는 크로마토그래피 분리기를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 37

제 35 항에 있어서, 역제제 멤브레인에 의해 재생 흐름 채널로부터 분리되어 있는 크로마토그래피 유출 흐름 채널을 포함하는 역제제 멤브레인을 추가로 포함하며, 재생 흐름 채널이 상기 제 1 이온의 소스와 유체 소통하는 장치.

청구항 38

제 36 항에 있어서, 제 1 이온 소스 및 제 2 이온 소스가 제 1 이온 및 제 2 이온의 실질적으로 비-유동성(non-

flowing)인 제 1 용액 및 제 2 용액을 각각 포함하는 장치.

청구항 39

제 36 항에 있어서, 제 1 이온 소스가 제 1 저장소에 배치되고 제 2 이온 소스가 제 1 저장소와 분리되어 있는 제 2 저장소에 배치되어 있는 장치.

청구항 40

제 35 항에 있어서, 하나의 전극이 상기 저장소와 전기적으로 소통하고 다른 하나의 전극이 상기 제 2 저장소와 전기적으로 소통하는 상기 제 1 전극 및 제 2 전극들과 반대 전하의 제 3 전극 및 제 4 전극을 추가로 포함하는 장치.

청구항 41

제 35 항에 있어서, 제 1 이온 소스 및 제 2 이온 소스가 공동 저장소에 배치되는 장치.

청구항 42

제 41 항에 있어서, 제 1 배리어 부분 및 제 2 배리어 부분이 서로 연결되어 벌크 액체 흐름에 대한 일체적인 배리어(integral barrier)를 형성하는 장치.

청구항 43

제 42 항에 있어서, 제 1 배리어 부분 및 제 2 배리어 부분, 벌크 액체가 제 1 저장소 및 제 2 저장소로부터 각각 제 1 및 제 2 산 또는 염기 발생 영역으로 흐르는 것을 방지하는 독립적인 배리어인 장치.

청구항 44

제 35 항에 있어서, 제 1 및 제 2 산 또는 염기 발생 장치의 배출구와 유체 소통하는 전기분해 pH 변경 장치를 추가로 포함하고, pH 변경 장치는 pH 변경 흐름 채널과, 액체 흐름을 방해하고 하나의 전하의 이온만을 운반하는 pH 변경 흐름 채널에 인접한 pH 변경 배리어와, pH 변경 배리어의 대향한 측면에 배치되는 간격을 둔 제 1 전극 및 제 2 전극을 포함하는, 장치.

청구항 45

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 크로마토그래피 용리액으로 사용하기 위한 산 또는 염기 또는 염의 고순도 용액을 발생시키기 위한 장치 및 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이온 크로마토그래피 및 다른 형태의 액체 크로마토그래피는 이온성 분석물을 측정하기 위해 광범위하게 사용되 는 분석법이다. 산, 염기, 및 탄산나트륨 및 중탄산나트륨과 같은 염의 희석 용액이 이온 크로마토그래피 분 리에서 용리액(eluent)으로 이용된다. 통상적으로, 이러한 용리액은 시약 등급 화학 물질로 희석하여 오프라인 에서 제조된다. 이러한 크로마토그래피 용리액의 오프라인 제조는 장 시간 이루어질(tedious) 수 있고, 조작 에러를 일으킬 수 있고, 흔히 오염물을 유입시킨다. 예를 들어, 음이온의 이온 크로마토그래피 분리에서 용리 액으로 광범위하게 사용되는 묽은 NaOH 용액은 탄산염으로 쉽게 오염된다. 탄산염이 존재하지 않는 NaOH 용리 액을 제조하는 것은 어려운데, 이는 시약으로부터 탄산염이 불순물로서 유입되거나 공기로부터 이산화탄소의 흡 착에 의해 유입될 수 있기 때문이다. NaOH 용리액에 탄산염이 존재하면 이온 크로마토그래피 방법의 성능이 저 하되고, 표적 분석물의 수산화물 구배 및 심지어는 비재현성 체류 시간 동안 바람직하지 못한 크로마토그래피 기준선 상승이 초래될 수 있다. 따라서, 일반적으로 이온 크로마토그래피 분리에서 용리액으로 사용하기 위한 고순도의 산, 염기 및 염의 편리한 소스(source)가 필요하다.

- [0003] US 특허 제5,045,204호에는 순수하지 않은 산 또는 염기를, 생성물 채널로부터 소스 채널을 분리하는 선택투과 이온 교환막을 따라 소스 채널을 통해 유동시키면서 용리액 발생장치에서 정제하는 것이 기재되어 있다. 막은 양이온 또는 음이온을 선택적으로 통과시킬 수 있는 것이다. 소스 채널과 생성물 채널 사이에 전위가 인가되어, 산 또는 염기의 음이온 또는 양이온이 소스 채널로부터 생성물 채널로 전달되어 전기분해적으로 발생되는 수산화물 이온 또는 히드로늄 이온을 지닌 염기 또는 산이 발생된다. 이러한 시스템은 출발 소스 또는 저장소로서 산 또는 염기의 수성 흐름을 필요로 한다.
- [0004] US 특허 제6,036,921호 및 US 특허 제6,225,129호에는 운반체로서 물을 이용하여 고순도 산 및 염기 용액을 발생시키기 위해 사용될 수 있는 전기분해 장치가 기재되어 있다. 이러한 장치를 이용하면, 순도가 높고 오염물이 없는 산 또는 염기 용액이 온라인으로 자동적으로 발생되어 크로마토그래피 분리에서 용리액으로 사용된다. 이러한 장치는 통상적인 기계적 구배 펌프를 사용하기 보다는 최소의 지연을 갖는 전기 전류 구배를 이용하여 수행될 수 있는 구배 분리(gradient separation)를 단순화한다.
- [0005] 탄산나트륨 및 중탄산나트륨과 같은 염의 회석 용액이 흔히 크로마토그래피 분리에서 용리액으로 사용된다. 본 발명의 하나의 목적은 운반체로서 물을 이용하여 이러한 고순도 염 용액을 발생하기 위한 방법 및 장치를 개발하는 데 있다.
- [0006] **발명의 개요**
- [0007] 본 발명의 하나의 양태에 있어서,
- [0008] (a) 제 1 산 또는 염기 발생 영역에 수성 액체와 인접하게 제 1 이온의 소스를 제공하는 단계로서, 상기 제 1 이온 소스 및 제 1 영역은, 액체 흐름을 실질적으로 방해하고 제 1 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 1 배리어에 의해 서로 분리되어 있는 단계;
- [0009] (b) 제 2 산 또는 염기 발생 영역에 수성 액체와 인접하게 상기 제 1 이온과 반대 전하의 제 2 이온의 소스를 제공하는 단계로서, 상기 제 2 이온 소스와 제 2 영역은, 액체 흐름을 실질적으로 방해하고 제 2 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 2 배리어에 의해 서로 분리되어 있는 단계; 및
- [0010] (c) 상기 제 1 영역을 통해 전위를 인가하여 상기 제 1 영역을 양전하 또는 음전하인 제 1 전하와 반대 전하로 대전시키고 상기 제 2 영역을 통해 전하를 인가하여 제 2 영역을 상기 제 1 영역의 전하와 반대 전하로 대전시켜서 상기 제 1 전하의 이온을 상기 제 1 배리어를 가로질러 운반함으로써, 상기 제 1 영역 및 제 2 영역중 하나의 영역에서는 수산화 이온을 발생시키고 또다른 영역에서는 히드로늄 이온을 발생시키고 상기 제 1 영역 및 제 2 영역의 전하와 반대 전하의 이온을 상기 제 1 배리어 및 제 2 배리어를 가로질러 운반하여 상기 제 1 영역 및 제 2 영역에서 상기 수산화 이온 또는 히드로늄 이온과 결합하여 상기 제 1 또는 제 2 영역중 하나의 영역에서는 산 함유 수용액을 발생시키고 다른 하나의 영역에서는 염기 함유 수용액을 발생시키는 단계에 의해 산 또는 염기 수용액이 발생된다.
- [0011] 또 다른 양태에서,
- [0012] (a) 제 1 이온과 동일 전하의 교환가능한 이온을 갖는 이온 교환 매질을 포함하는 제 1 영역에 수성 액체와 인접하게 제 1 이온의 소스를 제공하는 단계로서, 상기 제 1 이온 소스 및 제 1 영역은, 액체 흐름을 실질적으로 방해하고 상기 제 1 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 1 배리어에 의해 서로 분리되어 있는 단계;
- [0013] (b) 제 2 이온과 동일 전하의 교환가능한 이온을 갖는 이온 교환 매질을 포함하는 제 2 영역에 수성 액체와 인접하게 상기 제 1 이온과 반대 전하의 제 2 이온의 소스를 제공하는 단계로서, 상기 제 2 이온 소스와 제 2 영역은, 액체 흐름을 실질적으로 방해하고 상기 제 2 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 2 배리어에 의해 서로 분리되고, 상기 제 1 및 제 2 이온은 (1) 산 형성 이온 또는 염기 형성 이온으로 구성되는 그룹 또는 (2) 상기 그룹 (1)과 반대 전하의 수산화 이온 또는 히드로늄 이온으로 구성되는 군에서 선택됨으로써 상기 제 1 배리어는 상기 그룹 (1) 또는 (2)의 전하는 통과시키지만 둘 모두는 통과시키지 않고 상기 제 2 배리어는 상기 제 1 배리어에 반대 전하의 이온을 통과시키는 단계; 및
- [0014] (c) 상기 제 1 영역을 통해 전위를 인가하여 상기 제 1 배리어를 가로질러 운반된 이온의 전하와 반대 전하로 대전시키고 상기 제 2 영역을 통해 전위를 인가하여 상기 제 1 영역의 전하와 반대 전하로 대전시킴으로써, 상기 제 1 배리어 및 제 2 배리어를 가로질러 상기 제 1 영역 및 제 2 영역내의 이온 교환 매질내로 운반된 이온들을 결합시켜 수용액 상태로 산 또는 염기를 발생시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 산 또는 염기가 수용액 상태로 발생된다.

- [0015] 또 다른 양태에서,
- [0016] (a) 제 1 산 또는 염기 발생 영역에서 수성 액체에 인접한 제 1 이온의 소스로서, 상기 제 1 이온 저장소와 제 1 영역은, 제 1 배리어 부분을 통한 액체 흐름을 실질적으로 방해하고 상기 제 1 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 1 배리어에 의해 서로 분리되어 있는 것인, 제 1 이온 소스,
- [0017] (b) 제 2 산 또는 염기 발생 영역에서 수성 액체에 인접한 제 2 이온의 소스로서, 상기 제 2 이온 저장소와 제 2 영역은, 제 2 배리어 부분을 통한 액체 흐름을 실질적으로 방해하고 상기 제 2 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 2 배리어에 의해 서로 분리되어 있는 것인, 제 2 이온 소스, 및
- [0018] (c) 상기 제 1 영역과 전기적으로 소통하는 제 1 전극 및 상기 제 2 영역과 전기적으로 소통하는 제 2 전극을 구비하는, 산, 염기 또는 염 함유 수용액 발생 장치가 제공된다.

발명의 상세한 설명

- [0021] 본 발명은 크로마토그래피 용리액(chromatographic eluent)으로 사용하기 위한 염, 산 또는 염기의 고순도 용액을 발생하기 위한 장치 및 방법에 관한 것이다. 전도성 검출이 억제되는 이온 크로마토그래피 분리에 있어서, 알칼리 탄산염 및 중탄산염(예, K_2CO_3 , Na_2CO_3 및 $NaHCO_3$)의 묽은 용액이 용리액으로 흔히 사용된다. 간략한 설명을 위하여, 우선 알칼리 금속 탄산염 용액의 발생에 관하여 본 발명을 설명하기로 한다. 본 발명은 후술하는 바와 같이 다른 염용액, 산 또는 염기의 발생에도 적용된다.
- [0022] 본 발명의 하나의 양태에서, 염 함유 수용액, 예를 들어 K_2CO_3 가 하기의 일반적 과정에 따라 발생된다. 제 1 이온, 예를 들어 K^+ 이온의 소스를 포함하는 수용액이 제 1 산 또는 염기 발생 챔버에서 유동 수성 액체에 인접한 저장소에 배치된다. 액체 흐름을 실질적으로 방지하는 배리어(barrier)가 제 1 이온의 소스를 분리시키면서 상기 제 1 이온과 동일 전하의 이온만을 운반한다. 상기 제 1 이온과 반대 전하의 제 2 이온, 예를 들어 CO_3^{2-} 의 소스를 포함하는 수용액이 제 2 산 또는 염기 발생 챔버에서 액체 수용액에 인접한 저장소에 배치된다. 제 2 이온 소스와 제 2 챔버는, 액체 흐름을 실질적으로 방지하면서 제 2 이온과 동일 전하의 이온만을 이동시키는 제 2 배리어에 의해 서로 분리된다. 저장소를 가로질러 제 1 챔버와 제 2 챔버의 사이에 전위가 인가되어, 챔버들중 한 챔버에서 수산화 이온이 발생되고 또다른 하나의 챔버에서 히드로늄 이온이 발생된다. 배리어를 가로질러 운반된 양이온 및 음이온은 각각 염기 또는 산 발생 챔버에서 수산화 이온 또는 히드로늄 이온과 결합하여 산 또는 염기가 발생된다. 다음에, 발생된 산 및 염기 용액은 챔버들중 하나의 챔버에서 혼합되어 염 함유 용액이 형성된다.
- [0023] 도 1을 참조하면, 전술한 유형의 한 가지 형태의 발생 장치의 블록도가 도시되어 있다. 발생 장치내의 전해질 저장소에서 염의 소스로부터 순수한 K_2CO_3 수용액을 발생하는 것에 관하여 설명하기로 한다. 이러한 경우에 있어서, 양쪽 이온의 소스가 단일 저장소에 함유되어 있다. 도면을 참조하면, 염 발생 장치가 하우징(10)에 함유되어 있고, 하우징에서 염의 수용액(12)이 중앙 저장소(14)에서 유지된다. 저장소(14)내의 용액(12)의 대향한 말단은, 벌크 액체 흐름을 실질적으로 방지하지만 배리어와 반대 전하의 이온만을 운반하는 반대로 대전된 제 1 배리어 및 제 2 배리어(16, 18)와 접촉한다. 도 1에서 도시한 바와 같이, 배리어들은 서로 독립적이다. 그러나, 후술하는 바와 같이, 상기 제 1 배리어 및 제 2 배리어는 반대 전하의 부분들을 갖는 단일의 연속적인 배리어로 교체될 수도 있다. 제 1 챔버 및 제 2 챔버(20, 22)에서 각각 도시한 염기 및 산 발생 제 1 영역 및 제 2 영역은 각각 양이온 및 음이온 교환 배리어(16, 18)에 의해 챔버(14)로부터 분리되어 있다. 전극(24, 26)은 챔버(20, 22)에 각각 배치되어 있다. 수성 액체(28), 바람직하게는 탈이온수의 소스가 펌프(미도시)에 의해 라인(30)을 통해 챔버(20)내로 운반되어 KOH의 용액이 형성되고 이로부터 라인(32)을 통해 챔버(22)로 유입되고 라인(34)을 통해 수성 염 용리액의 형태로 유출된다. 이후에 예시하는 또 다른 양태에서, 영역들은 하나의 챔버에 배치된다. 간략한 설명을 위하여, 영역들은 달리 나타내지 않는 한 독립된 챔버로 기술된다.
- [0024] 예시된 양태에서, 전극(24)은 음극(cathode)이고, 챔버(20)는 캐소드 챔버인 반면에, 전극(26)은 양극(anode)이고 챔버(22)는 애노드 챔버이다. 전극(24, 26)은 적당한 전원(미도시)에 연결되어 회로를 구성한다. 양으로 대전된 칼륨 이온은 배리어(16)를 통해 음극(24)으로 이동하여 KOH를 형성하고 이 염기는 라인(32)을 통해 애노드 챔버(22)로 전달된다. 음이온 탄산염은 이온 교환 배리어(18)를 가로질러 양극(22)을 향해 이동하여 양극에서 탄산이 전기분해에 의해 형성된다. 라인(32)의 염기는 챔버(22)에서 형성된 산과 혼합되어 K_2CO_3 용리액이 형성된다.

- [0025] 양극 및 캐소드 챔버 및 양극 및 음극의 형태, 및 배리어 저장소 및 챔버 크기, 시약의 농도 및 체적, 및 챔버에서 H_2CO_3 및 KOH 의 전해질 발생의 조건은 US 특허 제6,225,129호에 일반적으로 기재되어 있다. 또한, 상기 특허에서 기재한 바와 같이, 염의 농도의 조절은 피드백 루프(feedback loop)를 통해 달성될 수 있다.
- [0026] 염(예, K_2CO_3) 용액(12)은 배리어(16, 18)를 가로질러 운반되는 이온의 상응하는 원하는 최대 농도를 제공하기에 적당한 농도로 존재할 수 있다. 농도는 전극에 인가되는 전류를 변화시킴으로써 조절될 수 있다. 예시한 바와 같이, 염 용액(12)은 배리어(16, 18)와 직접 접촉한다. 적당한 농도는 장시간(예, 약 100 시간 이상)에 걸쳐서 염을 발생하기 위한 K^+ 이온 및 CO_3^{2-} 이온의 저장소를 제공하기에 충분한 체적을 갖는 1 내지 5M K_2CO_3 이다.
- [0027] 도 1에서 도시한 장치(K_2CO_3 용리액 발생 장치)의 한 가지 작동 방법에 있어서, 탈이온수가 캐소드 챔버내로 펌핑되고, DC 전류가 장치에 인가된다. 인가된 전기장 하에서, K^+ 이온이 전해질 챔버로부터 캐소드 챔버로 이동하고, 음극에서 물의 환원을 통해 생성된 수산화 이온과 결합하여 KOH 용액을 형성한다. 다음에, 수소 가스(전기분해 생성물)와 함께 KOH 용액이 애노드 챔버를 통해 유동하여 KOH 가 애노드 챔버에서 형성된 H_2CO_3 (및 또다른 전기분해 생성물인 산소 가스)와 결합하여 K_2CO_3 용액을 형성한다. 다음에, K_2CO_3 용액 및 전기분해 가스(즉, 수소 및 산소 가스)는 탈가스 배관 조립체(미도시)를 통과함으로써 전기분해 가스가 제거된다. K_2CO_3 용액은 도 2에서 예시한 이온 크로마토그래피 시스템에서 용리액으로 사용하기에 적당한 것이다. 발생하는 K_2CO_3 의 농도는 인가 전류에 정비례하고 탈이온수의 유속에 반비례한다. 탈이온수를 운반체로서 사용하는 외에도, KOH 와 같은 다른 시약의 용액이 상기 장치에서 운반체로 사용될 수 있다. 또한, 이러한 수용액과 전기분해적으로 불활성인 유기 용매의 혼합물이 운반체로 사용될 수도 있다.
- [0028] 구체적으로 설명하지는 않았지만, 이온 교환 수지층 또는 이의 균등물이 용리액 발생 장치에 양이온 및 음이온을 공급할 목적으로 혼합 수지층(예, 교환가능한 K^+ 이온을 갖는 양이온 교환 수지 및 교환가능한 탄산 이온을 갖는 음이온 교환 수지를 포함하는 혼합 수지층)의 형태로 챔버(14)에 배치될 수 있다.
- [0029] 소스 용액(12)으로 사용되는 양이온 및 음이온의 특성은 전술한 특허에 기재한 형태를 가질 수 있다. 따라서, 적당한 양이온으로는 알칼리 및 알칼리 토금속 이온과 같은 금속 이온이 있고, 적당한 음이온으로는 메탄설포산(MSA), 탄산염 및 황산염과 같은 유기 또는 무기 음이온이 있다.
- [0030] 도 2를 참조하면, 도 1과 유사한 형태의 염 발생 카트리지를 이용하는 이온 크로마토그래피 시스템이 예시되어 있다. 이러한 경우에 있어서, 도 1의 유동 시스템과 반대의 순서로, 탈이온수가 애노드 챔버를 통해 유동하고 용리염 용액이 캐소드 챔버로부터의 유출액 형태로 형성된다.
- [0031] 도 2를 구체적으로 살펴보면, 하우징(36)은 양이온 교환 배리어(44) 및 음이온 교환 배리어(46)와 접촉 상태로 저장 챔버(42)내의 염 용액(40)중의 음이온 및 양이온의 소스를 함유한다. 배리어의 외측에는 캐소드 챔버(48) 및 애노드 챔버(50)가 배치되고, 챔버에서는 음극(52) 및 양극(54)이 전원(미도시)에 연결되어 있다. 저장소(56) 형태의 수성 액체 소스는 라인(58) 및 애노드 챔버(58)를 통해 유동하여 산이 가수분해에 의해 형성된다. 산은 라인(60)을 통해 캐소드 챔버(48)로 유동하여 염기가 가수분해에 의해 형성된다. 염기는 라인(60)으로부터의 산과 혼합되어, 라인(62)을 통해 유출되는 전해질 염 용액을 형성한다. 전해 가스(즉, 수소 및 산소 가스)는 전술한 특허 문헌에 기재된 형태의 탈가스 배관 조립체(64)를 통과함으로써 실질적으로 제거될 수 있다. 다음에, K_2CO_3 염 용액은 도 2에서 예시한 바와 같은 이온 크로마토그래피 시스템과 같은 이온 크로마토그래피에서 사용될 수 있다. 이러한 경우에 있어서, K_2CO_3 용리액은 시료 주입기(68)를 지나 라인(66) 및 음이온 분리 컬럼(70), 바람직하게는 전술한 US 특허 제6,225,129호에서 기재한 형태의 크로마토그래피 컬럼을 통해 유동한다. 크로마토그래피 컬럼으로부터의 유출물은 직접적으로 검출되거나 또는 예시한 바와 같이, 라인(72)으로부터 막 억제제(74) 및 라인(76)을 통해 검출기(78), 바람직하게는 전도성 검출기로 유동할 수 있다. 상기 예시된 양태에서, 억제제는 상표명 SRS7으로 Dionex Corporation이 시판하고 있는 형태일 수 있는데, 이 경우 상기 전도성 검출기로부터의 유출물은 라인(80)을 통해 유동하여 억제제에 재생 용액의 소스로서 재순환된다. 억제제의 형태가 US 특허 제5,352,360호에 기재되어 있다.
- [0032] 도 3에서 예시한 본 발명의 또 다른 양태에서, 본 발명의 염 용리액으로 혼합하기 위한 산 및 염기를 형성하기 위하여 음이온 및 양이온의 독립적인 저장소가 사용된다. 예시한 바와 같이, 음이온의 소스는, 도 1의 배리어(16)와 유사하게, 음이온은 통과시키지만 벌크 액체 흐름은 차단하는 배리어(94)와 접촉하는 K_2CO_3 염 용액(92)

의 형태로 음극 저장소(90)에 배치된다. 이온 교환 수지층(96)은 배리어(94)에 의하여 저장소(90)내의 용액으로부터 분리되는 산 발생 챔버(98)에 배치된다.

[0033] 마찬가지로, 저장소(100)는 양이온 소스의 용액(102)을 함유하는데, 용액은 이온 접촉 상태, 바람직하게는 직접 물리적 접촉 상태로 계면(110)에서 산 발생 챔버(98)에 인접하게 배치되는 염기 발생 챔버(108)에서 양이온 교환 수지층(106)으로부터 배리어(104)에 의해 분리되어 있는 K_2CO_3 염 용액의 형태로 존재할 수도 있다. 구조 및 시스템의 산 발생 및 염기 발생 측에서 일어나는 전해 반응은 도 1에 관하여 상기에 기재한 것들과 유사하다. 예시한 양태에서, 음극(112)은 저장소(90)내의 용액(92)과 전기적으로 소통하도록 배치되지만, 양극(114)은 저장소(102)내의 음이온 소스 용액(100)과 전기적으로 소통하도록 배치된다. 예시한 바와 같이, 음극(112) 및 양극(114)은 저장소 용액과 직접 접촉하도록 배치되고 전원(미도시)에 연결된다. 저장소(90)내의 음이온(탄산 이온)은 배리어(94)를 가로질러 발생 챔버(98)내의 양극(114)를 향해 이동한다. 마찬가지로, 저장소(100)내의 양이온(K^+)은 배리어(104)를 통해 챔버(106)내로 음극(112)을 향해 유동한다. K^+ 이온은 계면(110)에서 CO_3^{2-} 이온과 결합되어 K_2CO_3 발생 컬럼에서 K_2CO_3 염 용액을 형성한다. 예시한 바와 같이, 소스(116)으로부터의 물은 계면(110)을 통해 유동하여 흐름(112)내의 K_2CO_3 염 용액을 운반한다. US 특허 제6,225,129호에서 기재한 것과 유사한 크기의 두 개의 저장소 및 유사한 농도의 용액 및 조작 조건이 두개 저장소 시스템에서 사용될 수 있다. 염기 발생 컬럼에서 KOH의 농도는 인가 전류에 정비례하고 유속에 반비례한다. K_2CO_3 용리액의 발생시, KOH는 계면(110)에 K^+ 이온을 운반하도록 이용되는 양이온 교환층에서 형성되지 않는다.

[0034] 하나의 양태(미도시)에서, 양극 및 캐소드 챔버내의 전하는 배리어 및 이온 교환 수지층상의 교환가능한 이온 전하와 함께 반대로 될 수 있다. 이러한 경우에 있어서, 도 3의 좌측의 챔버에서 염기가 형성되고, 유동 수성 흐름에 의해 운반되어 이온 교환 수지의 하류측에 형성되는 산과 결합한다.

[0035] 또한, 필요한 경우, 산 또는 염기 발생 챔버내의 이온 교환 층은 US 특허 제6,225,129호에서 기재한 바와 같은 이온 교환 수지 또는 기타 수지를 이용하여 형성될 수 있다.

[0036] 도시하지 않은 또다른 양태에 있어서, 음극 및 양극 저장소내의 용액은 배리어를 통과하는 이온이 각각의 이온 소스 용액에 존재하는 경우 염 이외의 산 또는 염기일 수 있다. 따라서, 예를 들어, 음극 저장소내의 용액은 H_2CO_3 를 포함할 수 있고 애노드 챔버내의 용액은 KOH를 포함할 수 있다.

[0037] 도 4를 참조하면, 도 3과 유사한 본 발명의 또다른 양태가 예시되어 있는데, 산 및 염기 발생 챔버내의 이온 교환층들이 소스(116)로부터의 물의 흐름에 수직한 것이 아니라 실질적으로 평행한 계면에서 서로 접촉하고 있다는 점이 다르다. 도 3 및 4에서의 동일 부분들은 동일 도면부호로 나타낸다. 이러한 시스템의 한 가지 이점은 양이온 교환 수지층과 음이온 교환 수지층 사이의 접촉이 증가하여 장치 저항이 감소할 수 있다는 것이다.

[0038] 도 3 및 4의 양태에 있어서, 음극 및 양극은 산 또는 염기 발생 흐름의 외측에 배치함으로써 염 발생 흐름의 외측에 위치한다. 이러한 배치 때문에, 염 용액에는 전기분해 가스가 없다. 따라서, 도 2에서 기재한 어느정도 값비싼 탈가스 배관 조립체를 이용하여 전기분해 가스를 제거하는 것이 회피될 수 있다.

[0039] 도 3 및 4의 양태의 또다른 이점은 전술한 바와 같은 염을 발생하기 위해 사용되는 것과 동일한 장치를 이용하여, 적절한 전해질 용액을 선택함으로써 산 또는 염기 용리액을 발생할 수 있다는 것이다. 예를 들어 전술한 원리에 의하여, 도 4의 시스템은 전술한 바와 같은 애노드 챔버내의 소스를 수산화칼륨 또는 칼륨 염 등의 형태로 이용함으로써 대용량 염기 발생 장치로서 이용할 수 있다. 그러나, 캐소드 챔버에서는, 배리어를 통과하는 이온의 산 또는 염을 이용하기 보다는 동일 염기 용액을 음극 또는 양극 저장소에서 사용할 수 있다. 예를 들어, 4.0M KOH 용액을 양쪽 저장소에서 이용할 수 있다. 이러한 방법으로, 양극 저장소내의 음이온은 배리어를 통해 양이온 교환 수지내로 유동하지만, 캐소드 챔버내의 물로부터 전기분해적으로 발생하는 수산화 이온은 염기 발생 챔버내의 음이온 교환 수지층으로 운반된다. K^+ 이온은 양이온 교환층과 음이온 교환층의 계면에서 수산화 이온과 결합하여 운반 흐름내에서 KOH 용액을 형성한다. 발생하는 KOH 용액의 농도는 인가 전류에 정비례하고 유속에 반비례한다.

[0040] 도 4의 일반적인 배열을 이용하는 또다른 양태에서, 시스템은 대용량 산 발생장치로서 이용될 수 있다. 예를 들어, 시스템을 이용하여 전해질 용액으로서 메탄설폰산(MSA)을 발생할 수 있다. 이러한 산 발생 장치의 양태에서, 극성들은 반대로 됨으로써 제 1 저장소는 음극 발생 장치이고 제 2 저장소는 양극 저장소이다. 또한, 상기 제 1 저장소용 배리어는 음이온 교환 배리어이고, 제 1 발생 장치는 음이온 교환층을 포함한다.

마찬가지로, 제 2 저장소는 제 2 저장 챔버에서 양이온 교환층으로부터 양이온 교환 배리어에 의해 분리되어 있는 양극 저장소이다. 이온수가 MSA 발생 챔버내로 펌핑되고 DC 전류가 양극과 음극의 사이에 인가된다. 인가된 전기장 하에서, 양극 저장소내의 H^+ 이온이 양이온 교환 배리어를 가로질러 양이온 교환층내로 이동하고, 음극 저장소내의 MSA^- 이온은 음이온 교환 배리어를 가로질러 음이온 교환층내로 이동한다. H^+ 이온은 양이온 교환층 및 음이온 교환층의 계면에서 MSA^- 이온과 결합하여 산인 MSA 용액을 형성한다. 발생하는 MSA의 농도는 인가 전류에 정비례하고 유속에 반비례한다.

[0041] 도 5는 도 3의 대용량 염 발생 장치의 이중 저장소 변형예를 도시한다. 동일 부분들은 동일 도면 부호로 나타내기로 한다. 이러한 양태에서, 전극들은 서로 분리되어 있는 산 발생 챔버 및 염기 발생 챔버에 또는 그에 인접하게 배치된다. 따라서, 저장소들내의 전극과 상기 산 및 염기 발생 챔버내의 반대로 대전된 전극사이에 회로가 형성된다. 두 개의 발생 장치들은 전술한 특허 문헌에서 기재된 산 및 염기 발생 장치와 동일한 방법으로 작동할 수 있는데, 제 1 산 또는 염기 발생 챔버에서 발생하는 산 또는 염기는 제 2 산 또는 염기 발생 챔버로 유입되어 염을 형성한다.

[0042] 도 5를 구체적으로 살펴보면, 제 1 전해질 저장소(120)는 용액(122)에서 염기, 예를 들어 KOH 또는 칼륨염의 형태로 양이온, 예를 들어 K^+ 이온의 소스를 함유한다. 양극(124)은 용액(122)과 접촉하도록 저장소(120)에 배치되는데, 용액은 음이온이 아니라 양이온을 염기 발생 챔버(128)로 운반하는 양이온 교환 형태로 배리어(126)과도 접촉한다. 음극(130)은 염기 발생 장치(128)에 배치되거나 또는 그와 전기적으로 소통하도록 배치된다. 양이온은 배리어(126)를 가로질러 이동하여 염기 발생 챔버(128)에서 염기를 전기분해적으로 형성한다. 염기는 물에 의하여 운반되어 소스(132)로부터 라인(134)을 통해 산 발생 챔버(136)로 전달된다. 염기 발생 챔버의 배열 및 작동 원리 및 파라미터는 US 특허 제6,225,129호에서 개시한 바와 동일하다.

[0043] 제 2 전해질 저장소(140)는 라인(134)을 통해 챔버(136)로 흐르는 염기를 갖는 염을 형성하기 위해 사용되는 음이온의 용액을 함유한다. 음극(144)은 음이온의 용액(142)에 배치된다. 크로마토그래피용 용리 염을 형성하기 위하여, 음이온은 HCO_3^-/CO_3^{2-} 의 혼합물일 수 있다. 양이온 소스 저장소와 유사한 방식으로, 이러한 음이온들은 염 형태 또는 산 형태일 수 있다. 저장소(140)의 바닥부는 염 양극(148)가 배치되어 있는 산 발생 챔버(136)와 흐름 소통하는 음이온 교환 배리어(146)와 소통하고 있다. 챔버(136)에서 형성된 염 용액은 라인(150)을 따라 유출되어 용리액으로 사용된다. 이러한 산 발생 영역의 작동 원리는 상기 US 특허에서 기재한 산 발생 시스템과 유사하다.

[0044] 필요한 경우, 두 전해질 저장소 모두에는 전해질 용액으로서 K_2CO_3 와 같은 염이 채워질 수 있다. 작동에 있어서, 이온화수가 염기 발생 챔버(28)내로 펌핑되어 KOH 용액이 전기분해적으로 발생된다. 다음에, 염기는 산 발생 챔버를 통과하여 H_2CO_3 용액이 발생된다. 산 및 염기는 전기분해적으로 발생되고 혼합되어 K_2CO_3 용리액을 형성한다. 이러한 장치는 두 개의 DC 전원 공급부를 이용하여, 산 및 염기 발생 장치(128, 136)에 인가되는 전류를 조절한다. 전원 공급부들은 독립적이고, 상기 시스템은 상이한 농도의 KOH 및 H_2CO_3 를 발생할 수 있으므로, 시스템은 용리액에서 상이한 농도로 탄산 이온 및 중탄산 이온의 결합물을 발생시킬 수 있는 것이다. 챔버(136) 다음에는 탈가스 배관 조립체가 위치하여, 발생하는 전기분해 가스(수소 및 산소)를 제거할 수 있다.

[0045] 도 6을 참조하면, 2000년 7월 7일자로 출원된 US 특허출원번호 제09/612,113호에 개시된 바와 같이 용리액을 발생하기 위한 비통합 이온 환류 장치의 특정 원리를 이용하는 본 발명의 또다른 양태가 예시되어 있다. 필수적으로, 시스템은 크로마토그래피용 용리액으로서 이용되는 염을 형성하기 위해 발생하는 산 및 염기를 결합하기 위하여 상기 특허 출원에 개시된 형태의 산 및 염기 발생 장치를 연속적으로 포함한다.

[0046] US 특허 제5,248,426 호에 설명한 자체 재생 형태의 억제제와 조합으로 US 특허출원 09/612,113호의 도 3에서 설명한 유형의 용리액 발생 장치를 이용하는 본 발명의 하나의 양태를 예시한다. 그 특허출원의 도 3을 참조하면, 막 억제제가 예시되어 있는데 음이온 수지층 분리 컬럼 형태의 크로마토그래피 분리기(160)의 유출물은 샌드위치 막 억제제(166)의 크로마토그래피 유출물 구역(164)을 통과한다. 이러한 경우에 있어서, 크로마토그래피 유출물 구역은 양이온 교환막 (172, 174)에 의해 서로 분리되는 두 개의 검출기 유출물 구역(168, 170) 사이에 배치된다. US 특허 제5,352,360호에서 개시된 형태일 수 있는 막 억제제의 구조는 장치의 전류 효율을 개선하기 위하여 구역(164, 168, 170)중 어느 하나에 배치되는 이온 전도성 물질(미도시)을 포함할 수 있다. 샌드위치 막 억제제(166)를 통해, 바람직하게는 상기 특허에 개시한 바와 같은 검출기 유출물 구역의 외측에 배치된 평

관 전극(175, 177)을 통해 흐름 경로를 가로질러 전위가 인가된다.

[0047] 역제제 유출물은 라인(176)을 통해 전도성 셀(178)로 유동하고 검출기 유출물 구역(168, 170)으로 라인(180)을 통해 다시 재순환하여, 라인(162)을 통해 역제제로 유동하는 크로마토그래피 유출물에서 용리액의 역제를 위한 염의 발생을 위한 수성 흐름으로 이용된다. 이러한 목적을 달성하기 위한 이러한 형태의 재순환 역제제의 작동 사항은 US 특허 제 5,350,360호에 기재되어 있다. 염을 함유하는 역제제(116) 유출물은 라인(182)을 통해 산 발생 장치 및 최종적으로는 염기 발생 장치로 유동하는데, 상기 두 발생 장치 모두는 US 특허출원 09/612,174호에 기재된 형태이다. 염 흐름을 역제제(166)로부터 용리액 발생 장치(184)의 입구로 안내하기 위하여 도관(182)이 제공된다. 이러한 시스템은 전술한 특허출원의 도 3에 관하여 설명한 염기 발생 장치와 동일한 방식으로 작동한다. 이러한 시스템은 이온 교환 수지 패킹층(188)의 형태로 전해질 이온 저장소를 함유하는 적당한 하우징(186)을 포함한다. 수지층(188)은 대전된 발생 장치 배리어(192)에 의하여 제 1 발생기 전극 챔버(190)로부터 분리되어 있는데, 배리어는 본 발명에서 설명한 배리어와 유사하게 상당한 액체 흐름을 방지하지만 전해질 이온(이 경우에는 음이온)의 운반을 가능하게 하는 것이다. 산 발생 전극(양극)(194)이 산 발생 전극 챔버(190)에 배치되어 있다. 전극(194)에 대향한 배리어(160)의 말단(160)에는 흐름 통과 전극(음극)(196)이 있다.

[0048] 음이온의 분석을 위하여, 산이 산 발생기(184)에서 발생되어, 제 2 발생기에 의해 발생하는 염기와 혼합되어 염을 형성한다. 라인 X-X는 수지층(188)의 출구 영역(188b)으로부터 입구 영역(188a)을 분리한다. 라인(182)을 통해 역제제(168)로부터 유출되는 흐름은 염 형태로 입구 영역(188a)으로 유입되어 수지는 CO_3^{2-} 로 존재하지만 출구 영역은 수산화 이온 형태로 존재한다. 수성 흐름은 전극(196)을 통해 산 발생 장치(184)로부터 배출되고 라인(198)을 통해 수지층으로부터 배출된다. 도관(198)내의 배출되는 용액은 수지 및 산 발생장치(184)와 반대 극성의 성분들을 갖는 염기 발생장치(200)로 안내된다. 염기 발생 장치에서, 수지층(202)은 라인 Y-Y의 좌측을 향해 양이온(칼륨) 형태이지만 라인 Y-Y의 우측에 대한 층은 히드로늄 이온 형태이다. 용액은 상기 층을 통해 유동하고 전극(207) 및 라인(204)을 통해 배출된다. 수지층(202)은 음극(208)을 포함하는 염기 발생 챔버(206)로부터 양이온 교환 배리어(204)에 의해 분리되어 있다. 소스(210)로부터 유출되는 탈이온수는 챔버(206)를 통해 유동하여 거기서 발생하는 염기를 산 발생 챔버(206)로 운반하고 그와 혼합되어 염 수용액을 형성한다. 염 용액은 라인(212)을 통해 전술한 유형의 탈가스 배관(214)으로 유동하고 이로부터 시료 주입기(216)로 전달되어, 액체 시료를 음이온 분리 컬럼(160)으로 운반하는 용리액으로 이용된다. 필요한 경우, 전술한 극성 모두는 반대로 됨으로써 용리액 발생 장치(184)는 염기를 발생하고 용리액 발생 장치(200)는 산을 발생한다.

[0049] 작동에 있어서, 탈이온수가 KOH 발생 챔버내로 펌핑되어 KOH 용액이 전기분해에 의해 발생된 다음 산 발생 챔버로 유동하여 염기가 전기분해에 의해 발생되는 산과 결합하여 염(탄산칼륨) 용리액을 형성한다. 이러한 장치는 두 개의 DC 전원 공급부를 이용하여, 산 및 염기 발생 챔버에 독립적으로 인가되는 전류를 조절하여 상이한 농도의 탄산 및 중탄산 이온의 결합물을 발생시킬 수 있다. 시료의 이온 오염을 피하기 위하여, 예를 들어 K^+ 형태의 고용량 양이온 교환 트랩 컬럼 및 예를 들어 탄산 형태의 고용량 음이온 교환 트랩 컬럼이 라인(182)에 배치될 수 있다.

[0050] 도 7을 참조하면, 도 6의 장치와 유사한 비밀체형 이온 환류 장치에 기초한 본 발명의 또다른 양태가 예시되어 있다. 발생하는 염 용리액의 성분 이온이 역제제 유출물로부터 재순환된다는 점에서, 도 6의 시스템은 도 7의 시스템과 유사하다. 따라서, 이러한 구성요소의 상기 설명이 포함되는 경우 동일 부분은 동일 도면부호로 나타낸다. 도 6의 양태와 마찬가지로, 도 7은 산이 산 발생 챔버에서 전기분해적으로 발생되고 염기가 염기 발생 챔버에서 발생되고 발생된 산 및 염기가 혼합되어 크로마토그래피 용리액을 형성하는 시스템을 예시한다. 이러한 양태에서, 역제제(112)로부터 라인(182)을 통해 재순환되는 유출물만이 염기 발생 장치를 통해 유동하면서 산 발생 장치는 보충될 수 있는 실질적으로 비유동성인 저장소내의 음이온 소스 용액에 의해 작동한다.

[0051] 염기 발생 장치(200)는 도 6의 대응하는 장치(200)와 동일한 구성을 갖는다. 이러한 경우에 있어서, 재순환 라인(162)내의 염 용액은 수지층(200)내로 직접 유입되고 다공성 양극(207)의 좌측에서 우측으로 유출된다.

[0052] 도 6의 장치로서, 소스(210)의 탈이온수는 염기 발생 챔버(206)를 통해 유동하여 염기(예, KOH)가 전기분해에 의해 발생된다. 이와 같이 발생하는 염기는 탈이온수에 의하여 소스(210)로부터 산 발생 장치(220)로 운반되는데, 산 발생 장치는 하우징(222)과 염(예, K_2CO_3) 또는 산(탄산)과 같은 음이온 소스의 수용액의 저장소(224)를 포함한다. 저장소(224)의 한 측면에는, 음이온은 선택적으로 통과시키지만 양극(230)이 배치되어 있는 산 발생 챔버(228)에 대한 벌크 액체 흐름은 차단하는 음이온 교환 배리어(226)가 배치되어 있다. 저장소(224)에서 배리어(226)의 반대쪽 말단에는 음극(232)이 배치되어 있다. 장치(220)의 작동 원리는 US 특허 제6,225,129호의

도 1에 관하여 설명한 바와 동일하다. 이러한 경우에 있어서, 저장소(224)는 배리어(226)를 가로질러 양극(230)를 향해 이동하여 산 용액을 형성하는 음이온 소스이다.

- [0053] 작동에 있어서, 탈이온수가 소스(210)로부터 염기 발생 챔버(208)내로 펌핑되어 염기가 전기분해에 의해 발생된다. KOH 용액은 산 발생 챔버(228)를 통과하여 산이 전기분해에 의해 발생되어 탄산칼륨 염이 형성된다. 이러한 장치는 독립적으로 인가되는 전류를 조절하기 위하여 두 개의 DC 전원 공급부를 이용한다. 따라서, 장치는 KOH 및 H_2CO_3 를 상이한 농도로 발생할 수 있으므로 용리액에서 상이한 농도로 탄산염 및 중탄산염을 발생할 수 있는 것이다.
- [0054] 도 6의 시스템과 대조로, 도 7에서는 양이온(예, 칼륨 이온)만이 재순환된다. 이러한 재순환은 재생된 유출물을 전해 역제체로부터 라인(182) 및 양이온 교환 수지층(200)을 통해 염기 발생 장치로 전달함으로써 달성된다. 음이온(탄산 이온)은 재순환되지 않는다.
- [0055] 도 8은 US 특허 제6,027,643호의 여러가지 양태에 관하여 기재된 형태로 역제체 및 산 또는 염기 발생 장치의 결합 구조를 포함하는 본 발명의 또다른 양태를 예시한다. 도 7과 동일 부분은 동일 도면 부호로 나타낸다. 이러한 특별한 형태의 결합 구조는 상기 특허의 도 11에서 예시되어 있다. 이러한 경우에 있어서, 음이온 분석을 위하여 염기가 역제체/염기 발생 장치의 결합 구조에 의해 발생되어 도 7의 도면부호 220으로 도시한 유형의 산 발생 장치/염 혼합 장치로 전달된다.
- [0056] 작동에 있어서, 라인(212)내의 유출물은 탈가스 배관(214)을 통해 시료 주입기(216)로 유동하여, 시료를 분리 컬럼(160) 및 라인(182)을 통해 역제체/용리액 발생 장치(250)의 결합 구조로 운반하는 용리액으로 이용된다. 흐름(182)은 라인 X-X에 인접한 양이온(K^+) 형태의 상류 부분(252a)를 포함하는 이온 교환층(252)을 통해 수소 이온 형태의 하류부분(252b)로 전달된다. 이온 교환 배리어(254)는 수지층(252)와 접촉하고 염기(KOH)가 전기분해에 의해 발생하는 캐소드 챔버(260)의 출구 말단에 있는 흐름 통과 음극(258)과 배리어(254) 사이의 수지 브리지(256)와 접촉한다. 이러한 역제체/용리액 발생 장치의 결합 구조 및 작동 원리는 US 특허 제6,027,643호에 충분히 기재되어 있다. 기재된 바와 같이, 시스템은 역제체내의 수지가 음이온 형태인 양이온 분석에도 사용될 수 있다. 또한, 상기 특허에서 기재된 역제체/용리액 발생 장치 결합체의 다른 양태를 이용할 수도 있다. 또한, 상기 특허에서 기재된 바와 같이, 상기 특허에 기재된 바와 같이, 전도성 검출기의 출구에서 제한 장치(262)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0057] 소스(263)로부터의 물은 라인(264)내의 캐소드 챔버(260) 흐름에서 형성된 염기 수용액을 애노드 챔버(228)로 운반하여 산이 전술한 바와 같이 전기분해에 의해 발생된다. 산 및 염기는 혼합되어 용리액 염을 형성하는데, 염은 전술한 바와 같이 라인(212)을 통해 유동한다.
- [0058] 도 7의 양태에 있어서, 장치는 이의 산 및 염기 발생 장치 부분들에 독립적으로 인가되는 전류를 조절하기 위하여 두 개의 DC 전원을 이용한다. 따라서, 이러한 시스템은 용리액에서 상이한 농도로 탄산염 및 중탄산염을 발생시킬 수 있는 것이다.
- [0059] 도 15를 참조하면, 염기 및 산 용액을 동시에 발생하기 위해 도 1과 유사한 전기분해 장치를 이용하는 본 발명의 또다른 양태가 예시되어 있다. 동일 부분은 동일 도면부호로 나타낸다. 두 장치들 사이의 한 가지 차이점은 캐소드 챔버(24)의 출력과 애노드 챔버를 연결하는 도관이 없다는 것이다. 대신에, 탈이온수가 애노드 챔버(26)를 통해 유동하여 산 용액을 발생한다.
- [0060] 예시한 바와 같이, 전해질 저장소(12)내의 염은 K_2CO_3 가 아닌 메탄설포산칼륨(KMSA)인데, 이는 메탄설포산(MSA)이 크로마토그래피에서 용리액으로 이용되는 일반적인 산이기 때문이다. 예시한 바와 같이, 탈이온수의 소스는 산 발생 챔버(22)를 통해 유동하고 그 챔버에서 발생되는 산은 라인(272)를 통해 시스템으로부터 유출되어 크로마토그래피 용리액으로 사용하기에 적당하게 된다. 필요한 경우, 소스(28, 270)로부터의 탈이온수는 단일 소스(미도시)로부터 공급될 수 있다. 염기(KOH)는 라인(274)을 통해 시스템의 외부로 유출되어 음이온 분리를 위한 크로마토그래피 용리액으로 사용하기에 적당하게 된다. 전체적으로, 도 1의 염 발생 장치의 작동 원리와 도 15의 산 및 염기 동시 발생 장치의 작동 원리는 상기 산 및 염기가 독립적으로 발생되어 혼합되지 않는다는 것을 제외하고 동일하다. 따라서, 도 2를 참조하면, 발생되는 염은 탈가스 배관(64), 시료 주입기(68), 음이온 교환 분리 컬럼(70), 음이온 역제체(74) 및 전도성 검출기(78)를 통해 유동하게 된다. 마찬가지로, 라인(274)내의 염기 흐름은 음이온 크로마토그래피용 용리액으로서 KOH를 이용하여 유사한 시스템을 통해 유동할 수 있다. 마찬가지로, 라인(272)내의 MSA는 독립적인 이온 크로마토그래피 컬럼을 통해 유동할 수 있는데, 분리 컬럼이 음이온 분리 컬럼이 아닌 양이온 분리 컬럼이고 역제체가 음이온 역제체가 아닌 양이온 역제체라는 점이 다르다.

- [0061] 도 16은 도 3의 염 발생 장치와 원리가 유사한 단일 저장소 염 발생 장치를 예시한다. 그러나, 이러한 장치는 단일 전해질 저장소 및 고압 용리액 발생 챔버만을 필요로 하고, 반대 극성의 이온 교환막들의 스택들이 인접해 있는 형태일 수 있는 인접한 양이온 및 음이온 작용성을 함유하는 일체적인 배리어를 이용한다. 예시한 바와 같이, 상기 고압 용리액 발생 챔버는 양극 및 음극 모두를 함유한다.
- [0062] 도 16을 구체적으로 살펴보면, 이러한 유형의 발생 장치의 한 가지 형태의 블록도가 예시되어 있다. 발생 장치의 전해질 저장소내의 염의 소스로부터 K_2CO_3 수용액을 발생하는 것에 관하여 설명하기로 한다. 발생 장치는 하우징(280)에 함유되어 있는데, 하우징에서 염(282)의 수용액이 저장소(284)내에 유지된다. 용액 저장소(284)의 한 말단은, 벌크 액체 흐름은 실질적으로 방지하지만 용액(282) 및 저장소(284)에 인접한 대전된 배리어 부분과 반대 전하의 이온만을 운반하는 연속적인 대전된 배리어(286)와 접촉하고 있다. 예시한 바와 같이, 배리어(286)는 액체 흐름에 대한 연속적인 배리어를 복합적으로 형성하는 두 개의 배리어 부분(286a, 286b)을 포함한다. 배리어 부분(286a)은 K^+ 이온의 통과는 가능하게 하지만 CO_3^{2-} 이온의 통과는 차단하는 양전하의 교환가능한 이온을 갖는다. 배리어 부분(286a)은 CO_3^{2-} 이온과 같은 음이온은 통과시키지만 K^+ 이온의 흐름은 차단하는 배리어 부분(286b)과 일체적으로 접촉하고 있다. 복합적으로, 배리어 부분(286a, 286b)은 벌크 액체가 저장소(284)로부터 배리어(286)를 통해 흐르는 것을 차단한다.
- [0063] 예시한 바와 같이, 배리어(286)는 양으로 대전된 막(286a)이 음으로 대전된 막(286b)의 쌍들사이에 연장되도록 서로 중첩되는 일련의 적층된 막들로 구성된다. 이러한 중첩 구조는 고압에서 액체가 누출되는 것을 막는 밀봉을 촉진한다. 변형예로서, 용액(282)내의 상응하는 이온들의 연속적인 경로가 상기 막을 통해 존재하고 벌크 액체 흐름이 차단되는 경우, 중첩이 없는 다른 형태의 양으로 대전된 배리어 부분 및 음으로 대전된 배리어 부분을 이용할 수도 있다. 예를 들어, 상이하게 대전된 배리어들을 서로 분리하기 위해 불활성 플라스틱 스페이서를 이용할 수 있다.
- [0064] 예시한 바와 같이, 저장소(284)내의 배리어(286)의 반대쪽에는 고압 용리액 발생 장치(288)가 배치되어 있다. 배리어 부분(286a)에 인접한 것은 음극(290)이지만 배리어 부분(286b)에 인접한 것은 양극(292)이다. 음극 및 양극은 전술한 형태일 수 있다. 용리액 발생 장치(288)의 입구 말단(288a)으로부터 출구 말단(288b)까지 연속적인 유체 경로가 형성되어 있다. 음극(290) 및 양극(292)을 서로 분리하는 오픈 스페이서(288c)가 설치될 수 있다. 소스(294)로부터 나오는 탈이온수는 용리액 발생 챔버(288)를 통해 유동한다. 양극과 음극에 DC 전위가 인가된다. 인가된 전기장하에서, 전해질 저장소(284)내의 칼륨 이온은 배리어 부분(296a)의 양이온 교환막들의 적층물을 가로질러 이동하고, 음극에서 물의 환원에 의해 형성되는 수산화 이온과 결합하여 KOH 용액을 형성한다.
- [0065] 동시에, 탄산 이온이 배리어 부분(286b)의 음이온 교환막들의 적층물을 가로질러 이동하고, 양극(292)에서 물의 산화에 의해 형성되는 히드로늄 이온과 결합하여 카본산 용액이 형성된다. 수산화칼륨 용액은 탄산 용액과 반응하여 양극(292) 영역에서 탄산칼륨 용액을 형성하고, 이러한 형성된 용액은 출구(288b)를 통해 유출된다. 탄산칼륨이 도 2의 흐름 시스템에서 예시한 바와 같이, 크로마토그래피(예, 이온 크로마토그래피)에서 용리액으로 이용될 수 있다. 형성되는 탄산칼륨의 농도는 용리액 발생 챔버내로 펌핑되는 탈이온수의 유속에 반비례한다.
- [0066] 도 17에서 예시한 또다른 양태에서, 도 16의 양태에서 설명한 특징을 포함하는 구조가 대용량 산 또는 염기 발생 장치로 사용될 수 있다. 도 16 및 도 17에서 동일 부분은 동일 도면 부호로 나타낸다. 도 17에서 예시한 바와 같이, 저장소(284)내의 용액은 수산화칼륨 용액이다. 용리액 발생 챔버내에 양극을 배치하는 대신에, 양극(296)이 저장소(284)내에 배치된다. 전기적 경로는 양극(296)과 음극(290)의 사이에 있고 K^+ 이온이 배리어 부분(286a)내의 양으로 대전된 막들의 적층물을 통해 유동한다. 이러한 장치는 US 특허 제6,225,129호에서 설명한 바와 같이 대용량 KOH 용리액 발생장치로서 작동할 수 있다.
- [0067] 도 18에서 도시한 또다른 양태에서, 저장소(284)에서와 동일한 용액을 이용하여 산(예, 메탄설폰산 용액(MSA))을 발생하기 위해 도 17의 기본 구조를 이용할 수 있다. 이러한 경우에 있어서, 양극(292)이 용리액 발생 챔버(288)에 구비되고 음극이 챔버로부터 제외되어 있다. 대신에, 음극은 용액 저장소(284)와 접촉하도록 배치된다. 전기적 경로는 음이온 교환막들의 적층물 형태의 배리어 부분(286b)를 통해 음극과 양극의 사이에 존재한다.
- [0068] 또다른 양태에서, 전술한 유형의 장치들중 어느 하나를 이용한 전술한 방법들중 어느 한 방법에 의해 염 함유

용액을 형성한 후, 용액은 전해질 pH 변경 장치로 전달되어 염 함유 용액의 pH가 변경된다. 예를 들어, 약산의 알칼리 금속염의 pH를 상승시켜서 약산 음이온과의 혼합물 상태로 짝산 음이온의 염을 형성할 수 있다. 이러한 변경의 예로는 K_2CO_3 또는 K_3PO_4 내의 약산 음이온을 이의 짝산 형태인 H_2CO_3 또는 HCO_3^{-1} 또는 $KHPO_4^{-2}$ 또는 $KH_2PO_4^{-1}$ 로 부분적으로 전환하는 것이 있다. 대표적으로 pH 변경 장치를 떠나는 염은 알칼리 금속 약산 염과 알칼리 금속 짝산 염의 혼합물을 포함한다.

[0069] 도 20을 참조하면, 전해질 pH 변경장치와 조합 형태의 염 형성 장치의 한 가지 양태가 예시되어 있다. 이러한 경우에 있어서, 염은 도 16에서 예시한 발생 장치로부터 어느정도 변경되는 이중 이온 교환 영역/단일 저장소 염 형성 발생 장치에 의하여 형성된다. 이하, 발생장치의 전해질 저장소내의 염의 소스로부터 K_2CO_3 수용액을 발생하는 것에 관하여 설명하기로 한다. 발생 장치는 저장소(300)내에 포함되는데, 저장소에는 염(302)의 수용액이 유지된다. 염 용액(302)의 한 말단은, 벌크 액체 흐름은 실질적으로 방지하지만 저장소(300)내의 용액(302)에 인접한 개개의 대전된 배리어 부분과 반대 전하의 이온만을 운반하는 염 대전된 배리어(306)과 접촉하고 있다. 예시한 바와 같이, 배리어(306)는 벌크 액체 흐름에 대한 연속적인 복합 배리어를 형성하는 플라스틱 절연체(308)에 의해 서로 분리되는 두 개의 배리어 부분(306a, 306b)을 포함한다. 배리어들은 전술한 바와 동일한 유형을 가질 수 있다. 예시한 바와 같이, 배리어 부분(306a)은 교환가능한 양이온을 포함하지만 배리어 부분(306b)은 교환가능한 음이온을 포함하므로써 인가 전기장하에서 칼륨 이온이 배리어 부분(306a)를 통해 이동하고 탄산 이온이 배리어 부분(306b)을 통해 이동한다. 플라스틱 절연체는 배리어 부분(306a, 306b)의 길이 방향을 가로질러 연장되어 상기 배리어 부분들을서로 전기적으로 절연시킨다. 따라서, 배리어 부분(306a)은 K^+ 이온의 통과는 가능하게 하지만 CO_3^{-2} 이온의 통과는 차단하는 양전하의 교환가능한 이온을 갖는다. 마찬가지로, 배리어 부분(306b)은 K^+ 이온의 흐름을 차단하는 CO_3^{-2} 등의 음이온을 통과시킨다.

[0070] 예시한 바와 같이, 저장소(304)에서 배리어(306)와 반대의 말단에는 고압 용리액 발생장치(310)가 배치되어 있다. 배리어 부분(306a)에 인접한 것은 양이온 교환 수지층(313)에 배치된 음극(312)이지만 배리어 부분(306b)에 인접한 것은 음이온 교환 수지층(315)에 배치된 양극이다. 절취부(316) 형태의 절연체(308)를 통해 유체 경로가 제공되어 있다. 소스(315)로부터 나오는 이온수는 용리액 발생 챔버(310)를 통해 유동한다. DC 전류가 상기양극 및 음극에 인가된다. 인가된 전기장 하에서, 전해질 저장소(304)내의 칼륨 이온은 배리어 부분(306a)을 가로질러 이동하고, 음극에서 물의 환원에 의해 형성되는 수산화 이온과 결합하여 KOH 용액을 형성한다.

[0071] 동시에, 탄산 이온은 배리어 부분(306b)을 가로질러 이동하고, 양극(314)에서 물의 산화에 의해 형성되는 히드로늄 이온과 결합하여 카본산 용액을 형성한다. 상기 수산화 칼륨 용액은 카본산 용액과 반응하여 양극(314)의 영역에서 탄산칼륨 용액을 형성하고 이 용액은 라인(320)을 통해 유출된다.

[0072] 도 20을 참조하면, K_2CO_3 는 저장소(326)에서 수용액(324)를 포함하는 US 특허 6,225,129호에 기재된 일반적 형태의 전해질 pH 변경 장치로 라인(320)을 통해 유동한다. 용액(324)에는 음극(328)이 배치되어 있다. 대전된 배리어(330)는, 벌크 액체 흐름은 실질적으로 방지하지만 대전된 배리어와 반대 전하의 이온만을 운반하는 용액(324)와 접촉상태로 유지된다. 예시한 바와 같이 K^+ 이온의 운반을 위하여, 배리어(330)는 교환가능한 양이온을 포함한다. 라인(320)내의 염은 양극(336)과 전기적으로 소통하는 흐름 통과 양이온 수지 교환층(334)을 함유하는 pH 변경 흐름 채널(332)를 통해 유동한다. 음극(328)과 양극(336)의 사이에 DC 전류를 인가함으로써, 조절된 양의 히드로늄 이온이 흐름 채널(332)내의 칼륨 이온을 치환함으로써 조절된 양의 K_2CO_3 를 $KHCO_3$ 로 전환하여 원하는 농도비의 K_2CO_3 및 $KHCO_3$ 를 갖는 탄산염/중탄산염 용리액을 발생시킨다. 일반적으로 말해서, 상기 탄산염은 산이고, 염 형태로 중탄산염(짝산)으로 부분적으로 전환된다. 산의 짝산으로의 다른 전환은 K_3PO_4 와 같은 약산의 염을 이용하는 본 발명의 장치에 의하여 달성될 수 있다.

[0073] 도 21에서 예시한 또다른 양태에서, 염 용리액 발생 장치는 도 20에서 예시한 것과 동일한 형태를 갖는다. 이러한 경우에 있어서, pH 변경 장치(341)는 US 특허 6,325,976호에서 예시한 일반적 형태를 가질 수 있는데, 공급 용액이 K_2CO_3 이고 이온 교환 수지층이 pH 변경 기능을 갖는다는 점이 다르다. 도 20 및 도 21에서 동일 부분은 동일 도면 부호로 나타낸다. 예시한 바와 같이, 라인(320)의 염 용액은 흐름 통과 하우징(342)에 함유된 이온 교환 수지층을 통해 유동한다. 이러한 양태에서, 이온 교환 수지(340)는 양이온 교환 수지이다. 전해질 pH 변경장치는 US 특허 6,325,976호의 도 1에서 예시한 것과 동일한 일반적 형태를 가질 수 있다. 따라서, 이

것은 배리어(344)를 포함하는데, 배리어는 전극 챔버(348)를 한정하는 중공 하우징에서 전극(348)으로부터 층(340)을 분리하여 벌크 액체 흐름을 방지하지만 수지층(340)내의 교환가능한 이온의 전하와 동일한 전하의 이온만을 운반할 수 있다. 예시된 시스템에서, 배리어(344)는 양이온 교환막 또는 교환 플러그의 형태이고 전극(348)은 음극이다. 소스(350)로부터 나오는 수용액은 챔버(346)를 통해 연속적으로 유동한다. 라인(320)의 염은 $K_2CO_3/KHCO_3$ 용액의 형태로 이온 교환층(340) 및 다공성 전극(352)을 통해 유동하여 라인(354)을 통해 유출된다. 막(344)을 가로질러 칼륨 이온을 운반하는 동시에 상기 약산염의 일부를 이의 중탄산염 형태로 전환하는 원리는 도 20의 양태에 관하여 예시한 것과 동일하다.

[0074] 도 22를 참조하면, 도 21의 양태와 유사한 본 발명의 또다른 양태가 예시되어 있다. 동일 부분은 동일 도면 부호로 나타낸다. 따라서, 도 22의 좌측의 염 전환은 동일하다. 그 원리에 있어서의 차이는 수용액(350), 바람직하게는 탈이온수가 양극을 포함하는 제 2 전극 챔버를 통해 유동한 다음 라인(360) 및 전극 챔버(346)을 통해 유동한다. 예시한 바와 같이 양이온 K^+ 는 도 21에서 예시한 바와 같이 배리어(344)를 통과한다.

[0075] 도 22를 참조하면, 배리어(362)는 전극 챔버(366)의 내부에서 양극(364)로부터 층(340)을 분리시킨다. 배리어(362)는 배리어(344)와 동일한 형태를 갖지만 반대 전하의 교환가능한 이온을 포함한다. 이온 교환층(340)으로부터 분리된 음극 및 양극을 이용한 전해질 조작 원리는 US 특허 6,027,643호의 도 2에서 예시되어 있다. 그 차이는 층(340)이 억제제가 아닌 pH 조정 장치로 이용된다는 것이다.

[0076] 약산 염을 이의 짝산으로 전환하는 본 발명의 목적을 달성하는 기타 전해질 또는 비전해질 pH 조정장치가 사용될 수도 있다.

[0077] 상기 시스템 모두는 상기의 특허 및 특허 출원들에서 기재한 기타 산(예, 황산, 메탄설폰산, 아세트산 등) 또는 염기 또는 이들의 혼합물을 발생하여 염을 형성하는데 사용될 수 있다. 또한, 상기 염기 발생 장치들중 어느 하나의 극성이 반대로 되어 발생 순서가 반대로 될 수 있다. 마찬가지로, 상이한 발생 장치들의 결합 구조에서 어떠한 산 또는 염기 발생 장치를 통한 흐름의 순서가 반대로 될 수 있다. 전술한 특허 및 특허 출원 모두는 참조로 본 발명에 인용된다. 이온 크로마토그래피에서 용리액으로 사용되는 외에도, 본 발명에서 설명한 바와 같이 발생된 고순도 염, 산 및 염기 용액은 액체 크로마토그래피에서 용리액으로 이용될 수 있고 적정, 흐름 주입 분석 등과 같은 기타 화학적 분석용으로 이용될 수 있다.

[0078] 본 발명을 더욱 자세히 예시하기 위하여, 하기의 특별한 실시예들이 제공된다.

[0079] 실시예 1

[0080] 본 실시예는 도 2에서 예시한 형태의 용리액 발생 장치를 이용하여 음이온의 크로마토그래피 분리에서 K_2CO_3 를 발생시키는 것을 예시한다.

[0081] 도 2에서 예시한 형태의 K_2CO_3 용리액 발생 장치를 제작하였다. EGC-KOH 발생 장치 카트리지(P/N 53986, 캘리포니아주 Sunnyvale에 소재한 Dionex Corporation)를 캐소드 챔버로 이용하고, EGC-MSA 발생 장치 카트리지(P/N 53987, Dionex Corporation)를 우선 탄산염 형태로 전환시키고, 애노드 챔버로 이용하였다. 폴리프로필렌으로 만들어진 커풀러(1인치 내경 및 3 인치 길이)를 이용하여 상기 캐소드 챔버를 애노드 챔버에 연결하였다. K_2CO_3 발생장치의 전해질 챔버로서 이용되는 이러한 폴리프로필렌 커풀러에 50 mL의 3.0M K_2CO_3 용액을 채웠다. Dionex EG40 용리액 발생장치 모듈을 이용하여 상기 용리액 발생 장치의 애노드 및 캐소드에 DC 전류를 공급하였다. 상기 K_2CO_3 발생 장치를 애노드 챔버(H_2CO_3 발생 챔버)에 대한 캐소드 챔버(KOH 발생 챔버)의 흐름 방향으로 작동시켰다. 도 2는 K_2CO_3 용리액 발생 장치를 이용한 이온 크로마토그래피 시스템을 예시한다. GP40 펌프, 주입 밸브 및 AS9 HC 분리 컬럼(4 mm 내경 및 250 mm 길이)으로 이루어진 DX500 이온 크로마토그래피 시스템(Dionex Corporation)을 사용하였다. Dionex ASRS 음이온 억제제(P/N 53946)를 억제제로 이용하였다. Dionex ED40 검출기에 내장된 전원 공급부를 이용하여 상기 억제제에 300 mA의 DC 전류를 공급하였다. 흐름 통과 전도성 셀을 구비한 Dionex ED40 도전성 검출기를 검출기로 사용하였다. 기기 제어, 데이터 수집 및 처리를 위하여, Dionex PeakNet 5.0 컴퓨터 워크스테이션을 사용하였다.

[0082] K_2CO_3 용리액 발생장치를 이용하여 1.0 mL/분으로 9.0 mM K_2CO_3 용리액(인가 전압 29mA)을 발생시켜서 4 mm AS9-HC 컬럼상에서 5 개의 일반적인 음이온을 분리함으로써 K_2CO_3 용리액 발생 장치의 작동을 평가하였다. 도 9는 통상적인 방법으로 제조한 보틀(bottle)로부터의 9 mM K_2CO_3 또는 K_2CO_3 발생 장치를 이용하여 발생한 9mM K_2CO_3

를 이용하여 얻은 크로마토그램을 도시한 것이다. 상기 K_2CO_3 용리액 발생장치를 이용하여 얻은 크로마토그램을 통상적으로 제조한 9.0 mM K_2CO_3 를 이용하여 얻은 크로마토그램과 비교하였다. 또다른 실험에 있어서, 도 2에서 도시한 시스템을 15일간 연속적으로 작동시켜서 5 종의 일반적인 음이온의 분리를 실시하였다. 도 10은 상기 테스트 동안에 수행된 850 번의 과정에 걸쳐서 5 종의 일반 음이온의 체류 시간 안정성을 도시한 것이다. 5 종 음이온의 체류 시간에 대한 RSD %는 불화 이온의 경우의 0.5% 내지 질산 이온의 경우의 2.2% 였다. 이러한 결과는 상기 K_2CO_3 용리액 발생 장치가 장시간 동안에 걸쳐서 탄산 용리액을 재현가능하게 발생할 수 있다는 것을 나타낸다.

[0083] 또다른 실험에 있어서, K_2CO_3 발생장치를 프로그래밍하여 1.0 mL/분에서 0 내지 30 mM K_2CO_3 의 선형 구배를 발생시키고, 상기 K_2CO_3 용리액 발생 장치의 전도성을 측정하였다. 상기 장치의 유동 방향은 발생하는 K_2CO_3 의 전도성 프로필에 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 도 11은 양쪽 흐름 방향으로 상기 장치를 이용하여 얻은 K_2CO_3 선형 구배(1.0 mL/분에서 0 내지 30 mM)의 전도성 프로필을 도시한 것이다. 캐소드 챔버로부터 애노드 챔버로의 흐름 방향은 더욱 우수한 선형 구배 프로필을 나타내었다.

[0084] 실시예 2

[0085] 본 실시예는 실시예 1과 동일한 장치를 이용하여 음이온의 이온 크로마토그래피 분리에서 $K_2CO_3/KHCO_3$ 용리액을 발생시키는 것을 예시한다.

[0086] K_2CO_3 발생 장치 카트리지로 사용되는 것으로 실시예 1에서 기재된 것과 동일한 구성 요소들을 이용하여 $K_2CO_3/KHCO_3$ 발생 장치를 제작하였다. 상기 $K_2CO_3/KHCO_3$ 용리액 발생 장치의 전해질 챔버에 약 50 mL의 1.8M $K_2CO_3/1.7M KHCO_3$ 용액을 채웠다. 유동 방향은 캐소드 챔버에서 애노드 챔버로이다. Dionex EG40 용리액 발생 장치 모듈을 이용하여 상기 용리액 발생 장치의 양극 및 음극에 DC 전류를 공급하였다.

[0087] $K_2CO_3/KHCO_3$ 용리액 발생장치를 이용하여 2.0 mL/분으로 1.8M $K_2CO_3/1.7M KHCO_3$ 용리액을 발생시켜서 5 가지 일반 음이온을 분리함으로써 $K_2CO_3/KHCO_3$ 용리액 발생장치의 성능을 평가하였다. 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 이온 크로마토그래피 시스템을 실험에 사용하였는데, 4 mm AS4A SC 컬럼(4 mm 내경 및 250 mm 길이)을 분리 컬럼으로 사용하였다는 것이 다르다. 2.0 mL/분으로 1.8M $K_2CO_3/1.7M KHCO_3$ 용리액을 발생시키기 위하여, 8.4 mA의 DC 전류를 $K_2CO_3/KHCO_3$ 용리액을 용리액 발생장치 카트리지에 인가하였다. 전해질 용액내의 것과 유사한 비율로 탄산염 및 중탄산염이 애노드 챔버내의 막을 가로질러 이동한 것으로 판단되었다. 도 12는 이러한 장치를 이용하여 얻은 각각의 크로마토그램을 도시한 것이다.

[0088] 실시예 3

[0089] 본 실시예는 도 5에서 도시한 형태의 용리액 발생 장치를 이용하여 음이온의 이온 크로마토그래피 분리에서 K_2CO_3 용리액을 발생시키는 것을 예시한다.

[0090] 도 5에서 예시한 형태의 탄산칼륨 용리액 발생 장치를 제작하였다. EGC-KOH 카트리지(P/N 53986, 캘리포니아주 Sunnyvale에 소재한 Dionex Corporation)를 KOH 발생 장치로 이용하였다. 이온 교환 커넥터가 탄산염 형태라는 것을 제외하고 EGC-MSA 발생 장치 카트리지(P/N 53987, Dionex Corporation)에서 사용된 것과 동일한 구성 요소들을 이용하여 EGC- H_2CO_3 카트리지를 제작하였다. 상기 EGC- H_2CO_3 카트리지의 전해질 저장소에 3.0M K_2CO_3 의 용액을 채웠다. Dionex EG40 용리액 발생장치 모듈을 이용하여 상기 EGC- H_2CO_3 카트리지의 양극 및 음극에 33 mA의 DC 전류를 공급하였다. Dionex SC20 DC 전원 공급 모듈을 이용하여 상기 EGC-KOH 카트리지의 양극 및 음극에 29 mA의 DC 전류를 공급하였다. 상기 이온 크로마토그래피 시스템의 다른 구성 요소들은 실시예 1에서 기재된 것과 동일하였다. 상기 용리액 발생 장치를 이용하여 1.0 mL/분으로 9.0 mM K_2CO_3 용리액을 발생시켜서 상기 용리액 발생 장치의 작동을 평가하였다. 도 13은 발생하는 K_2CO_3 용리액을 이용하여 4 mm AS9-HC 컬럼(P/N 051786, Dionex Corporation)상에서 실시한 7 가지의 일반적인 음이온의 분리를 도시한 것이다.

[0091] 실시예 4

[0092] 본 실시예는 도 5에서 예시한 형태의 용리액 발생 장치를 이용하여 음이온의 이온 크로마토그래피 분리에서

$K_2CO_3/KHCO_3$ 를 발생시키는 것을 예시한다.

[0093] 도 5에서 예시한 형태의 탄산칼륨 용리액 발생 장치를 제작하였다. EGC-KOH 카트리지(P/N 53986, 캘리포니아주 Sunnyvale에 소재한 Dionex Corporation)를 KOH 발생 장치로 이용하였다. 이온 교환 커넥터가 탄산염 형태라는 것을 제외하고 EGC-MSA 발생 장치 카트리지(P/N 53987, Dionex Corporation)에서 사용된 것과 동일한 구성 요소들을 이용하여 EGC- H_2CO_3 카트리지를 제작하였다. 상기 EGC- H_2CO_3 카트리지의 전해질 저장소에 3.0M K_2CO_3 의 용액을 채웠다. Dionex EG40 용리액 발생장치 모듈을 이용하여 상기 EGC- H_2CO_3 카트리지의 양극 및 음극에 17.4 mA의 DC 전류를 공급하였다. Dionex SC20 DC 전원 공급 모듈(P/N 057755, Dionex Corporation)을 이용하여 상기 EGC-KOH 카트리지의 양극 및 음극에 15.4 mA의 DC 전류를 공급하였다. 상기 이온 크로마토그래피 시스템의 다른 구성 요소들은 실시예 1에서 기재된 것과 동일하였다. 상기 용리액 발생 장치를 이용하여 1.2 mL/분으로 3.5 mM K_2CO_3 및 1.0 mM $KHCO_3$ 용리액을 발생시켜서 상기 용리액 발생 장치의 작동을 평가하였다. 도 14는 발생되는 $K_2CO_3/KHCO_3$ 용리액을 이용하여 4 mm AS14 컬럼(P/N 046124, Dionex Corporation)상에서 실시한 7 가지 일반적인 음이온의 분리를 도시한 것이다.

[0094] 실시예 5

[0095] 본 실시예에서는, 도 16의 용리액 발생 장치를 도 2에서 예시한 발생 장치의 하류측 구성요소들을 포함하는 대표적인 이온 크로마토그래피 시스템에 이용한다. 구체적으로, 도 7의 장치에 의해 분리되는 9 mM 탄산칼륨을 이용하여 7 종의 이온을 Dionex AS9 HC 컬럼상에서 분리하였다. 상기 탄산염 발생 장치에 29 mA의 DC 전류를 인가하여 1.0 mL/분으로 9 mM K_2CO_3 를 발생시켰다. 그 결과는 도 19에서 도시되어 있다.

[0096] 실시예 6

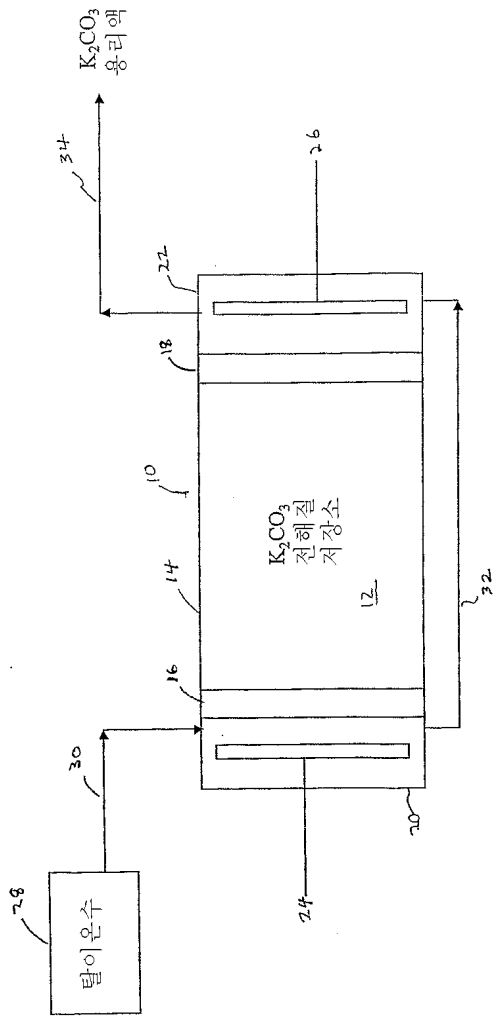
[0097] 본 실시예에서는 도 21의 장치를 이용한다. 라인 20의 K_2CO_3 용액을 1.0 mL/분의 유속으로 9 mM의 농도로 존재한다. 3.22 mA의 DC 전류를 pH 조정 장치(341)에 인가하여 1.0 mL/분의 유속에서 2 mM K^+ 에 해당하는 다량의 K^+ 이온을 치환한다. 라인(354)의 얻어지는 용액은 동일 유속의 8.0 mM K_2CO_3 및 1.0 mM $KHCO_3$ 를 함유한다.

도면의 간단한 설명

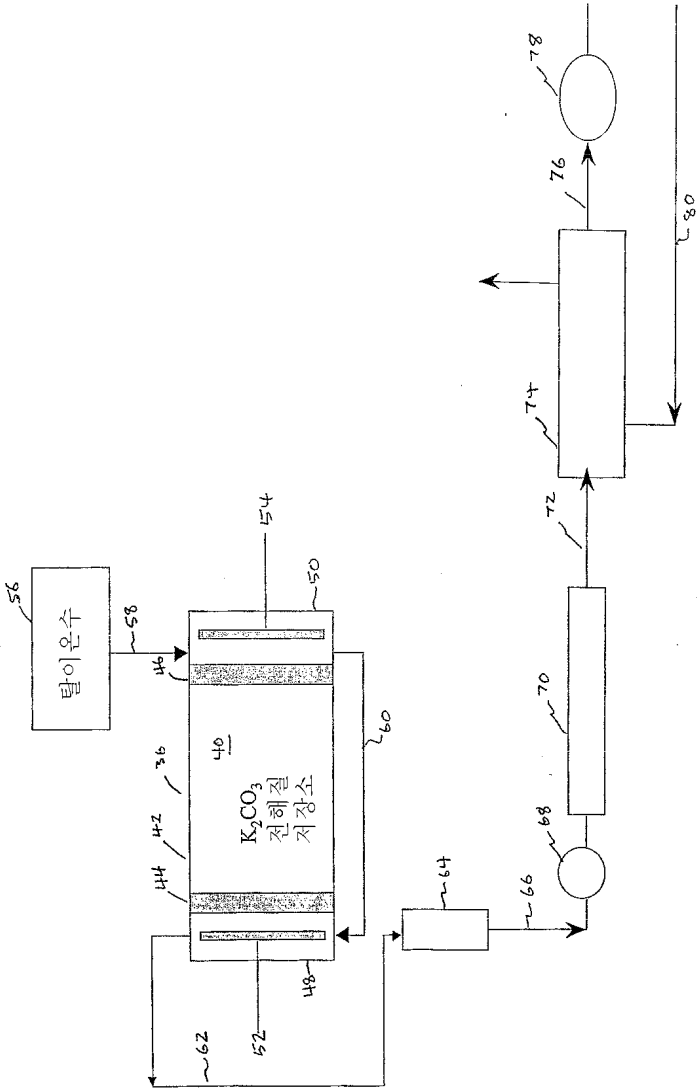
[0019] 도 1 내지 8, 도 15 내지 18, 및 도 20 내지 22는 본 발명에 따른 장치의 개략도이다.

[0020] 도 9 내지 14 및 도 19는 본 발명에 따른 방법을 이용하여 얻은 실험 결과를 보여주는 그래프이다.

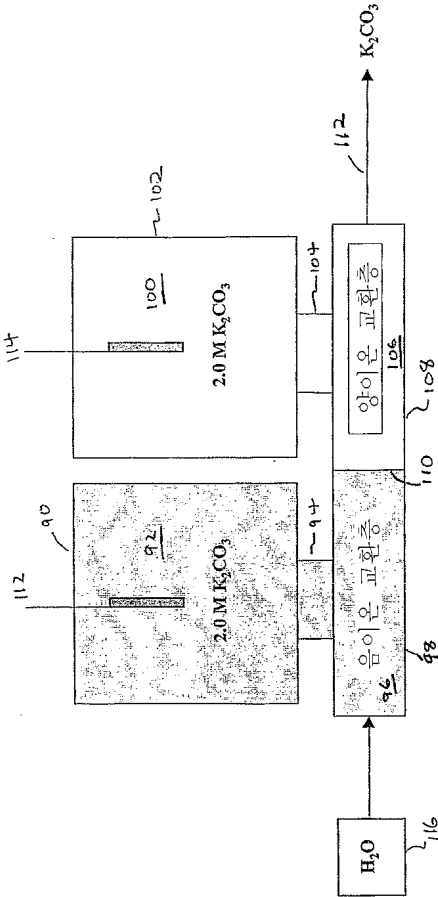
도면
도면1



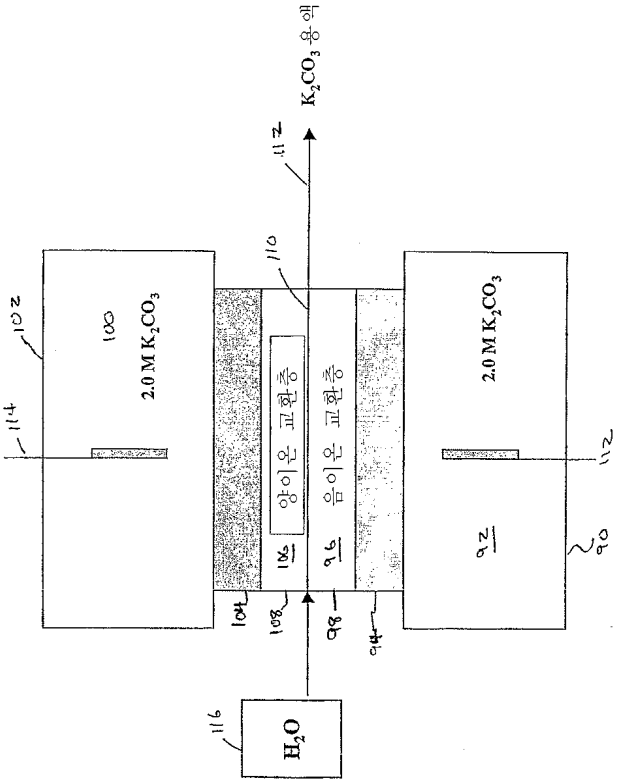
도면2



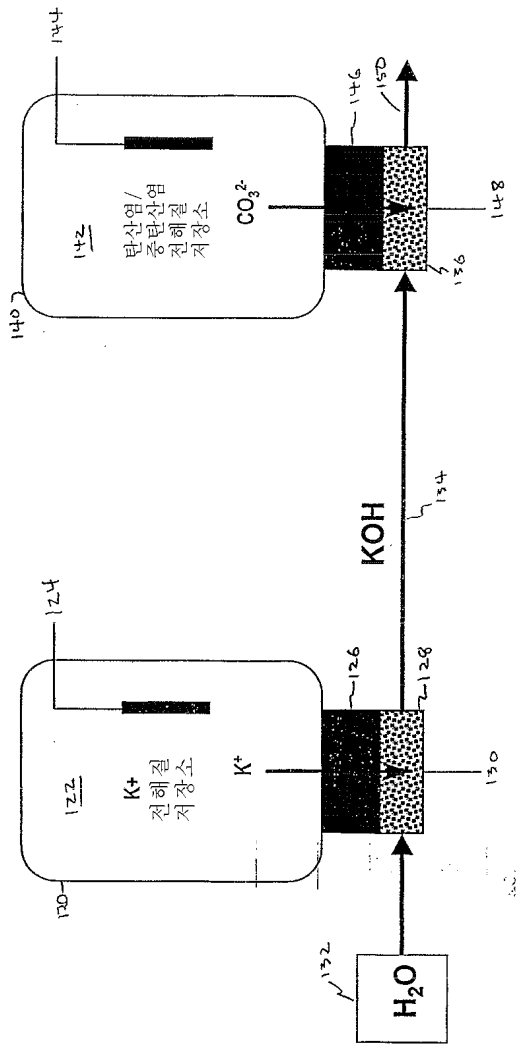
도면3



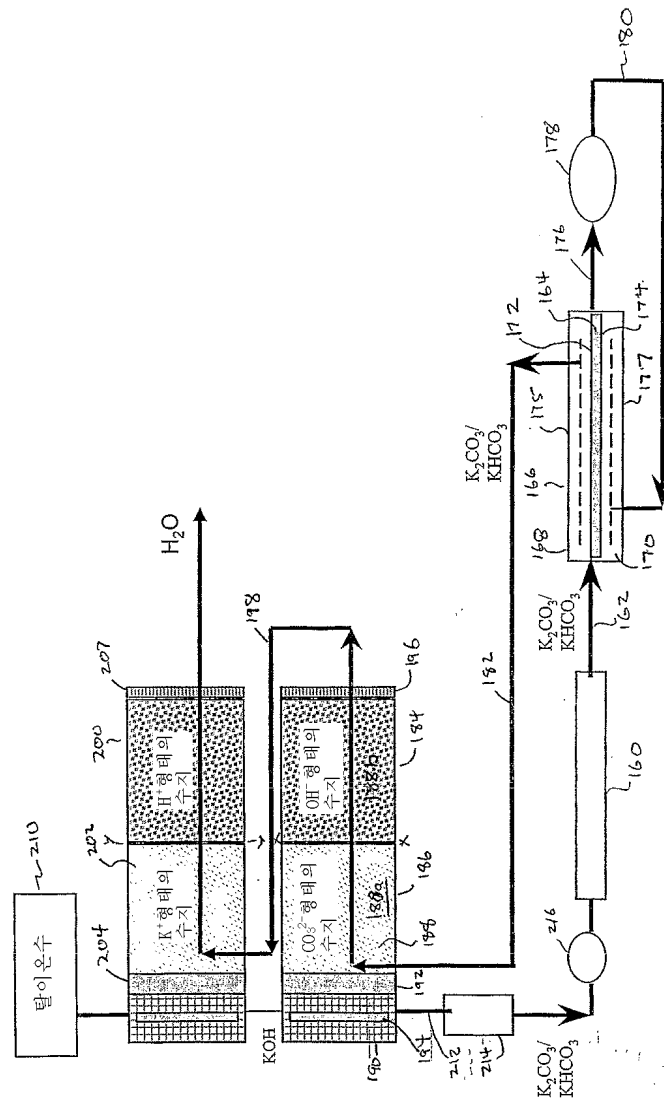
도면4



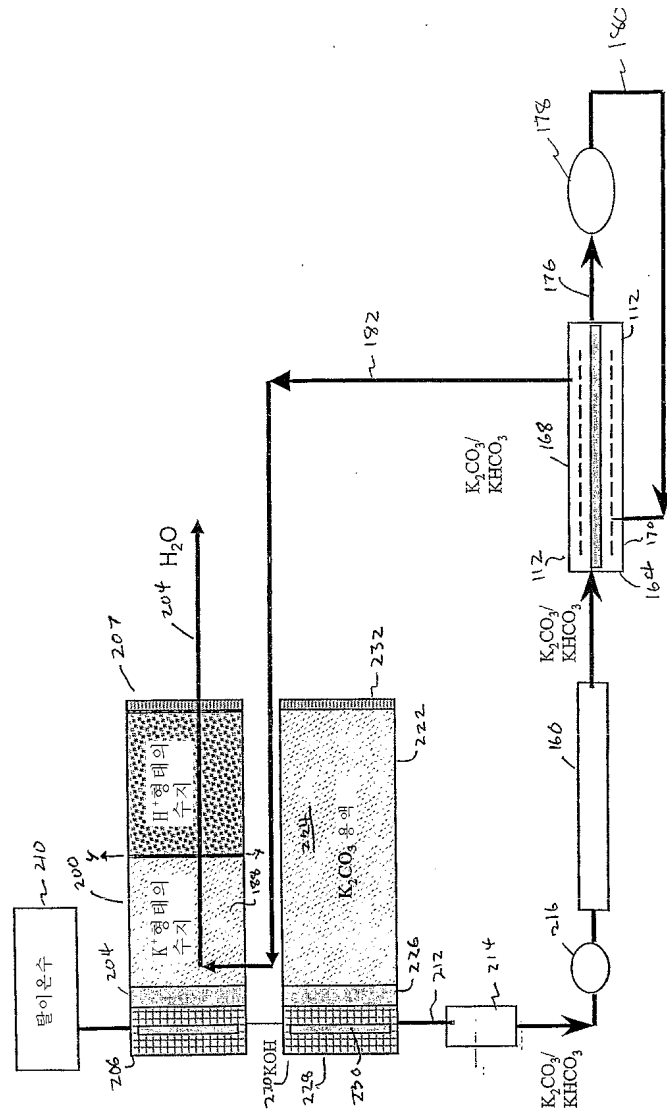
도면5



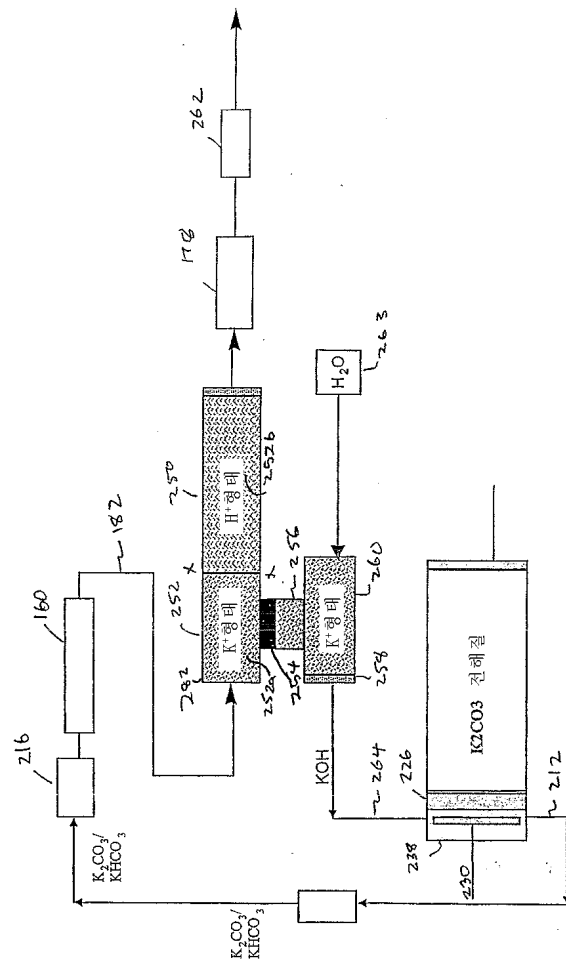
도면6



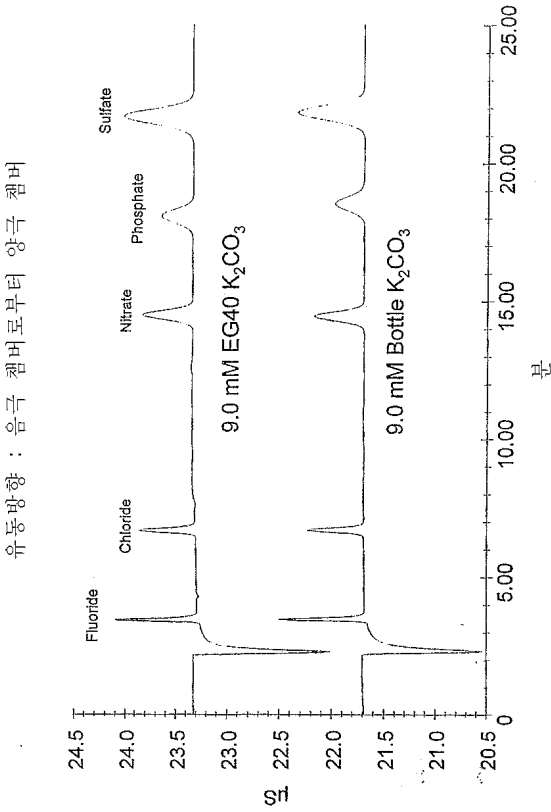
도면7



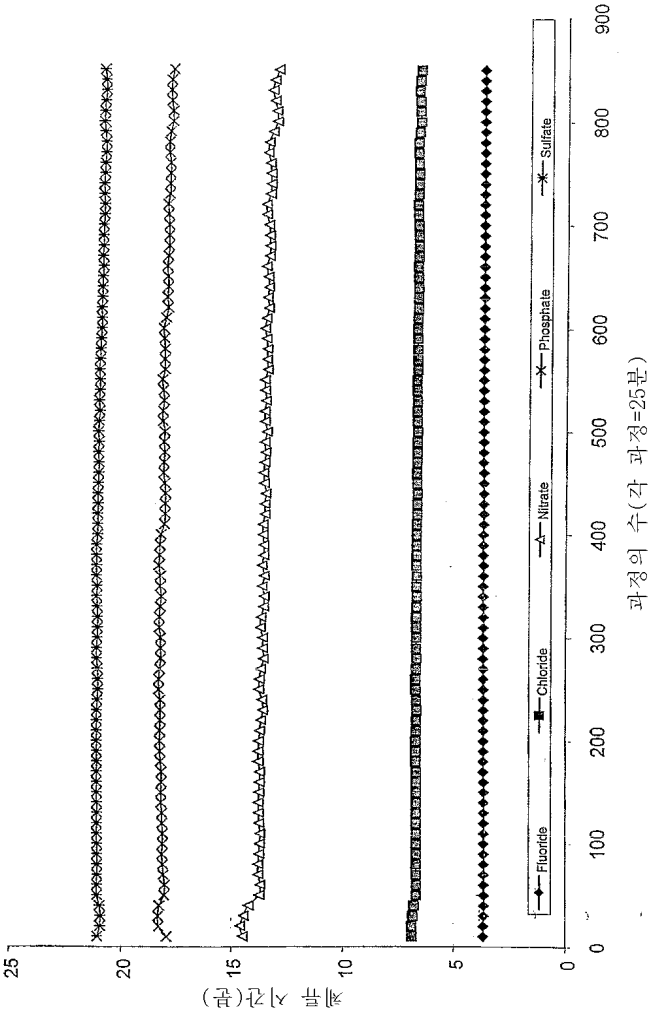
도면8



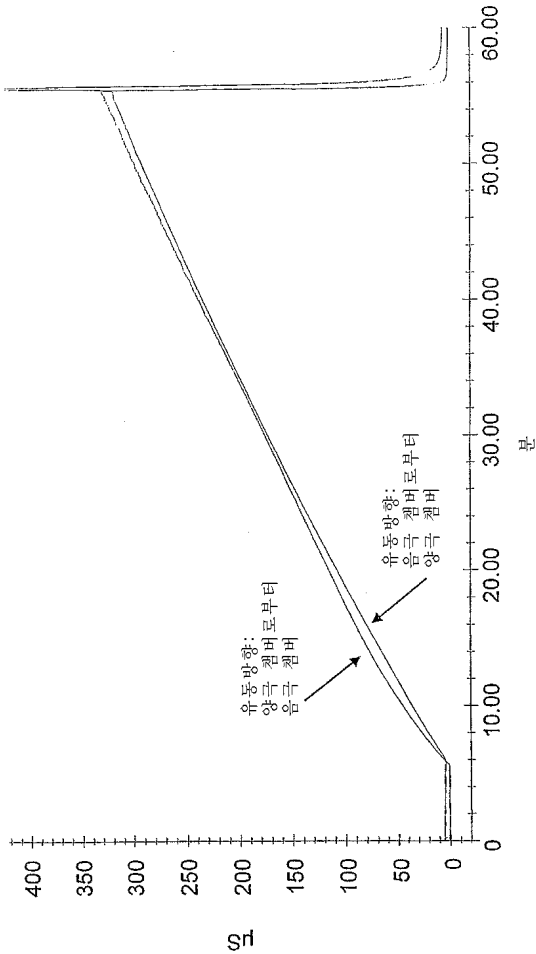
도면9



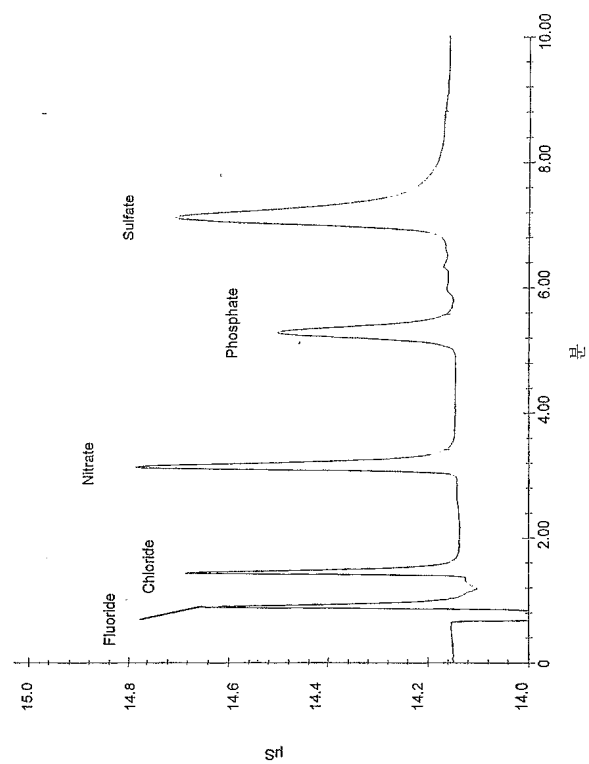
도면10



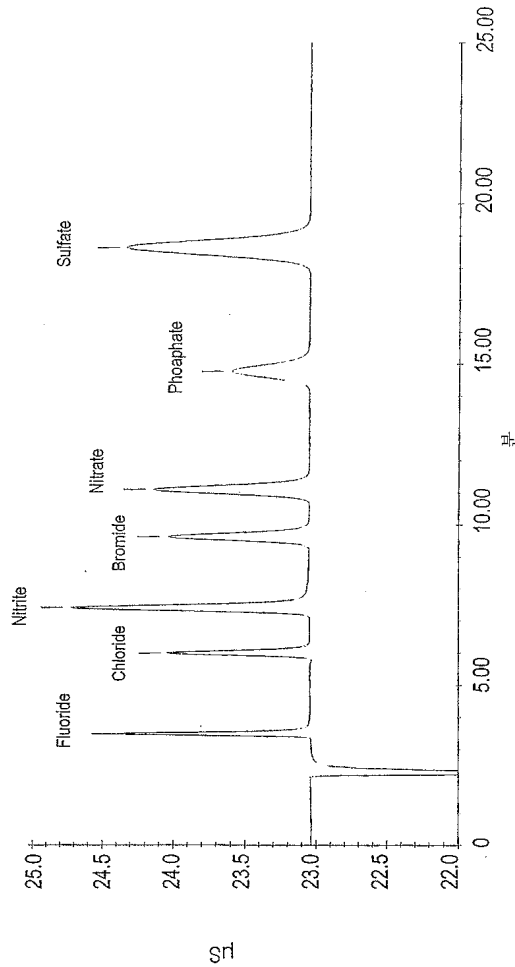
도면11



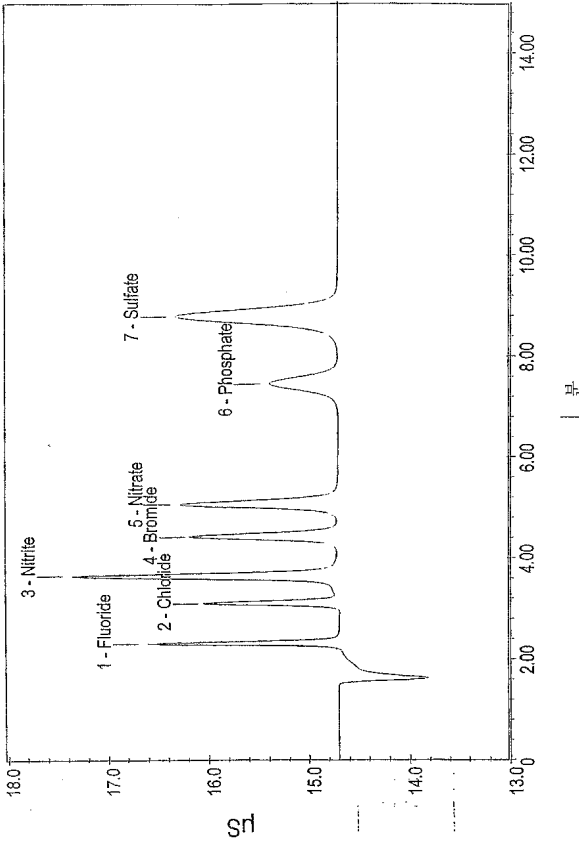
도면12



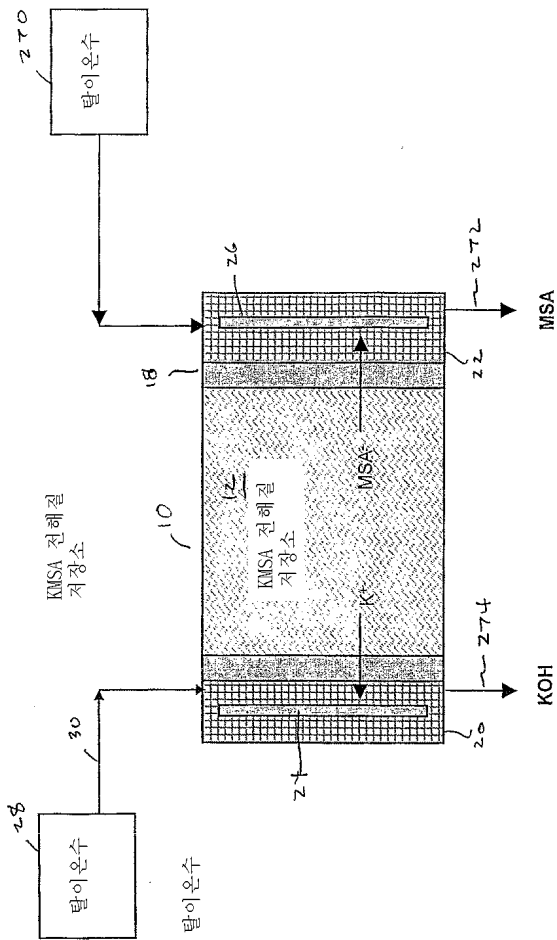
도면13



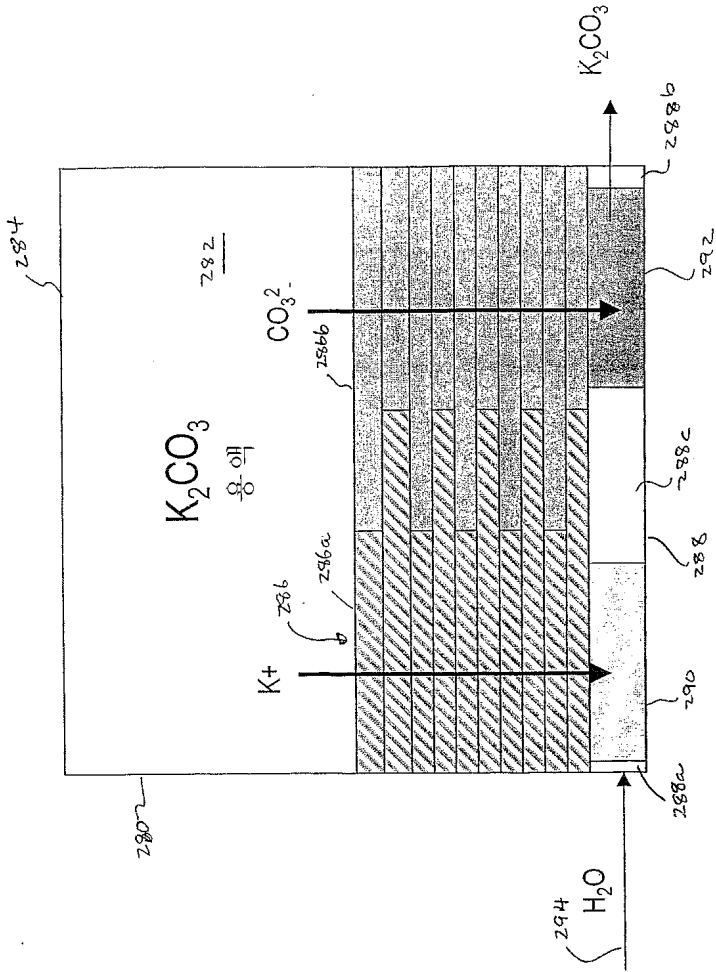
도면14



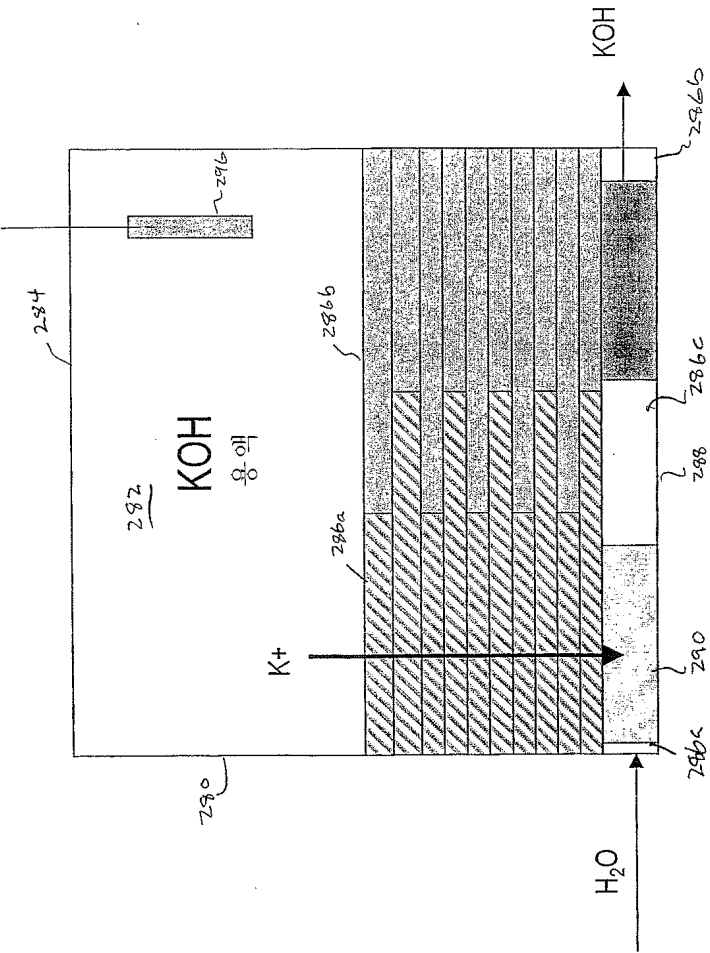
도면15



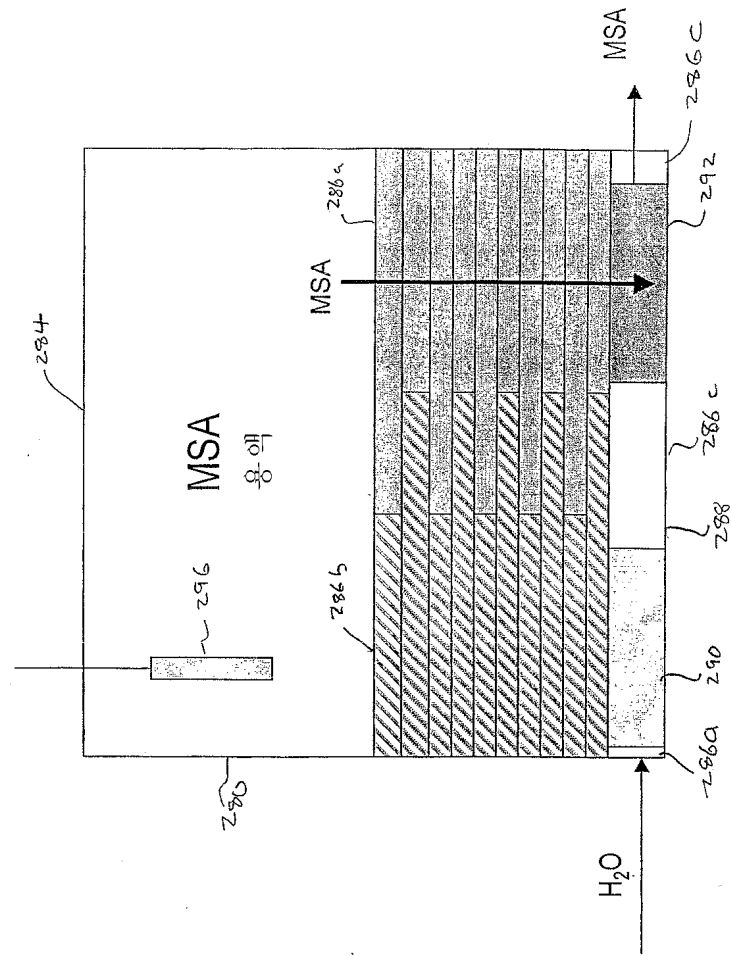
도면16



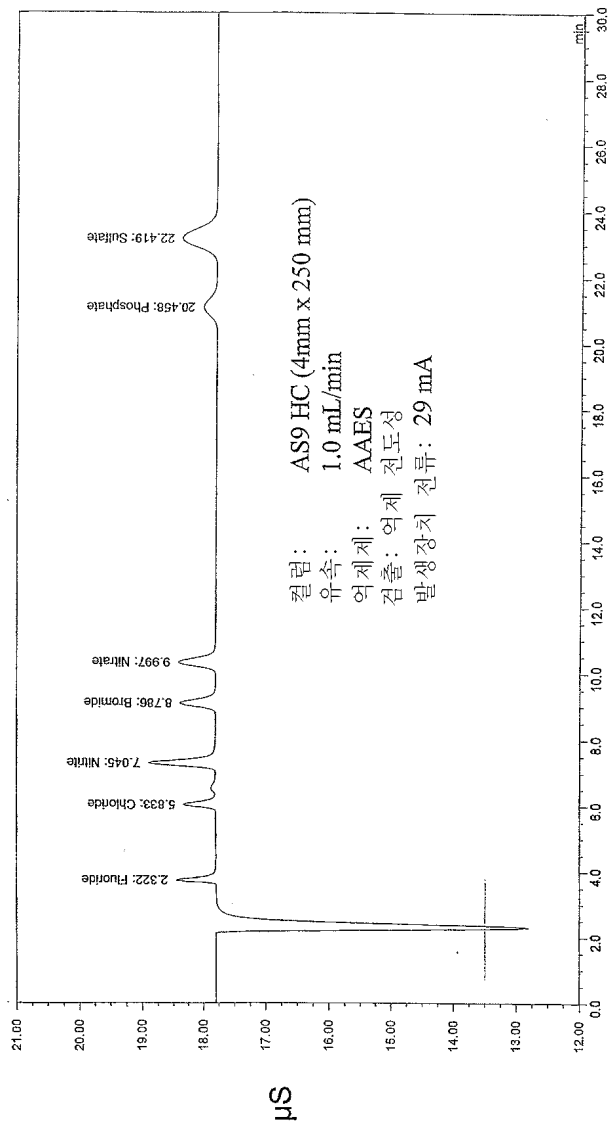
도면17



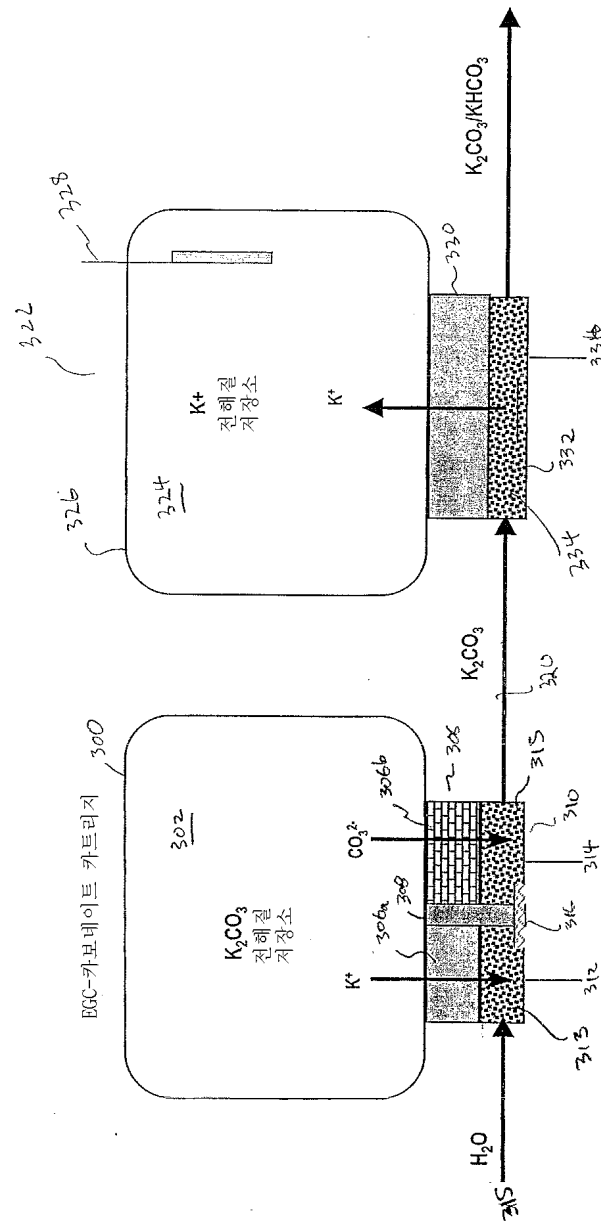
도면18



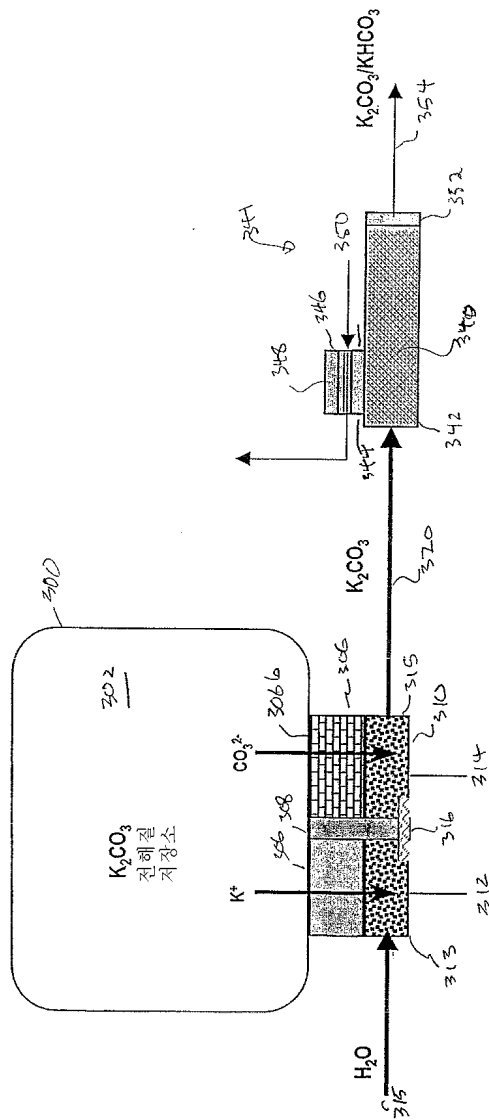
도면19



도면20



도면21



도면22

