

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5524087号
(P5524087)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月18日(2014.4.18)

(51) Int.Cl.

F 1

GO 1 N 27/28	(2006.01)	GO 1 N 27/28	3 2 1 Z
GO 1 N 30/64	(2006.01)	GO 1 N 30/64	C
GO 1 N 30/88	(2006.01)	GO 1 N 30/88	H
		GO 1 N 30/64	A

請求項の数 2 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2010-548797 (P2010-548797)
 (86) (22) 出願日 平成21年2月17日 (2009.2.17)
 (65) 公表番号 特表2011-514525 (P2011-514525A)
 (43) 公表日 平成23年5月6日 (2011.5.6)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2009/034320
 (87) 國際公開番号 WO2009/108545
 (87) 國際公開日 平成21年9月3日 (2009.9.3)
 審査請求日 平成24年2月17日 (2012.2.17)
 (31) 優先権主張番号 12/039,695
 (32) 優先日 平成20年2月28日 (2008.2.28)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591025358
 ダイオネックス コーポレイション
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94
 086 サニーベイル タイタン ウエ
 イ 1228
 (73) 特許権者 510134433
 ボード オブ リージェンツ オブ ザ
 ユニヴァーシティ オブ テキサス シス
 テム
 アメリカ合衆国 テキサス州 78701
 オースティン ウエスト セブンス ス
 トリート 201
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】イオン検出器及びシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオンを含むサンプル溶液中のイオン種によって発生される電流又は電位を検出するための装置を有するクロマトグラフィーシステムにおいて、

(a) 電解質イオン移送装置を備え、これは、

(1) 入口及び出口を有するサンプルフロースルーチャンネル、

(2) 前記サンプルフロースルーチャンネルに沿って流体接触状態で配置された第1の荷電バリアであって、正又は負の1つの電荷のイオンを通過でき且つバルク液体の流れを阻止できる第1の荷電バリア、

(3) 前記サンプルフロースルーチャンネルとは逆の、前記第1の荷電バリアの側に配置された第1のチャンバー、及び

(4) 前記第1のチャンバー及び前記サンプルフロースルーチャンネルと各々電気的に連通する第1及び第2の電極、を含むものであり、更に、

(b) 前記第1及び第2の電極と電気的に連通する電気信号検出器を備え、

(c) 入口及び出口を有するクロマトグラフィーカラムであって、前記クロマトグラフィーカラム出口は、前記イオン移送装置のサンプルフロースルーチャンネルの上流にあって該サンプルフロースルーチャンネルと流体連通状態にあるようなクロマトグラフィーカラムを備え、

(d) 正又は負の1つの電荷のイオンを通過でき且つバルク液体の流れを阻止できる抑制装置荷電バリアにより再生チャンネルから分離された、入口及び出口を有する抑制装置

10

20

サンプルチャンネルを有する電解抑制装置であって、前記抑制装置サンプルチャンネルの入口は、前記クロマトグラフィーカラムの出口の下流にあって該クロマトグラフィーカラムの出口と流体連通状態にあり、且つ前記抑制装置サンプルチャンネルの出口は、前記イオン移送装置のサンプルフロースルーチャンネルの上流にあって該サンプルフロースルーチャンネルと流体連通状態にあるような電解抑制装置を備えた、
クロマトグラフィーシステム。

【請求項 2】

クロマトグラフィーシステムにおけるイオンを含むサンプル溶液中のイオンにより発生される電流又は電位を検出するための方法において、

(a) サンプルフロースルーチャンネル、このサンプルフロースルーチャンネルに沿って流体接触状態で配置されて、正又は負の1つの電荷のイオンを通過できると共に、バルク液体の流れを阻止できる第1の荷電バリア、及びサンプルフロースルーチャンネルとは逆の、前記第1バリアの側に配置された第1のイオン受け取りチャンバーを含む電解式イオン移送装置を準備するステップと、

(b) 前記サンプルフロースルーチャンネルを通してサンプルイオン種を含むサンプル水流を通流させて、サンプルチャンネル流出物として放出するステップと、

(c) 前記サンプルフロースルーチャンネル内の前記サンプル流及び前記イオン受け取りチャンバー内の水性液体と各々電気的に連通する第1電極と第2電極との間に電流を通過させるステップと、

(d) 前記電流の作用のもとで、サンプル流イオンの少なくとも一部分を、前記第1の荷電バリアを横切って、前記第1のイオン受け取りチャンバー内の水溶液へ搬送するステップと、

(e) 前記第1電極と第2電極との間に流れる電流により生じる電気信号を検出するステップと、

(f) 正又は負の1つの電荷の溶出流におけるサンプルイオン種をクロマトグラフィー式に分離して、クロマトグラフィー流出物を発生するステップと、

(g) 前記クロマトグラフィー流出物を抑制装置に通流させて前記流出物を抑制し抑制装置流出物の流れとして放出するステップと、

(h) 前記抑制装置流出物の流れを前記イオン移送装置のサンプルフロースルーチャンネルに通流させるステップと、

を備えた方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液体サンプル溶液中のイオン種によって発生される電流又は電位を検出するための装置に係る。

【背景技術】

【0002】

導電率検出は、バルク特性検出であり、全コンダクタンスは、イオンの電荷並びにサンプルにおける移動度及び濃度を経てのイオンの性質に依存する。溶液の比コンダクタンスは、存在する異なるイオンの濃度・移動度の積の和である。特定の異なる化合物、例えば、 NaCl 及び HCl の等濃度は、甚だしく異なる比コンダクタンスを有することが良く知られている。しかしながら、導電率は、全てのイオン溶液に応答するが、全電荷の尺度を与えることができない。

【0003】

クーロメトリーとは、分析物をある酸化状態から別の酸化状態へ完全に変換することによりサンプル溶液中の分析物の未知の濃度を決定するための分析方法である。クーロメトリーは、絶対的な測定方法であって、校正を必要としない。しかしながら、クーロメトリーは、例えば、レドックス電位が、溶媒ブレークダウンが生じる値を越える Na^+ 又は SO_4^{2-} や、或いはレドックスプロセスの電流効率が悪い希釈 Cl^- のように、種々様々なイ

10

20

30

40

50

オン種分析物に適用できるものではない。サンプル溶液中に存在する全電荷の測定値を与える既知の技術はない。

【0004】

イオンクロマトグラフィーでは、典型的に、多数の希釈した標準サンプルを分析した後に、応答対濃度プロットを走らせることで校正が行われる。サンプル中の複数の当該成分を分析するために、複数の成分の各々を校正しなければならない。何回もの標準的な準備や校正は厄介である。イオンクロマトグラフィーのための簡単な検出方法を開発するのが有用であろう。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

イオンクロマトグラフィーでは、分析物の特性に基づいて特定の検出スキームが選択される。例えば、硝酸塩、臭化物、ヨウ化物は、紫外線(UV)を吸収するので、UV検出により追跡することができる。しかしながら、他の通常のイオン、例えば、フッ化物、硫酸塩、磷酸塩は、UVを吸収せず、従って、直接的なUV検出に応答しない。イオンクロマトグラフィー分析では、UV検出のような選択された検出解決策による検出を容易にするために、当該ピークを、できれば、異なる種へ変換することが有用であろう。同様に、単一イオン監視(SIM)モードでの質量分でき(MS)では、比質量の観察を容易にするようにMSパラメータが最適なものとされる。このモードは、特定のイオン又は断片に20 対して最高の感度を与える。当該ピークを、SIMモードでのMSにより検出できる形態へと変換するのが有用であろう。

【課題を解決するための手段】

【0006】

一実施形態において、イオンを含むサンプル溶液中のイオン種によって発生される電流又は電位を検出するための装置であって、(a)電解質イオン移送装置を備え、これは、(1)入口及び出口を有するサンプルフロースルーチャンネル、(2)サンプルフロースルーチャンネルに沿って流体接触状態で配置された第1の荷電バリアであって、正又は負の1つの電荷のイオンを通過でき且つバルク液体の流れを阻止できる第1の荷電バリア、(3)サンプルフロースルーチャンネルとは逆の、第1の荷電バリアの側に配置された第1のチャンバー、及び(4)その第1のチャンバー及びサンプルフロースルーチャンネルと各々電気的に連通する第1及び第2の電極、を含むものであり、更に、(b)その第1及び第2の電極と電気的に連通する電気信号検出器を備えた装置が提供される。

30

【0007】

別の実施形態において、イオンを含むサンプル溶液中のイオンを検出するための装置であって、(a)電解式イオン移送装置を備え、これは、(1)サンプルフロースルーチャンネル、(2)サンプルフロースルーチャンネルに沿って流体接触状態で配置された第1の荷電バリアであって、正又は負の1つの電荷のイオンを通過でき且つバルク液体の流れを阻止できる第1の荷電バリア、(3)サンプルフロースルーチャンネルとは逆の、第1の荷電バリアの側に配置された第1のチャンバー、及び(4)その第1のチャンバー及びサンプルフロースルーチャンネルと各々電気的に連通する第1及び第2の電極、を含むものであり、更に、(b)電解式電解質発生装置を備え、これは、(1)第1の電解質ソース貯留器、(2)第1の電解質発生チャンバー、(3)第1の電解質ソース貯留器と第1の電解質発生チャンバーとの間に配置され、正又は負の1つの電荷のイオンを通過できると共にバルク液体の流れを阻止できる第1の電解質荷電バリア、及び(4)第1及び第2の電極と各々電気的に連通すると共に、第1の電解質ソース貯留器及び電解質発生チャンバーと各々電気的に連通する第3及び第4の電極、を含むものであり、更に、(c)流体連通する電解質発生チャンバーで発生された電解質のための検出器を備えた装置が提供される。

40

【0008】

別の実施形態において、溶出サンプル中のイオンにより発生される電流又は電位を検出

50

するための装置であって、(a)入口及び出口を有するハウジング内のフロースルーアイオン交換媒体と、(b)そのイオン交換媒体に電流を通流させるように配置された第1及び第2の電極と、(c)その第1及び第2の電極と電気的に連通する電気信号検出器と、を備えた装置が提供される。

【0009】

別の実施形態において、イオンを含むサンプル溶液中のイオンによって発生される電流又は電位を検出するための方法であって、(a)サンプルフロースルーチャンネル、このサンプルフロースルーチャンネルに沿って流体接触状態で配置されて、正又は負の1つの電荷のイオンを通過できると共に、バルク液体の流れを阻止できる第1荷電バリア、及びサンプルフロースルーチャンネルとは逆の、第1バリアの側に配置された第1のイオン受け取りチャンバーを含む電解式イオン移送装置を準備するステップと、(b)サンプルチャンネルを通してサンプルライオン種を含むサンプル水流を通流させて、サンプルチャンネル流出物として放出するステップと、(c)サンプルチャンネル内のサンプル流及びイオン受け取りチャンバー内の水性液体と各々電気的に連通する第1電極と第2電極との間に電流を通過させるステップと、(d)電流の作用のもとで、サンプル流イオンの少なくとも一部分を、第1の荷電バリアを横切って第1のイオン受け取りチャンバー内の水溶液へ搬送するステップと、(e)第1電極と第2電極との間に流れる電流により生じる電気信号を検出するステップと、を備えた方法が提供される。

【0010】

別の実施形態において、イオンを含むサンプル溶液中のイオンを検出するための方法であって、(a)フロースルーサンプルチャンネル、このサンプルチャンネルに沿って流体接触状態で配置されて、正又は負の1つの電荷のイオンを通過できると共に、バルク液体の流れを阻止できる第1荷電バリア、及びサンプルチャンネルとは逆の、第1バリアの側に配置された第1のイオン受け取りチャンバーを含む電解式イオン移送装置を準備するステップと、(b)フロースルーサンプルチャンネルを通してイオンを含むサンプル水流を通流させるステップと、(c)サンプルチャンネル内のサンプル流及びイオン受け取りチャンバー内の水性液体と各々電気的に連通する第1電極と第2電極との間に電流を通過させるステップと、(d)電流の作用のもとで、サンプル流イオンの少なくとも一部分を、第1の荷電バリアを横切って、第1のイオン受け取りチャンバー内の水溶液へ搬送するステップと、(e)交換可能なイオンを有し、正又は負の1つの電荷のイオンを通過できる第2の荷電バリアにより電解質発生チャンバーから分離された第1の電解質ソース貯留器を備えた電解式電解質発生装置を準備するステップと、(f)電解質発生チャンバーを通して水溶液を通流させるステップと、(g)第1の電解質ソース貯留器及び第1の電解質発生チャンバー内の溶液と各々電気的に連通する第1電極及び第2電極と第3電極及び第4電極との間に電流を通流させて、正又は負の1つの電荷のイオンを第2の荷電バリアに通過させ、第1の電解質発生チャンバーに電解質水溶液を発生させるステップと、(h)発生した電解質溶液を検出するステップと、を備えた方法が提供される。

【0011】

別の実施形態において、サンプル溶液中のサンプルライオン種により発生された電流又は電位を検出する方法であって、(a)イオン交換媒体を通してサンプルライオン種を含むサンプル溶液を通流させるステップと、(b)イオン交換媒体を通して第1電極と第2電極との間で電流を通過させるステップと、(c)第1電極と第2電極との間に流れる電流により生じる電気信号を検出するステップと、を備えた方法が提供される。別の実施形態では、分析物を含むサンプル溶液中の分析物を検出するための装置が提供される。この装置は、(a)分析物を含む液体サンプルのための検出器サンプルフローチャンネルと、(b)この検出器サンプルフローチャンネルに作動的に関連付けられて液体サンプル中の分析物を検出するための信号検出器であって、分析物の濃度に応答して電気信号を発生するような信号検出器と、(c)電解式電解質発生装置であって、(1)第1の電解質ソース貯留器、(2)第1の電解質発生チャンバー、(3)第1の電解質ソース貯留器と第1の電解質発生チャンバーとの間に配置されて、正又は負の1つの電荷のイオンを通過できると

10

20

30

40

50

共に、バルク液体の流れを阻止できる第1の電解質荷電バリア、及び(4)検出器で発生された電気信号と電気的に連通すると共に、第1の電解質ソース貯留器及び電解質発生チャンバーと各々電気的に連通する電気回路の第1及び第2の電極、を含む電解質発生装置と、(d)流体連通する電解質発生チャンバーに発生された電解質のための電解質検出器と、を備えている。

【0012】

別の実施形態において、イオンを含むサンプル溶液中のイオンを検出するための方法が提供される。この方法は、(a)検出器サンプルフローチャンネルを通して分析物を含むサンプル水流を通流させるステップと、(b)サンプルフローチャンネル内の分析物の濃度を検出して、その検出された分析物濃度に応答して電気信号を発生するステップと、(c)交換可能なイオンを有し、正又は負の1つの電荷のイオンを通過できる第2の荷電バリアにより電解質発生チャンバーから分離された第1の電解質ソース貯留器を備えた電解式電解質発生装置を準備するステップと、(d)電解質発生チャンバーを通して水溶液を通流させるステップと、(e)第1の電解質ソース貯留器及び第1の電解質発生チャンバー内の溶液と各々電気的に連通する逆極性の第1電極及び第2電極へその発生された電気信号を通過させて、正又は負の1つの電荷のイオンを第2の荷電バリアに通過させ、第1の電解質発生チャンバーに電解質水溶液を発生させるステップと、(f)発生した電解質溶液を検出するステップと、を備えている。

10

【0013】

別の実施形態において、イオンを含むサンプル溶液中のイオンを検出するための装置が提供される。この装置は、(a)電解式イオン移送装置であって、(1)サンプルフロースルーチャンネル、(2)サンプルフロースルーチャンネルに沿って流体接触状態で配置され、正又は負の1つの電荷のイオンを通過でき且つバルク液体の流れを阻止できる第1の荷電バリア、(3)サンプルフロースルーチャンネルとは逆の、第1の荷電バリアの側に配置された第1のチャンバー、及び(4)その第1のチャンバー及びサンプルフロースルーチャンネルと各々電気的に連通する第1及び第2の電極を含むような移送装置と、(b)入口及び出口を有しそして第1及び第2電極に各々電気的に連通した第3及び第4電極を有する電解式電解質発生装置と、(c)その電解質発生装置の出口に流体連通する検出器とを備えている。

20

【0014】

別の実施形態において、イオンを含むサンプル溶液中のイオンを検出するための装置が提供される。この装置は、(a)電解式イオン移送装置であって、(1)サンプルフロースルーチャンネル、(2)サンプルフロースルーチャンネルに沿って流体接触状態で配置され、正又は負の1つの電荷のイオンを通過でき且つバルク液体の流れを阻止できる第1の荷電バリア、(3)サンプルフロースルーチャンネルとは逆の、第1の荷電バリアの側に配置された第1のチャンバー、及び(4)その第1のチャンバー及びサンプルフロースルーチャンネルと各々電気的に連通する第1及び第2の電極を含むような移送装置と、(b)電解式電解質発生装置であって、(1)入口及び出口を有するフロースルーアイオン交換媒体、(2)第1及び第2電極と各々電気的に連通し、且つイオン交換媒体と電気的に連通する第3及び第4電極を含むような電解質発生装置と、(c)イオン交換媒体の出口と流体連通する検出器と、を備えている。

30

【0015】

別の実施形態において、分析物を含むサンプル溶液中の分析物を検出するための装置が提供される。この装置は、(a)分析物を含む液体サンプルのための検出器サンプルフローチャンネルと、(b)液体サンプル中の分析物を検出するために検出器サンプルフローチャンネルに作動的に関連付けられた信号検出器であって、分析物の濃度に応答して電気信号を発生する信号検出器と、(c)電解式電解質発生装置であって、入口及び出口を有するフロースルーアイオン交換媒体、及びこのイオン交換媒体の付近に配置されて、その媒体に電位を送る第1及び第2の離間された電極を含み、その第1及び第2の電極が検出器で発生される電気信号に電気的に連通するような電解質発生装置と、(d)イオン交換媒

40

50

体の出口と流体連通する電解質検出器と、を備えている。

【0016】

別の実施形態において、イオンを含むサンプル溶液中のイオンを検出するための方法が提供される。この方法は、(a) 検出器サンプルフローチャンネルを通して分析物を含むサンプル水流を通流させるステップと、(b) サンプルフローチャンネル内の分析物の濃度を検出して、その検出された分析物濃度に応答して電気信号を発生するステップと、(c) その電気信号と電気的に連通する第1及び第2の電極を有する電解式電解質発生装置を準備するステップと、(d) 発生された電気信号を第1及び第2の電極へ送って、電解質水溶液を発生するステップと、(e) 溶出物発生装置で発生された電解質溶液を検出するステップと、を備えている。

10

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明による装置及びシステムの概略図である。

【図2】本発明による装置及びシステムの概略図である。

【図3】本発明による装置及びシステムの概略図である。

【図4】本発明による装置及びシステムの概略図である。

【図5】本発明による装置及びシステムの概略図である。

【図6】本発明による装置及びシステムの概略図である。

【図7】本発明による装置及びシステムの概略図である。

【図8】本発明による装置及びシステムの概略図である。

【図9】本発明による装置及びシステムの概略図である。

20

【図10】本発明による実験結果を示す。

【図11】本発明による実験結果を示す。

【図12】本発明による実験結果を示す。

【図13】本発明による実験結果を示す。

【図14】本発明による実験結果を示す。

【図15】本発明による実験結果を示す。

【図16】本発明による実験結果を示す。

【図17】本発明による実験結果を示す。

【発明を実施するための形態】

30

【0018】

本発明は、種々の分析技術においてサンプル溶液中のイオン種により発生される電流又は電位を検出するのに適用することができる。

【0019】

図1は、電解イオン移送装置を使用するイオン検出器62を示す。水流10は、電解質サンプルが注入されるサンプル注入部12に向けられる。そこから、水流サンプルは、コンジット14内を電解質イオン移送装置16へと流れ、この移送装置は、入口18a及び出口18bを有する例えばチューブ形態の液体サンプルフロースルーチャンネル18を備えている。イオン交換ビード20及び22の形態の荷電バリアがフロースルーチャンネル18の両側に配置されている。図示されたように、ビード20は、カチオン交換ビードであり、そしてビード22は、アニオン交換ビードである。このようなビードは、正又は負の1つの電荷のイオンを通過できると共に、バルク液体流を阻止することができる。ビード20及び22は、同じ電荷又は逆の電荷の交換可能なイオンを含む。例えば、PEEKのようなプラスチックである非導電性材料で形成されたチューブ24及び26は、各々、液体貯留部24a及び26bを形成する。図示されたように、ビード20及び22は、貯留部24a及び26bと流体連通すると共に、サンプルフローチャンネル18とも流体連通する。装置16の構造、及びチューブ24及び26の凹所にビードを着座させてシールを形成することは、参考としてここに援用する2007年11月15日に出願された米国特許出願第11/940,892号(‘892出願)に説明されている。例えば、シールは、ビードを乾燥形態で挿入し、次いで、それらを湿らせて膨張させ、凹所をぴったりシ

40

50

ールすることにより、形成することができる。

【0020】

図示されたように、電解質を伴ったり伴わなかったりする水流は、チャンバー24a及び26bに配置されたチューブ28a及び28bの内部に流れて、ビードに近いチャンバーの出口(図示せず)に水溶液を向ける。チューブは、逆に荷電された電極として働き、従って、導電性材料、例えば、白金で形成される。電極は、チューブ構成ではなく、導電性金属ワイヤでもよいことに注意されたい。水流は、ポート(図示せず)を経てチャンバーへ流れ込む。チューブ28a及び28bは、逆の極性の電極として働き、直流電源30に接続される。又、図示されたように、電流計32の形態の電気信号(例えば、電流又は電圧)検出器32は、チューブ電極28aからのリード28c及びチューブ電極28bからのリード28dと電気回路にされる。¹⁰ '892出願の図1とは対照的に、本発明は、電極28a及び28bと直列に電気的に連通する電気信号検出器32を備えている。電流計は、定電圧システムの場合に有用である。或いは又、定電流システムの場合には、電圧計が使用される。信号検出器32は、チャンネル18に流れる水流サンプル中のイオンがビード20及び22を横切ってチャンバー24a及び26aの水性液体へ搬送されることにより生じる電気信号の変化を検出する。

【0021】

サンプルフロースルーチャンネルから2つのチャンバーを分離する2つのビードを使用する検出器62が示されている。しかしながら、もし要望があれば、ビードの形態の単一バリアを、そのビードの反対側の単一チャンバーのみと一緒に使用してもよい。この場合に、一方の電極は、サンプルフローチャンネルと電気的連通状態にあり、他方の電極は、ビードの反対側のチャンバーと電気的連通状態にある。²⁰

【0022】

ビードが互いに逆電荷であるシステムの場合に、カチオン交換ビード(22)の後方の電極(28a)が、アニオン交換ビード(20)の後方の電極(28b)に対して正であって、電極の逆の電極極性で逆バイアスされるときに、検出器62は、順方向バイアスされると称される。順方向バイアス状態のもとでは、各チャンバーに適切な電解質をもつ装置が、電解質、例えば、酸、塩基又は塩を生成する。例えば、1Mの水酸化ナトリウムがカチオン交換ビード20の後方に流れる状態で、装置は、順方向バイアスモードで動作されるときにサンプルフローチャンネルに水酸化ナトリウムを生成する。装置16は、付勢時に、アノード28aにヒドロニウムイオンを発生し、そしてチャンバー24aのナトリウムイオンがカチオン交換ビード20を横切って搬送される。同様に、カソード28bには水酸化物イオンが生成され、これがアニオン交換ビード22を横切ってサンプルフローチャンネル18のサンプル溶液へ搬送されて、水酸化ナトリウムを生成する。³⁰ 水酸化ナトリウムの濃度は、装置に付与される電流から計算することができる。

【0023】

逆方向バイアスモードのもとでは、装置16は、電荷検出器として振る舞う。例えば、塩化ナトリウムサンプルを水流14へ注入してサンプルフローチャンネル18に流した後に、ナトリウムイオンがカチオン交換ビード20を横切ってカソード28bに向かって駆動され、そして塩化物イオンがアニオン交換ビードを横切ってアノード28aに向かって駆動される。サンプルフローチャンネル18には水が生成される。印加電界の滞留時間及び大きさが充分な状態では、電解質がサンプルから完全に除去され、それにより発生される積分電流パルスが、全注入電荷を直接的に反映する。従って、装置は、(a)当該イオンの電気移動度に関わらず、及び(b)クロメトリーとは異なり、それらを水流において酸化できるか又は還元できるかに関わらず、電荷検出器として振る舞う。⁴⁰

【0024】

荷電イオンを電極チャンバーへ搬送することは、流体力学質量搬送と、電界のもとでの電荷搬送との両方により支配される。装置における滞留時間が充分に長く(流量が充分に低く)且つ電界が充分に高い場合には、クーロンでのピークエリアが、システムに注入された全電荷量に厳密にファラディ的に関係している。所与の流量において、ピークエリア⁵⁰

は、電界（印加電圧）の増加と共に増加し、全ての電荷が移送されるまでプラトー値に達する。このプラトーに達するに必要な電界は、滞留時間に依存し、プラトーは、滞留時間が増加するにつれて低い印加電圧で到達する。好ましい電圧範囲は、1.5 - 100 ボルトであり、更に好ましくは、2 - 20 ボルトであり、最も好ましくは、3 - 15 ボルトである。

【0025】

別の実施形態において、正又は負の1つの電荷のイオンを通過させるが、液体の流れを阻止する電荷バリアを形成するイオン交換ビードに代わって、図1に示すように、イオン交換メンブレーンを使用することができる。この形式の電解装置は、参考としてここに援用する米国特許第5,352,360号の抑制装置、或いは米国特許第6,225,129号又は第5,045,204号の酸又は塩基生成装置に示されたようなものである。このような装置は、サンプルフローチャンネルをその反対側の液体貯留器から分離する単一のイオン交換メンブレーンを含むか、又は図1の2ビード解決策に対応する2つのイオン交換メンブレーンを含む。しかしながら、このような装置に開示されるシステムは、電気信号検出器を備えていない。

10

【0026】

図1に示すように、電極28a及び28bは、液体溶液をチャンバー24a及び24bへ流し込むためのコンジットとして働くチューブの形態である。或いは又、これらの電極は、従来の電極でもよく、そして他の入口を通してチャンバーへ溶液を搬送することができる。図示されたように、チャンバー内の溶液は、流動する溶液として供給される。ある場合には、このような溶液は、実質的に非流動溶液の大きな貯留器でよい。この場合に、電解質のガスを通気するための適当な通気口が設けられる。

20

【0027】

本発明は、抑制イオンクロマトグラフィーのシステムに関して以下に説明する。図2を参考すれば、抑制イオンクロマトグラフィーシステムにおいてクロマトグラフィーカラム及び電解質抑制装置の下流に電解質イオン移送装置が配置された本発明の実施形態が示されている。ポンプ48は、電解質を伴わない溶出物又は水性液体流（特に指示がない限り集合的に「水流」と称される）を、サンプル注入バルブ50を通してポンプ輸送する。又、「サンプル流」とも称されるサンプルを含む水流は、コンジット52を通して、クロマトグラフィーカラム54の入口へ流れ込む。システムのこの部分は、従来の任意の補助ガードカラム、集中カラム、等を伴う従来のクロマトグラフィーシステムでよい。クロマトグラフィーカラムは、典型的に、米国特許第7,074,331号に示すフロースルーパスを伴うイオン交換モノリスのようなイオン交換樹脂又は他のイオン交換媒体のパケットベッドを含む。カラム54の出口から溶出する水流は、コンジット56により、例えば、米国特許第5,352,360号に示す形式の電解抑制装置58のサンプルフローチャンネル58aに向けられる。サンプルフローチャンネル58aは、イオン交換メンブレーンの形態のイオン交換バリア58cにより再生フローチャンネル58bから分離される。適当な配管変更で抑制イオン交換クロマトグラフィーシステムの抑制装置に対して他の既知の抑制装置を使用してもよい。

30

【0028】

40

図2に示すように、検出器62は、米国特許第6,225,129号、第4,999,098号、第6,328,885号、又は第5,045,204号に示された形式のもので、イオン受け取りフローチャンネル62cを分離する単一のイオン交換メンブレーン62aしか備えていない。定電流電源76は、リード74を通してチャンネル62b及びチャンバー62cと各々電気的に連通している電極（図示せず）へ一定電流を供給する。検出器62は、イオン交換メンブレーンがビードと置き換えられた以外は、図1に示すように動作する。従って、電気回路は、2つの電極及び電源と電気的に連通する電流計のような電気信号検出器32を含む。

【0029】

再び図2を参考すれば、検出器62のサンプルフローチャンネル60から出る流出溶液

50

は、コンジット 6 4 により、任意の検出セル 6 6 、好ましくは、既知の形式の検出器導電率セル 6 6 ヘルーティングされる。この実施形態では、定電流電源 7 6 がリード 7 4 により検出器 6 2 に接続され、そして付与電流に対する応答が電圧として監視される。電圧の変化が分析物に相関され、ピークとして検出される。

【 0 0 3 0 】

一実施形態において、検出器 6 2 は、そのチャンネルの電解質によってサンプルフローチャンネルを横切って搬送される電流しか引き出さないという点で、100%電流効率の装置である。100%電流効率の装置は、米国特許第 6,328,885 号、第 6,077,434 号、及び第 6,808,608 号に説明されている。この実施形態では、サンプルフローチャンネルは、中性スクリーンであり、そのチャンネルの電解質により電流を搬送できるようにする。例えば、Dionex Corporation から A S R S 300 サブレッサとして市販されている従来の抑制装置は、米国特許第 6,328,886 号に開示された装置のように中性スクリーンが取り付けられた溶出チャンネルが組み込まれたときには、所与の溶出強度を抑制するのに必要な電流しか装置が引き出さないという点で、100%電流効率となる。この装置は、定電圧モードで動作されるのが好ましい。このような装置は、本発明の検出器 6 2 として適している。装置 6 2 の電流効率は、好ましくは、40-100%であり、更に好ましくは、60-100%であり、最も好ましくは、80-100%である。

【 0 0 3 1 】

電源 7 2 が定電圧モードで動作される場合は、サンプルフローチャンネル 6 2 b に流れ 20 るサンプルストリームの特定イオン種に相関させることのできる可変電流が発生される。

【 0 0 3 2 】

図示されたように、任意の検出セル 6 6 からのセル流出物は、コンジット 6 8 を経て抑制装置 5 8 ヘリサイクル流として戻るようにルーティングされ、抑制装置 5 8 の再生フローチャンネル 5 8 b のための水を供給する。チャンネル 5 8 b からの抑制装置廃物は、コンジット 7 0 を経てルーティングされ、検出器 6 2 のチャンバー 6 2 c における電解反応に必要な水を供給する。廃物は、管路 7 8 を経て廃物装置へ迂回させるか、電解反応に必要な水を供給するために他の装置へ、又は従来の装置におけるガス浸透性バルク液体バリアを横切ってガスを除去するためのシンクとして、ルーティングすることができる。又、セル流出物は、先ず、検出器モジュール 6 2 のチャンバー 6 2 c へ、次いで、抑制装置 5 8 の再生チャンネル 5 8 b ヘルーティングすることができる。

【 0 0 3 3 】

再び図 2 を参照すれば、動作中に、溶出物（電解質）を含む水流は、ポンプ 4 8 によりソース容器（図示せず）からポンプ輸送され、そして注入バルブ 5 0 を通してルーティングされ、ここでは、イオンクロマトグラフィー（I C）システムで分析するために液体サンプル溶液が注入される。バルブ 5 0 から溶出する水流サンプルは、クロマトグラフィーカラム 5 4 ヘルーティングされ、ここでは、サンプルイオン種が分離されて、抑制装置 5 8 ヘルーティングされ、溶出物を抑制すると共に、サンプルのカウンターイオンを酸又は塩基形態へ変換する。抑制装置の溶出物は、電源 7 6 に関連して動作される電解検出装置 6 2 へ流れ込む。ここで、検出装置 6 2 は、定電圧モードにおいてほぼ 100% 電流効率で動作される。というのは、装置により引き出される電流を、サンプルフローチャンネルに流れるイオン含有量に容易に相関させることができるからである。分析物ピークがサンプルフローチャンネル又は荷電バリア 6 2 a を横切って搬送されるときに、電流に変化が生じる（図 2 には示されていないが、図 1 の検出器 3 2 によって検出される）。100% 電流効率装置の場合、電流を当該分析物の濃度に直接相関させることができる。図示されたように、水流は、任意の検出器セル 6 6 ヘルーティングすることもできる。

【 0 0 3 4 】

図 2 について述べたように、電流の変化が監視される。別の実施形態では、電圧の変化が検出される。別の実施形態では、装置を定電流で動作することができる。一実施形態では、電流を付与せずに装置を動作することができ、この場合、装置にまたがる電圧が監視

10

20

30

40

50

される。サンプルフロー・チャンネルにおける電解質注入により誘起される電圧の変化で、電解質が検出される。

【0035】

アニオン分析の場合、抑制装置 58 は、カチオン性であるイオン交換メンブレンバリア 58c を有する。検出器 62 は、同じカチオン交換機能のバリア 62a をもつことができる。この条件のもとで、検出器 62 は、分析物イオンを保持しない。というのは、抑制装置と構成が類似するからである。サンプルフロー・チャンネルを通る電解質又は分析物ピークの遷移は、検出器 62 の電気的特性に変化を生じさせ、これは、定電圧モードで動作するときには電流の変化、又は定電流モードのときには電圧の変化によって測定される。

【0036】

別の実施形態では、アニオン分析の場合、例えば、カチオン交換機能の検出器バリア 62a は、(カチオン交換機能の)抑制装置バリア 58c とは逆の機能電荷(アニオン交換機能)をもつことができる。この実施形態では、フロー・チャンネル 62b における分析物アニオンは、バリア 62a によって保持され、そしてそのバリアを横切ってチャンバー 62c へ駆動される。この実施形態では、サンプルフロー・チャンネルに存在する電解質により誘起される電流の変化(定電圧で動作されるとき、或いは定電流で動作されるときには電圧の変化)が検出器信号として使用される。この実施形態では、分析物が除去されるので、任意の検出器 66 は、もし使用される場合には、コンジット 60 において、抑制装置 58 の下流で且つ検出装置 62 の上流に配置されるのが好ましい。

【0037】

図 3 に示す別の実施形態では、本発明の検出器は、複合検出器・抑制装置として働く。図 2 と同様の部分は、同じ参考番号で示す。図 2 の実施形態と図 3 の実施形態との主たる相違は、図 3 には個別の抑制装置 58 がないことである。図 1 の装置と同様に、装置が定電流条件で動作されるときに信号検出器 32 によって検出される電圧のような電気信号の変化は、サンプル分析物の検出を可能にする。任意の検出器 66 は、検出器 62 の下流とすることができる。というのは、この検出器によって分析物ピークが保持されないからである。この実施形態では、信号検出器 32 による検出を除いて、検出装置 62 は、例えば、米国特許第 5,352,360 号に述べられ又は ASRS 300 として販売されたように、従来の抑制装置と同様に動作する。装置は、定電流モードで動作され、そして信号検出器 32(図示せず)を使用して電圧が監視される。図 2 と比較すれば、付加的な検出器がないので、帯域分散が最小にされ、早期溶出物ピークに対する効率がより高くなる。これは、低い分散ボリュームのためにピーク解像度が改善されるので、ある用途では著しく効果がある。

【0038】

この実施形態では、米国特許第 6,808,608 号に開示された 100% 電流効率の水浄化装置を使用することもできる。この場合、溶出物及び分析物イオンが本発明により除去される。前記装置が定電流モードで動作される場合は、分析物ピークの遷移での電圧の変化を、当該イオンを検出するための信号として使用することができる。電圧の変化を当該種の濃度に相關させることができる。別の実施形態では、100% 電流効率の水浄化装置を使用して、流動する水流における水質を監視することができる。装置の電流は、定電圧で動作されるときに水流のイオン含有率を表す。

【0039】

図 4 は、図 3 と同様であるが、分離装置(クロマトグラフィーカラム)は、参考としてここに援用する米国特許第 6,093,327 号に示された電気-溶出クロマトグラフィーカラム、特に、カラム 11-18 である。ここでは、クロマトグラフィーカラム 54 は、イオン交換媒体、例えば、イオン交換媒体 54a のパックされたベッドと、電源(図示せず)に接続されたベッドの入口及び出口の付近のフロースルーホルダ 80 及び 82 を備え、電源は、媒体を通して電極間に電流を通過させる。ポンプ 48 によりポンプ輸送される水流は、‘327 特許に開示されたように、電解質含有溶出物又は水流である。電解ガスが管路に発生される。従って、この技術で知られたように、米国特許第 7,329,3

10

20

30

40

50

46号に説明された触媒カラム又はガス浸透性メンブレーン装置のようなガス除去装置をコンジット56に含ませるのが好ましい。電解質ガスを除去すると、検出器62における電気信号のノイズ特性が下がる。配管の詳細は、図1と同様である。検出装置62が定電流モードで動作されると、分析物ピークに応答する電圧の変化を、分析物の濃度に相関させることができる。

【0040】

図5は、本発明による検出器の別の形態を示す。2つのイオン交換メンブレーン112及び114は、抑制装置の3つの流体フロースルーチャンネル116、118及び120を画成し、これらのチャンネルには、ガスケット付きスクリーン116a、118a及び120aが各々取り付けられる。2つの電極110が、各々、スクリーン116a及び120aの側面に置かれる。動作中、分析物サンプルを含む水流122がチャンネル118を通してルーティングされ、そしてチャンネル118からの流出物が出口124において装置からルーティングして出される。チャンネル116及び120には、126及び128で各々示された再利用水流124、又は外部の水流が供給され、そして管路130及び132において装置を出るようにされる。分析物ピークが保持されないと、例えば、アニオン分析の場合に、メンブレーン112及び114がカチオン交換メンブレーンであるときには、検出器は、米国特許第5,352,360号に説明されたものと同様のアニオン分析のための抑制ICシステムにおいて抑制装置の後に使用されるのが好ましい。アニオン分析の場合に、この実施形態のメンブレーンは、両方ともカチオン交換メンブレーンであり、分析物アニオンを保持しない。スクリーン116及び120は、同じイオン交換メンブレーンであるのが好ましく、一方、スクリーン118は、中性であり、ほぼ100%効率の実施形態となる。装置が一定の印加電圧で動作されるときに電流を監視することにより、図1の回路における検出器32のような電流計を使用して種々の種の電流検出を遂行することができる。カチオン分析のために装置が使用されるときには、分析物カチオンが保持され、そして再生チャンネル116及び120において除去される。

【0041】

図5の装置は、水浄化装置のように構成することができる。ここでは、メンブレーン112及び114は、互いに逆に荷電される（アニオン交換及びカチオン交換メンブレーン、又はその逆のことも言える）。これは、塩分割構成であり、分析物イオン及びカウンターアイオンを除去できるようにする。スクリーン116aは、アニオン交換スクリーンであるのが好ましく、そしてスクリーン120aは、カチオン交換スクリーンであるのが好ましい。中央のチャンネルは、中性であり、中性スクリーン118aを含み、そして装置を100%電流効率にすることができる。この装置が抑制ICシステムにおいて抑制装置の後に使用されるときに、装置は、サンプルフローチャンネルの反対側の電極がアノードであるときにはアニオン交換メンブレーンを経てアニオンを除去し、そしてサンプルフローチャンネルの反対側の電極がカソードであるときにはカチオン交換スクリーンを経てカチオンを除去する。イオンをこのように除去することで、サンプルのイオン種濃度に比例する電流が生じ、図1の回路の信号検出器により検出される。

【0042】

図5に示すような水浄化装置、或いは他の従来の電解メンブレーンベースの水浄化装置は、クロマトグラフィーシステムとは独立して、図1の検出装置62として使用することができる。1つの好ましい実施形態では、定電圧モードで動作される100%水浄化装置からの電流は、水流のイオン含有量に直接的に相関される。これは、水の純度を計測するための有用なツールをなす。必要に応じて、本発明の装置からの信号フィードバックに基づき、他のプロセスステップをトリガーすることができる。ここで、図5の装置は、図1の回路におけるイオン移送装置62として使用され、電流計62により検出される電流が浄化されるべき水流のイオン含有量に相関するようにされる。

【0043】

本発明の前記イオン検出装置及びシステムは、水溶液が好ましくは流動する流れで供給されて保持される貯留器を含むイオン受け取りチャンバーからイオン交換バリアによって

10

20

30

40

50

分離されたサンプルチャンネルを備えたイオン検出器に関して説明された。サンプルのイオン種は、イオン交換バリアを横切って搬送される。図6に示す別の実施形態では、イオン検出器は、イオン交換バリアをもたず、イオン交換樹脂又はイオン交換モノリスのようなイオン交換媒体がパックされたハウジング又はカラムを含み、且つ媒体を横切って電流を付与するための電解質を含む電解装置の形態である。サンプル溶液が媒体に流される。このシステムは、上述したイオン交換バリアの実施形態を含むイオン移送装置に代わって使用される。この装置は、図示されたように電極及び電源との電気回路に信号検出器が存在する以外は、米国特許第6,093,327号に示されたように構成される。カラム38には、ベッド38aにイオン交換樹脂がパックされ、フロースルー入口電極34及びフロースルー出口電極36がイオン交換樹脂ベッド38aに実質的に密接に接触して取り付けられる。動作中に、サンプル水流40は、電極34を通して樹脂ベッド38aへ流れ込み、そして電極36を通して流出物の流れ42として流れ出す。図示されていない電源、例えば、図3の定電流電源76が電極34及び36に接続される。同様に、例えば、電流計の形態の信号検出器32が、図1に示すように、電源及び2つの電極を含む電気回路にある。この装置は、配管に適当な相違があるイオン移送装置62に代わって使用される。従って、これは、図2の抑制ICシステムにおいて抑制装置の後に配置することもできるし、又は図3に示すように複合抑制装置/検出器として使用されてもよい。

【0044】

図6に示す1つの構成において、イオン装置は、分析物イオンを含まず、そして分析物ピークの結果としての電気的特性の遷移が、例えば、図1の電流計32において記録されて、検出信号として使用される。装置は、定電流のもとで動作され、そして装置の電圧(装置の抵抗の尺度)が図1の検出器32により検出信号として監視される。ここで、装置は、その容量が溶出物のカウンターイオンにより枯渇されるので、再生される。例えば、アニオンを分析するときには、パッキングがカチオン交換樹脂ベッドとなる。装置は、塩化物のようなアニオン分析物イオンを含まず、ナトリウムのような溶出物カウンターイオンを含む。ここで、装置は、この技術で知られたように再生できる抑制装置として使用できる。別の実施形態では、装置は、分析物イオンを保持するが、溶出物イオンは保持せず、そして電気抵抗の変化が信号により監視される。例えば、アニオンを分析するときは、分析物イオンを含むアニオン交換樹脂を装置にパックすることができる。

【0045】

又、図6の前記装置は、本発明の電解式電解質発生装置としても動作できることに注意されたい。この構成では、イオン交換媒体は、望ましい電解質形態にある交換可能なイオンを有する。

【0046】

図7は、図4のような電気-溶出クロマトグラフィーカラムを使用するが、クロマトグラフィーカラムが分離及び検出の2つの目的を果たすような図5のイオン交換バリアフリー解決策の実施形態である。図4の同じ部分は、同じ番号で示されている。電極80及び82は、電源76により電源リード74を使用して付勢される。図1の電気的設定と同様に、電気信号検出器32(図示せず)は、電極80及び82と電源76とを接続する電気回路にある。

【0047】

注入部50にサンプルを注入する前に、カラム54のイオン交換媒体は、抵抗が比較的低い。サンプル注入の後は、カラムにサンプルイオンが保持されるためにカラムの抵抗が増加する。電気-溶出が進行し、分析物ピークがカラムから溶出するにつれて、装置の抵抗が減少する。図1に示す電極の回路における電流計(図示せず)により検出される抵抗対時間のプロットは、分析物イオンの濃度を決定できるようにする。

【0048】

図8の実施形態は、複合抑制装置/検出器を備えるという点で図3のシステムと同様である。しかしながら、これは、3つの出口をもつ荷電バリアフリー抑制装置のための図5の解決策を使用する。抑制装置の一般的なフローシステム及び構造は、参考としてここに

10

20

30

40

50

援用する米国特許第6,468,804号に示すようなものである。より詳細には、イオン検出器は、流入する流れが複数の流出する流れ42、44及び46に分割されることを除くと、'804特許の図5と同様である。流れ44及び46は、個別の流れとして電極34及び36を越えて流れる。'804特許の図5では、分析物ピークの検出は、流れ42を検出セルへ転向させるか、又は装置における個別の電極対で測定することにより測定される。これと対照的に、本願の図8の装置では、個別の検出セル又は個別の電極の必要性が排除される。信号検出器は、図1に示すように電源及び2つの電極と電気回路にされる。この実施形態は、抑制ICシステムにおいて抑制装置から下流の検出装置62として使用することができる。或いは又、図3に示す複合抑制装置・検出器の異なる形式として使用されてもよい。

10

【0049】

図9の実施形態では、電気信号検出器は、図1の装置の電極28a及び28bと電気的に連通しない。むしろ、イオン移送装置が、下流の電解式電解質発生装置と組み合わせて使用され、ここでは、イオン移送装置の電気回路に発生された電流を使用して電解質を発生し、これが既知の方法で検出される。電解質発生装置の一実施形態では、第2対の電極がイオン移送装置の電極と電気的に連通されると共に、電極ソース貯留器及び電解質発生チャンバーとも各々電気的に連通される。電解質発生チャンバーに発生された電解質に対する導電率セルのような従来の検出器をそのチャンバーと流体連通状態に入れてもよい。

【0050】

より詳細には、図9の実施形態では、装置は、例えば、図1に示すような電解質イオン移送装置を備えるか、又は図2に示すように、電解式電解質発生装置に結合されたイオン交換メンブレンを図1のビードに代わって使用する電解質イオン移送装置を備える。従って、電解質イオン移送装置の部分は、電流計32を除いて、図1に示す全ての要素を含む。図示されたように、この单一荷電バリアイオン移送装置は、(a)サンプルフロースルーチャンネルと、(b)サンプルフロースルーチャンネルに沿って流体連通状態で配置された荷電バリアと、(c)サンプルフロースルーチャンネルとは逆の荷電バリアの側に配置されたチャンバーと、(d)チャンバー及びサンプルフロースルーチャンネルと各々電気的に連通した第1及び第2の電極とを備えている。

20

【0051】

更に、システムは、(a)電解質ソース貯留器と、(b)電解質発生チャンバーと、(c)例えば、電解質ソース貯留器と電解質発生チャンバーとの間に配置されたイオン移送装置バリアと同じ形式の荷電バリアと、(d)イオン移送装置電極と電気的に連通すると共に、電解質ソース貯留器及び電解質発生チャンバーと各々電気的に連通する一対の電極と、を有する電解式電解質発生装置を備えている。発生された電解質を監視するために、導電率検出器のような従来の検出器が設けられる。電解式電解質部品は、電源30により付勢されるイオン移送装置62の電極と電気的に連通する電極へ電流が供給されることを除いて、米国特許第6,225,129号又は第5,045,204号の酸又は塩基発生装置に示された構成の1つでよい。

30

【0052】

第2の荷電バリアがサンプルフロースルーチャンネルに沿って流体連通状態で配置され、サンプルフロースルーチャンネルとは逆の第2の荷電バリアの側に第2のチャンバーが配置される。2つの荷電バリアを使用するときには、それらが同じ電荷でも逆の電荷でもよく、そしてイオン交換ビード又はイオン交換メンブレンのような電解質イオン移送装置について述べたいずれの形態でよい。

40

【0053】

第2の電荷バリアを含むことの効果は、生成物の流れに電解ガスがもはや含まれないことである。このような装置は、米国特許第5,045,204号に示されている。第2の電荷バリアは、同じ電荷を有することができ、米国特許第5,045,204号の図5に示すものでよい。カソードチャンバーに発生される塩基は、ドナン電位を克服する。電流の付与に応答して、電解質が発生される。この実施形態の効果は、発生された塩基がアニ

50

オンを含まないことである。第2の荷電バリアが逆の電荷を有するときには、サンプルフローチャンネル内の水酸化物又は他のアニオンがアニオン交換バリアを横切って搬送される一方、サンプルフローチャンネル内のナトリウム又は他のカチオンがカチオン交換バリアを横切って搬送されて結合し、サンプルフローチャンネルに電解質を生成する。しかしながら、この解決策では、アニオン交換バリアに近い電極チャンバーに存在する他のアニオンも、バリアを横切って搬送される。

【0054】

第1のイオン移送装置の検出器の信号に応答して異なる電解質を発生することの効果は、これで、分析物を、所与の検出モードに更に適した種へと変換できることである。例えば、発生される種がメタンスルホン酸(MSA)である場合には、導電率検出、又は質量分析によるSIMモードのような他の手段によってそれを検出することができる。ホウ酸塩又はケイ酸塩のような弱い酸は、抑制導電率検出により検出することが困難である。本発明を使用することにより、例えば、MSAへの種の変換は、導電率検出器での検出を著しく改善する。

10

【0055】

特に、図9を参照すれば、イオン移送装置及び電解質発生装置は、両方とも、(1)電解質発生装置における逆極性の電極、(2)信号検出器32の不存在、及び(c)2つの装置を接続する電気回路を除いて、図1の移送装置62の一般的構造及び動作を有する。同じ部分は、同じ番号で示す。

【0056】

20

図示されたように、図9のイオン移送装置62は、逆バイアスモードにあり、順方向バイアスモードでは電解質発生装置63に接続される。従って、図示されたように、装置62では、電極28aがカソードで、電極28bがアノードで、ビード20がカチオン交換ビードで、ビード22がアニオン交換ビードである。発生装置63では、電極28eが、リード28cによりカソード電極28aに接続されたアノードであり、そして電極28fが、電源装置30のカソード端子に接続されたカソードである。電源のアノード端子は、リード28dによりアノード電極28bに接続される。電源30は、リード28dに沿った回路において示されている。塩電解質KNO₃は、電解質発生装置63において電極28e及び28fが突出するところのチャンバーへ供給されるように示されている。

【0057】

30

別の実施形態では、図9の発生装置63の電極28e及び28fへ供給される電気信号が、従来の検出器により発生される電気信号である。従来のクロマトグラフィー検出器は、通常、分析物に応答して電流又は電圧を発生する。例えば、導電率の検出では、分析物の存在(ピークの遷移)に応答して電流が発生される。この電流は、典型的に、増幅されて、デジタルフォーマットへ変換される。更に、電流は、アナログ出力の形態の出力信号として検出器に得られる。この出力信号は、典型的に、印刷に使用されるか、又はA/Dコンバータを使用してデジタルへ変換して戻すことによってデータ分析にも使用される。本発明によれば、検出プロセスからの電気信号、或いはその後にデジタルフォーマットへ変換し又は増幅した後の信号は、図9の発生装置63のような電解装置に電気的に結合されるか、或いは従来の他の発生装置又は順方向バイアスモードにおける図9のイオン移送装置62へ電気的に結合され、導電率検出器の信号に応答して電解質を発生する。転送された信号は、必要に応じて、処理又は増幅されて、発生装置63のリード28e及び28fへ接続される。

40

【0058】

分析物に応答して電気信号を発生するいずれの検出器も使用できる。通常の検出器は、導電率検出器又は光電子増倍管である。後者は、非常に感度の高い光検出器で、光の強度に比例する電流出力を与える。それらは、直接的又は間接的に光を放射するプロセスを測定するように使用される。他の適当な検出器は、電流測定検出器及びダイオードアレイ検出器を含む。従来のいずれの検出器も、本発明の前記実施形態に適していることに注意されたい。

50

【0059】

信号は、例えば、アナログ信号、アナログ / デジタルコンバータ (A / D) からのサンプルされた信号、アナログ又はデジタル信号から数学的に計算された信号、又は増幅された信号でよい。検出器の信号を使用して、電解質発生装置を駆動し、従って、従来の検出器を通過するピークに応答して試薬パルスを発生することができる。従って、検出器信号は、発生された試薬電解質の酸、塩基又は塩溶液の形態の化学的信号へと変換される。幾つかの用途に更に適した検出器を使用して検出を容易にするために異なる種を発生できるのが効果的である。更に、当該分析物が検出されたところのオリジナル検出器設定の流量に対して低い流量で電解質発生装置のサンプルフローチャンネルへ D I 水流をポンプ輸送することにより非常に高い濃度で試薬を生成することによって信号を化学的に増幅することもできる。

10

【0060】

サンプル溶液中の分析物を検出するためのこの形式の特定の装置は、(a) 分析物を含む液体サンプルのための検出器サンプルフローチャンネルと、(b) 液体サンプル中の分析物を検出するために検出器サンプルフローチャンネルに作動的に関連付けられ、分析物の濃度に応答して電気信号を発生する信号検出器と、(c) 電解式電解質発生装置であって、(1) 第 1 の電解質ソース貯留器、(2) 第 1 の電解質発生チャンバー、(3) その第 1 の電解質ソース貯留器と第 1 の電解質発生チャンバーとの間に配置され、正又は負の 1 つの電荷のイオンを通過でき且つバルク液体の流れを阻止できる第 1 の電解質荷電バリア、及び(4) 検出器で発生された電気信号と電気的に連通し、且つ第 1 の電解質ソース貯留器及び電解質発生チャンバーと各々電気的に連通する電気回路にある第 1 及び第 2 の電極を含むような電解質発生装置と、(d) 流体連通する電解質発生チャンバーで発生された電解質のための電解質検出器と、を備えている。

20

【0061】

この解決策を使用してサンプル溶液中の分析物を検出するための方法は、(a) 検出器サンプルフローチャンネルを通して分析物を含むサンプル水流を通流させるステップと、(b) サンプルフローチャンネル内の分析物の濃度を検出し、そしてその検出された分析物濃度に応答して電気信号を発生するステップと、(c) 交換可能なイオンを有し正又は負の 1 つの電荷のイオンを通過できる第 2 の荷電バリアにより電解質発生チャンバーから分離された第 1 の電解質ソース貯留器を備えた電解式電解質発生装置を準備するステップと、(d) 電解質発生チャンバーに水溶液を通流させるステップと、(e) 第 1 の電解質ソース貯留器及び第 1 の電解質発生チャンバー内の溶液と電気的に連通する互いに逆極性の第 1 及び第 2 の電極へ前記発生された電気信号を各々送って、正又は負の 1 つの電荷のイオンを、第 2 の荷電バリアに通過させ、第 1 の電解質発生チャンバーに電解質水溶液を発生させるステップと、(f) 発生された電解質溶液を検出するステップと、を備えている。

30

【0062】

図 9 の複合イオン移送装置 / 電解式電解質発生装置、又はここに述べた複合従来検出器(例えば、導電率検出器) / 電解式電解質発生装置において、任意の形態の電解式電解質発生装置を電解質発生装置 6 3 に置き換えることができる。従って、例えば、参考としてここに援用する米国特許第 6,316,271 号の、例えば、図 2 に開示されたように、例えば、イオン交換樹脂のパックベッドのようなフロースルーアイオン交換媒体がパックされた電解式電解質(溶出物)発生装置を、ここに述べたイオン移送装置又は従来の検出器と電解式電解質発生装置との電極間の接続電気回路に使用することができる。このような電解式イオン交換媒体装置は、本願の図 6 にも示されている。発生装置で発生された電解質は、従来の検出器、例えば、導電率検出へ検出のために流れ込む。

40

【0063】

本発明は、以下の非限定例により例示される。

【0064】

例 1

50

図1の装置を使用し、構成体は、CERビードの後方の電極が、AERビードの後方の電極に対して正であるときに、順方向バイアスされ、そして逆の電極極性状態で、逆方向バイアスされるものとする。

【0065】

図10は、このような装置のダイオードの振舞いを示す。トレース(a)は、20mMのKOH及び1mMのH₂SO₄が各々AER/CERビードの後方に存在するときのi-V曲線であり、(b)は、CER/AER電解質が両方とも10mMのKNO₃であるケースを示す。両方のケースにおいて、中央チャンネルに水が流れ込む。(図示されたように、トレース(a)は、Y軸の右側で、より長い曲線となる。)

【0066】

両ケース(a)及び(b)において、装置は、ダイオードとして振舞うことに注意されたい。(b)では、順方向バイアス状態のもとで、H⁺及びK⁺が各々CERビードを通して搬送される一方、OH⁻及びNO₃⁻が各々AERビードを通して搬送されて、水を生成すると共に、中央チャンネルにKNO₃を発生する。H⁺、或いは電荷選択ゲートを表すAER及びCERビードが除去された場合には、予想通りに、ダイオードの振舞いが全く消える。又、注目すべきことに、ケース(b)では、中央チャンネルに発生されるKNO₃の量が、ファラディ等価値[9]に基づいて予想されるものに厳密に従う。上述したものは、順方向バイアスモードで動作されたときに本発明のダイオード状装置の発生装置状の振舞いを示す。

【0067】

例2

図11は、逆方向バイアスされたイオンダイオードの振舞いを示す。同じ量(1μL)の異なる電解質サンプルが、4μL/分で流れるDI水流において中央のサンプルフローチャンネルへ注入される。印加電圧は、14Vであり、そしてCER/AER電解質は、20mMのKNO₃であった。NaNO₃、KC1、HNO₃、BaCl₂、又はK₃PO₄の等価量は、全て、同じ信号を有し(図示された個々の応答のピークエリアは、194±16マイクロクローンである)、導電率検出器[10]のものとは非常に異なることに注意されたい。種々の塩の等モル量に対して同じ応答であることの効果は、普遍的な校正が可能となり、校正に関して1つの分析物しか必要とされないことがある。これは、校正中の標準的な準備及び運転時間を非常に短縮する。

【0068】

例3:

図12は、応答対流量の最適化の調査を示す。0.8mMのKC1の1μLサンプルが注入された。3μL/分の流量に対する流出物の導電率が示されている。検出器の信号がプラトーに達すると、流出物が脱イオン化される。明瞭化のために、3μL/分データについてのみ標準偏差が示されており、他は、同等である。所与の流量において、ピークエリアは、電界(印加電圧)の増加と共に増加し、全ての電荷が移送されるまでにプラトー値に到達する。このプラトーに到達するのに必要な電界は、滞留時間に依存し、そして図12に示すように、滞留時間が増加するにつれて、低い印加電圧でプラトーに達することを理解されたい。固定の印加電圧において、流量が減少されるにつれて、ピークエリアが一定のプラトー値に到達するという付隨的ケースは、ここには示さない。

【0069】

例4:

弱い電解質及び強い電解質の流量に対する観察ピークエリアの依存性が図13に示されている。印加電圧は14Vであり、そして1mMのKC1及び1mMのホウ酸のサンプルが各々注入された。又、電荷検出器は、実際上、電気的に動作される脱イオン装置であることも認められる。その興味ある結果は、例えば、砂糖と塩の混合物から塩を除去する手近な能力である(ここでは示さず)。おそらく、より関心のあることは、強い電解質と弱い電解質とを弁別する電荷検出器の潜在的能力である。中央チャンネルの流量が適度に高く、ビードへの質量搬送が量的でないケースについて考える。同じ濃度の強い及び弱

10

20

30

40

50

い電解質溶液が別々に注入される。当然、強い電解質は、非常に大きな信号を発生する。流量が減少するにつれて、弱い電解質からの信号が比較的大きく増加する。というのは、それらのイオンが除去されるにつれて、未イオン化材料の更なるイオン化が生じなければならぬ一方、強い電解質の場合のイオンが既にほとんど除去されているからである。それ故、弱い電解質の滞留時間を増加すると、信号の連続的な増加を生じ、極端な場合に、流れ停止状態にもとでは、全ての電解質が除去されるまで電荷の移送が行われる。

【0070】

例5：

この例は、順方向バイアス電荷検出器の電解質発生装置63に電気的に直列に接続されたイオン移送装置62を備えた図9の装置を使用する。逆方向バイアスマードで動作される装置62のサンプルフローチャンネル18においてDI水流が10μL/分でポンプ輸送される。極性は、アノード28bがアニオン交換ビード22aに隣接して、アニオンの除去を助け、そしてカソード28aがカチオン交換ビードに隣接して、カチオンの除去を助けるというものである。順方向バイアス電解質発生装置63が装置62に電気的に接続される。DI水流が管路14aにおいて1.6μL/分で発生装置63のフローチャンネル18aへポンプ輸送され、そして検出器のUVセル(図示せず)ヘルーティングされ、210nmで監視される。電極28e及び28fのチャンバーには、20mMのKNO₃ソースイオンが供給される。装置62及び発生装置63の電極は、所与の電位に対して、装置62で発生された電流が実質的に同じレベルで発生装置63へ伝達されるように、電気的に直列に接続される。1μLの1mM NaClの注入プラグが注入装置12へ注入されると、装置62に電流が生じ、それが発生装置63の電極へ伝達されて、等価量の硝酸カリウムを発生する。UVトレースにおいてピークが観察される。図14は、電荷検出器へ注入されるNaClのパルスを、電気的に直列に結合された本発明の電解質発生装置を使用して発生されたKNO₃の変換等価量によりどのようにして光学的に検出できるかを示している。逆方向バイアスされたダイオードは、各側に適当な電解質がある状態で、電荷検出器として振舞うが、順方向バイアスのダイオードは、例1に示すファラディ化学的発生装置である。発光ダイオード(LED)のホール/電子再結合が、異なる色の光を発生するのとほぼ同様に、A⁺がCERを通過しそしてB⁻がAERを通過して中央チャネルに異なるAB化合物を生成することは、各々、CER及びAER電解質AX及びBYの選択に完全に依存する。太陽電池を使用して、直列に接続されたときに選択された色のLEDを点灯するのと同様に、逆方向バイアスの電荷検出器が、充分な大きさの電圧源と共に順方向バイアスの化学的発生装置と直列に接続された場合には、逆方向バイアスの電荷検出器にほぼ完全にまたがって電圧降下が発生する。電解質が電荷検出器に注入された場合に、それにより生じる電流が発生装置に流れ、ユーザが選択した別の電解質の等価インパルスを発生する。濃度の増幅は、電荷検出器がマクロスケールの注入を検出するのに使用できる大面積のマクロスケール装置であるので、このような直列のシステムにより容易に遂行することができるが、同じ等価量の希望の化学物質が非常に低い流量で発生される非常に小型の発生装置に同じ電流を流して、濃度感知装置での検出性を潜在的に向上させることができる。

【0071】

例6：

米国特許第6,808,608号の例1に従い100%電流効率の水浄化装置が構築された。カチオン交換メンブレーンは、0.005"厚みのメンブレーンであり、そしてアニオン交換メンブレーンは、0.003"厚みのメンブレーンである。最終的に、半導体ダイオードにおいて、接合の厚みを減少することによりツェナーダイオードが形成され、従って、電子雪崩ブレークダウンが発生する。このケースでは、イオン交換材料の厚みが徐々に減少される場合に、前記例におけるイオン交換樹脂ビードが非常に薄いイオン交換メンブレーンに置き換えられた装置に対して図15に示すように同様のブレークダウンを観察することができる。

【0072】

10

20

30

40

50

例 7 :

米国特許第 6,328,885 号の例 1 に従い 100% 電流効率の A S R S 抑制装置がアッセンブルされた。この装置は、図 3 に示す本発明の電解質イオン移送抑制装置 / 検出器 62 として動作された。Dionex 社からの専有カラムを使用して、21 mM の NaOH、1.2 mL / 分の流量でイオンクロマトグラフィー分離が追求された。5 つのアニオンを含む標準的アニオン混合物が注入され、そして抑制装置は、40 mA の定電流状態で動作された。抑制装置にまたがる電圧は、Dionex 社からの UI20 インターフェイスを使用して監視された。比較のため電圧トレースが反転された。抑制装置の後に導電率セルを使用してイオンが監視された。図 16 A は、導電率トレースにおける 5 個のアニオンの分離を示す。図 16 B は、抑制装置にまたがる電圧の代表的トレースを示すと共に、5 つのピーク全部を示す。負の垂下は、ウォータディップに対して観察されたもので、顕著なものであった。というのは、ウォータディップの遷移のために装置の抵抗が著しく増加すると共に電圧が増加したからである。初期の溶出物に対する解像度のロスは、このウォータディップから生じる。その後のピークから明らかなように、この方法によって全体的に優れた検出が実現できる。

【0073】

例 8 :

Dionex 社から商業的に入手できる EGC KOH カートリッジが、この例では、本発明の電解イオン移送検出器 62 として使用された。EGC カートリッジにおける高い遅延量のために、任意の導電率検出器 66 の後に装置 62 が配管された以外は、図 2 と同様の設定が行われた。使用したカラムは、Dionex 社からの IonPac AS11 カラムであり、これは、1.2 mL / 分の 21 mM 水酸化ナトリウム溶出物で動作された。この構成では、EGC カートリッジにまたがる電圧は、電流を付与せずに、UI20 インターフェイスを使用して監視された。EGC カートリッジにまたがる電位の過渡的变化は、装置のサンプルフローチャンネルを通る分析物の遷移を表している。実験結果が図 17 に示されている。トレース A は、EGC 電圧トレースを示し、トレース B は、導電率トレースを示す。各ピーク後の小さな負の垂下は、EGC メンブレーン界面を横切る小さな漏れを表すもので、バックグラウンドに小さな増加を生じさせる。本発明の装置により 5 つのアニオン全部が検出された。

【符号の説明】

【0074】

- 10 : 水流
- 12 : サンプル注入部
- 14 : コンジット
- 16 : イオン移送装置
- 18 : 液体サンプルフロースルーチャンネル
- 18a : 入口
- 18b : 出口
- 20、22 : イオン交換ビード
- 24、26 : チューブ
- 24a、26b : 液体貯留部
- 28a : アノード
- 28b : カソード
- 32 : 電気信号検出器
- 48 : ポンプ
- 50 : サンプル注入バルブ
- 52、56 : コンジット
- 54 : クロマトグラフィーカラム
- 58 : 電解抑制装置
- 58a : サンプルフローチャンネル

10

20

30

40

50

5 8 b : 再生フロー・チャンネル
 5 8 c : イオン交換バリア
 6 2 : イオン検出器
 6 2 a : イオン交換メンブレン
 6 2 b : チャンネル
 6 2 c : イオン受け取りフロー・チャンネル
 6 6 : 検出セル
 7 6 : 定電流電源
 1 1 2、1 1 4 : イオン交換メンブレン
 1 1 6、1 1 8、1 2 0 : 流体フロースルーチャンネル
 1 1 6 a、1 1 8 a、1 2 0 a : ガスケット付きスクリーン

10

【図1】

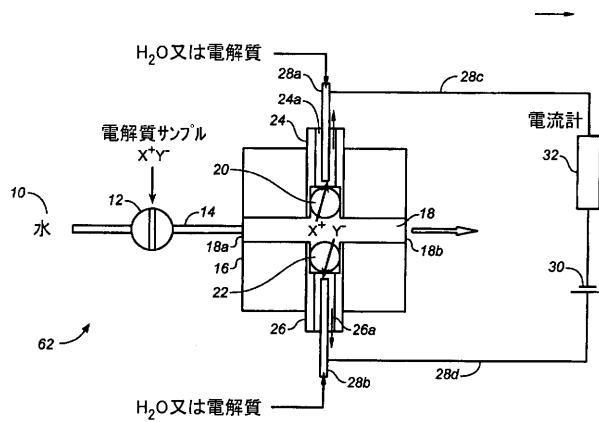


Figure 1

【図2】

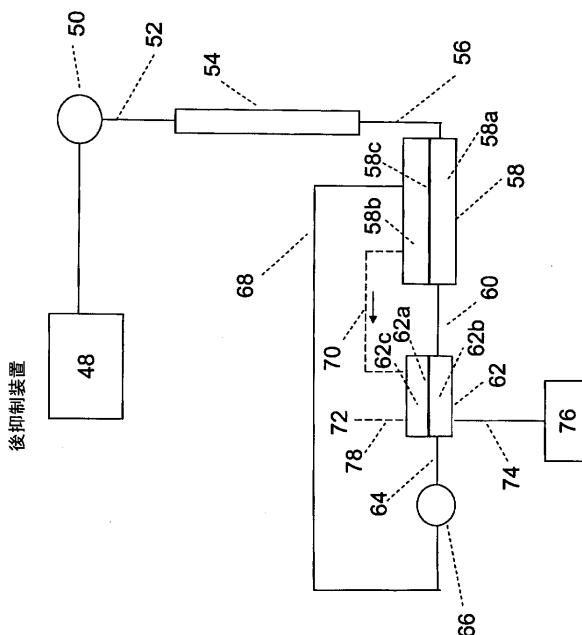


Figure 2

【図3】

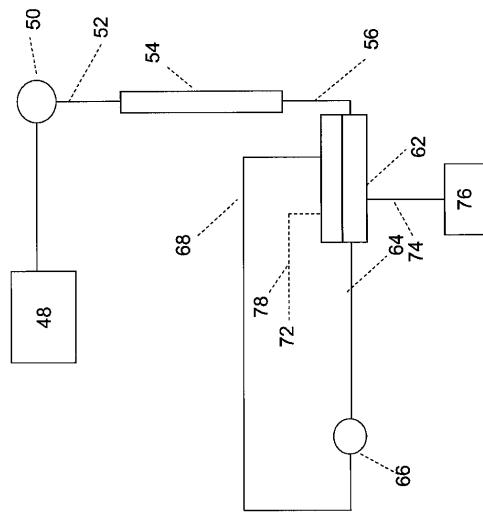


Figure 3

【図4】

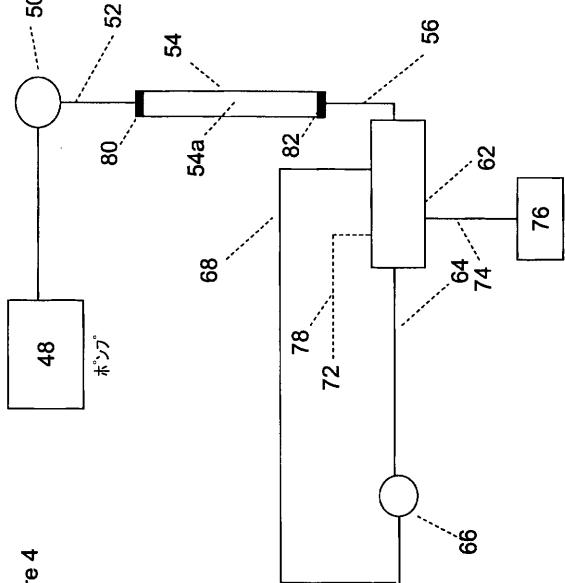


Figure 4

【図5】

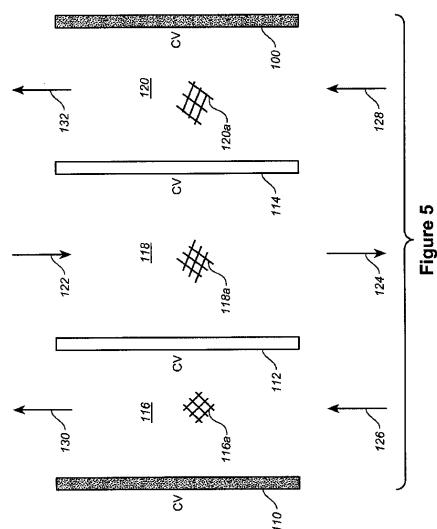


Figure 5

【図6】

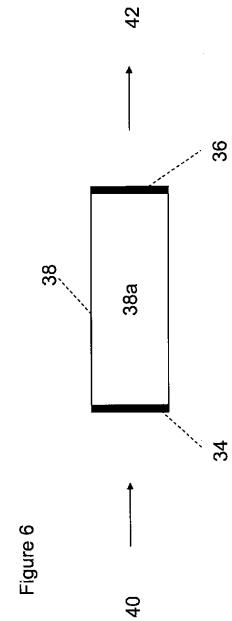


Figure 6

【図7】

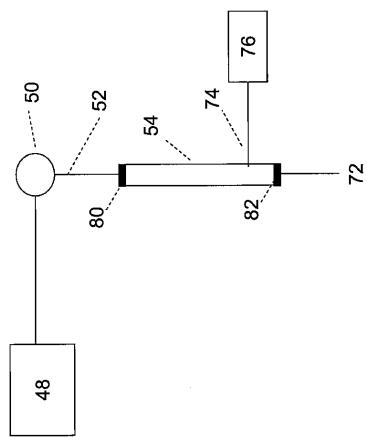


Figure 7

【図8】

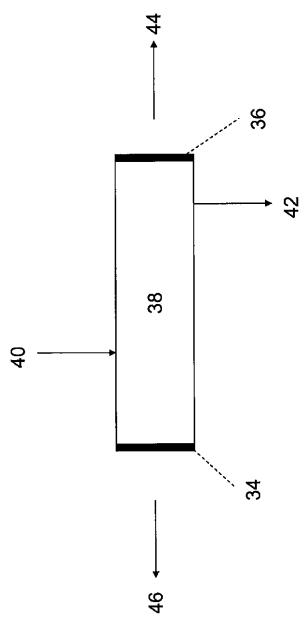


Figure 8

【図9】

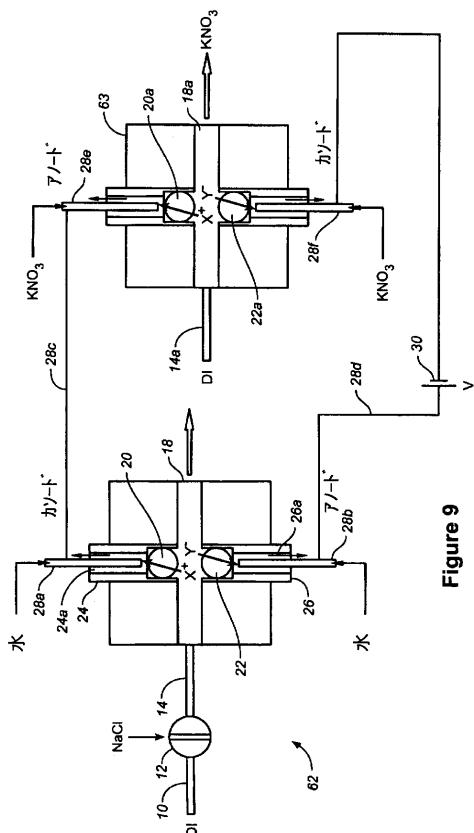
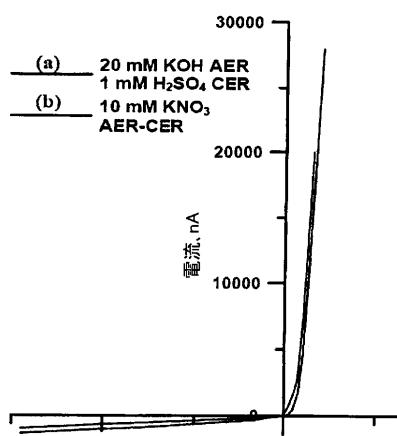


Figure 9

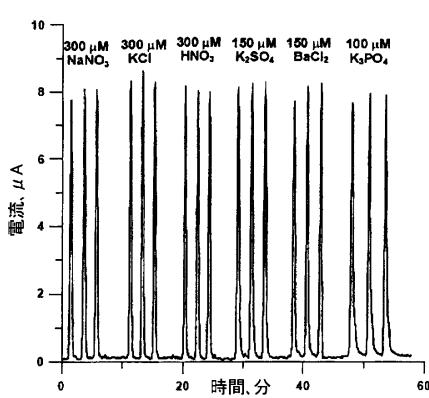
【図10】

Figure 10



【図 1 1】

Figure 11



【図 1 2】

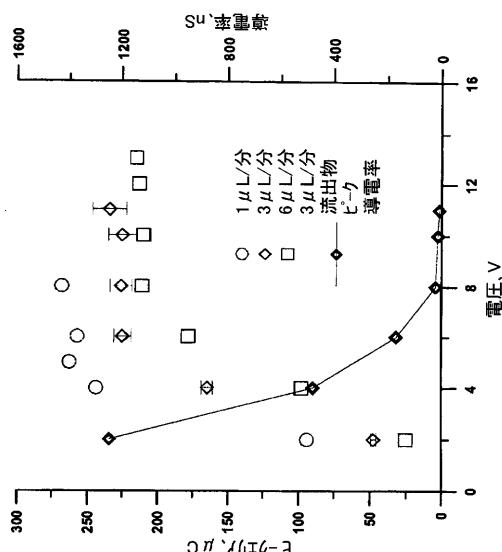


Figure 12

【図 1 3】

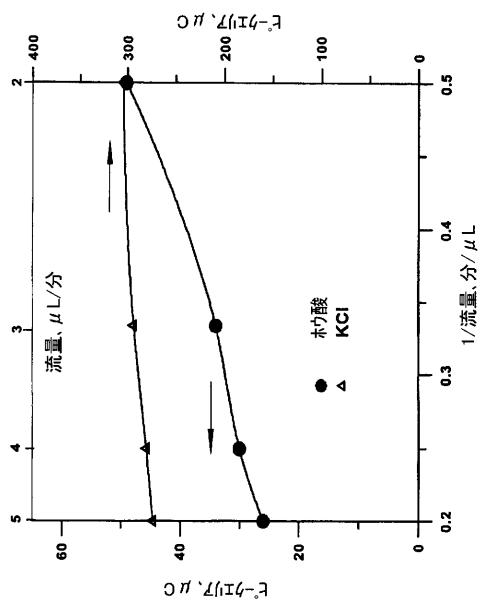


Figure 13

【図 1 4】

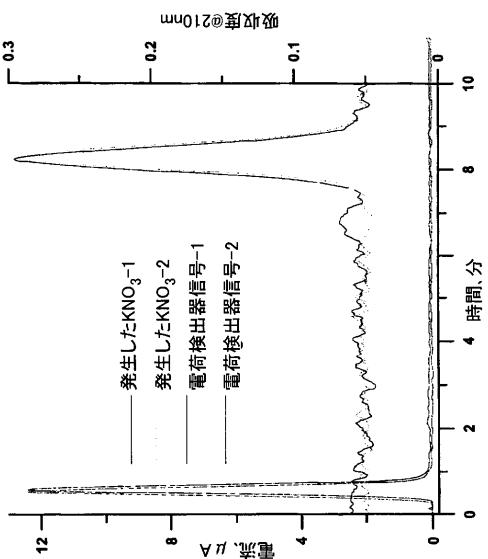


Figure 14

【図 1 5】

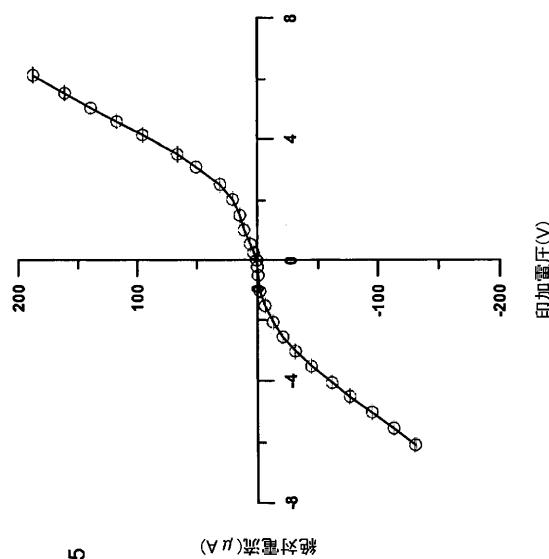


Figure 15

【図 1 6 A】

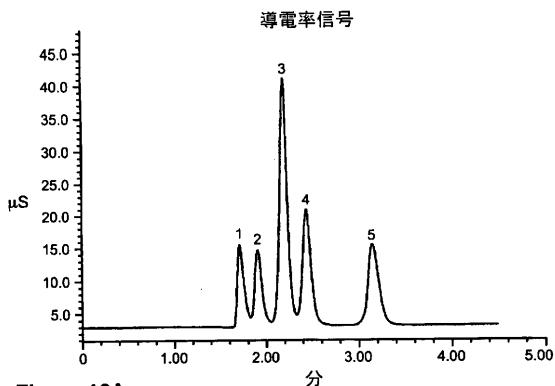


Figure 16A

【図 1 6 B】

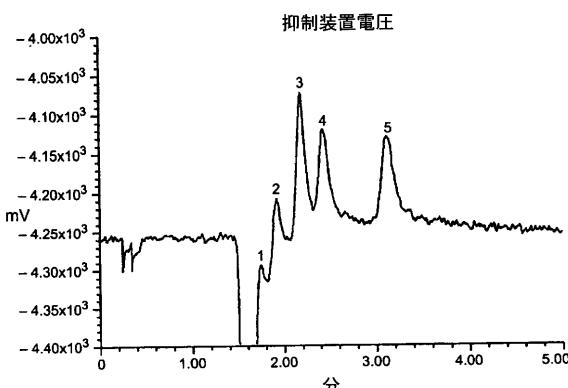


Figure 16B

【図 1 7】

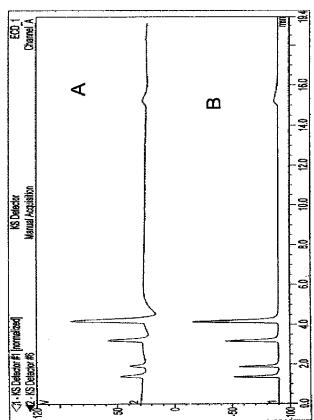


Figure 17

フロントページの続き

(74)代理人 100082005
弁理士 熊倉 穎男
(74)代理人 100067013
弁理士 大塚 文昭
(74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
(74)代理人 100109070
弁理士 須田 洋之
(74)代理人 100109335
弁理士 上杉 浩
(72)発明者 ダスグプタ プルネンデウ ケイ
アメリカ合衆国 テキサス州 76006 アーリントン リバー ロック サークル 2415
(72)発明者 ヤン ビンチェン
アメリカ合衆国 テキサス州 76013 アーリントン サミット アベニュー 305 アパ
ートメント 4
(72)発明者 スリニバサン カンナン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95377 トレイシー カバナ レーン 2101

審査官 柏木 一浩

(56)参考文献 特表2001-520752(JP, A)
米国特許第06225129(US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 01 N 27/28
G 01 N 30/64
G 01 N 30/88