



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03818780.9

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1688879A

[22] 申请日 2003.8.7 [21] 申请号 03818780.9

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 9 [33] US [31] 60/402,222

[86] 国际申请 PCT/US2003/024970 2003.8.7

[87] 国际公布 WO2005/019110 英 2005.3.3

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.4

[71] 申请人 西弗斯仪器公司

地址 美国科罗拉多州

[72] 发明人 V·A·彼得罗帕夫洛夫斯基

R·D·戈代克

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

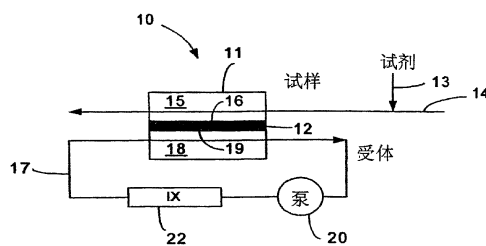
代理人 程伟

权利要求书 5 页 说明书 13 页 附图 6 页

[54] 发明名称 无机碳的去除

[57] 摘要

使用选择性膜(12)从试样中选择性地去除无机碳的方法和装置,以在对总有机碳测定之前尽可能地减少挥发性有机化合物的流失。



1. 一种从流体试样中选择性地去除可包括和/或可以转变成二氧化碳的无机碳的方法，该方法不会在对试样进行分析以准确测定该试样中非常低的总有机碳浓度之前，对该试样中的总有机碳成分的含量产生明显影响，所述方法包括使所述流体试样与选择性透气膜的供体面接触，同时在膜另一面使受体介质与所述膜的受体面接触的步骤，所述膜具有一个供体面和一个受体面，而且对二氧化碳具有相对较高的渗透性，而对所述总有机碳成分具有相对较低的渗透性。

10

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述总有机碳成分中至少一个可测量的部分包括一种或一种以上挥发性有机化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，进一步包括将所述试样酸化从而将试样中存在的 HCO_3^- 和/或 CO_3^{2-} 形式的无机碳转化成二氧化碳的步骤。

15

4. 根据权利要求 1 所述的方法，包括在流体试样与膜接触前先将其酸化至大约 7 或更低的 pH 值的步骤。

20

5. 根据权利要求 1 所述的方法，包括在流体试样与膜接触前先将其酸化至大约 4 或更低的 pH 值的步骤。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述受体介质选自：(i) 去离子水；(ii) 经过化学处理以提高其对二氧化碳接受度的另一部分流体试样；(iii) 含非常低量二氧化碳的气流；或 (iv) 至少部分真空。

25

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述受体介质是去离子水或已经碱化，如果需要，至大约 8 或更高的 pH 值的试样流。

30

8. 根据权利要求 1 所述的方法，进一步包括在所述受体介质与所

述膜接触后对其进行处理以便去除或降低所述无机碳浓度的步骤，从而使受体介质恢复到能够接受更多二氧化碳的状态，并在此后将所述受体介质循环到所述膜的所述受体面。

5 9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中通过离子交换来处理所述受体介质。

 10. 根据权利要求 8 所述的方法，其中用基本不含二氧化碳的气体处理所述受体介质。

10

 11. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述膜是无孔膜。

 12. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述膜选自：特氟隆 AF、PFA 或聚氟聚合物。

15

 13. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述膜为平面状。

 14. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述膜为管状。

20 15. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述膜包括平面膜元件，而且所述流体试样沿着所述膜的一面流动，而受体介质位于所述膜的另一面。

 16. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述膜包括中空管状膜元件，而且所述流体试样流过所述管状膜元件的内部，而受体介质位于所述管状膜元件外壁周围的环形区域。

25

 17. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述膜包括中空管状膜元件，而且所述受体介质位于所述管状膜元件的内部，而流体试样占据
30 所述管状膜元件外壁周围的环形区域。

 18. 从流体试样中选择性地去除可包括和/或可以转变成二氧化碳

的无机碳，而且不会在对试样进行分析以准确测定该试样中非常低的总有机碳浓度之前，对该试样中的总有机碳成分的含量产生明显影响的装置，所述装置包括：

5 (a) 一个含供体流的第一流体区、一个与所述第一区域相邻包含或容纳受体介质的第二区域，所述第一和第二区域被选择性透气膜隔开，该膜具有在所述第一区域内的供体面和在该第二区域内的受体面；

(b) 一个供体流控制系统，以控制所述供体流流入和流出所述第一流体区域的情况；和

10 (c) 一个受体介质控制系统，以便在所述供体流与所述供体面接触时控制所述受体介质在所述第二区域的设置情况，并用以在受体介质接受了透过所述膜扩散过来的二氧化碳后对所述第二区域进行冲洗。

15 19. 根据权利要求 18 所述的装置，其中所述膜为平面状。

20. 根据权利要求 18 所述的装置，其中所述膜为管状。

20 21. 根据权利要求 18 所述的装置，其中所述膜为平面状，所述第一流体区域包括与所述膜的一面相邻的区域，而所述第二流体区域包括与所述膜的另一面相邻的区域。

25 22. 根据权利要求 18 所述的装置，其中所述膜为管状，所述第一流体区域包括膜界定的管状空间的内部中空部分，而所述第二区域包括所述膜周围的环形区域。

23. 根据权利要求 18 所述的装置，其中所述膜为管状，所述第二流体区域包括膜界定的管状空间的内部中空部分，而所述第一区域包括所述膜周围的环形区域。

30

24. 根据权利要求 18 所述的装置，其中所述膜是无孔膜。

25. 根据权利要求 18 所述的装置，其中所述膜是对 CO₂ 具有相对较高渗透性而对挥发性有机化合物具有相对较低渗透性的 CO₂ 选择性膜。

5 26. 根据权利要求 18 所述的装置，其中所述膜选自：特氟隆 AF、PFA 或聚氟聚合物。

27. 根据权利要求 18 所述的装置，进一步包括在所述受体介质与所述膜的受体面接触后对其进行处理以便去除或降低所得的无机碳浓度的受体介质处理系统，从而使受体介质恢复到能够接受更多二氧化碳的状态。

28. 根据权利要求 27 所述的装置，其中所述受体介质处理系统包括离子交换系统。

15

29. 根据权利要求 27 所述的装置，其中所述受体介质处理系统包括用基本不含二氧化碳的气体处理受体介质的系统。

30. 根据权利要求 27 所述的装置，进一步包括一个受体介质再循环系统，以便将处理过的受体介质再循环到所述第二区域。

20

31. 根据权利要求 18 所述的装置，进一步包括在所述供体流与所述膜的供体面接触前将其酸化的酸化系统。

25 32. 根据权利要求 18 所述的装置，其中所述第一区域含有所述供体流，而所述第二区域含有所述受体介质。

33. 根据权利要求 32 所述的装置，其中所述供体流的 pH 值约为 7 或更低。

30

34. 根据权利要求 32 所述的装置，其中所述供体流的 pH 值约为 4 或更低。

35. 根据权利要求 32 所述的装置，其中所述受体介质选自：(i) 去离子水；(ii) 经过化学处理以提高其对二氧化碳接受度的另一部分流体试样；(iii) 基本不含二氧化碳的气流；或 (iv) 至少部分真空。

5

36. 根据权利要求 32 所述的装置，其中所述供体流是含有无机碳和至少可测量部分的一种或一种以上挥发性有机化合物的水性试样。

无机碳的去除

发明领域

5 本发明具体涉及通过首先使用对二氧化碳具有相对较高渗透性而对挥发性有机化合物具有相对较低渗透性的透气膜处理水溶液以选择性地去除可以是 CO_2 、 HCO_3^- 和/或 CO_3^{2-} 形式的无机碳 (IC)，从而有助于有机碳化合物的选择性和灵敏测定的方法和装置。更一般来说，本发明的方法可用于从可以是气流或液流的流体流中分离 IC，而几乎
10 不会去除或影响该气流或液流中的挥发性有机组分。

背景技术

近年来，越来越强调能够精确而且可复验性地检测含水试样中所含的非常小的、大约十亿分之几份的有机碳含量。灵敏的工业应用，
15 例如半导体制造，需要几乎不含有机碳杂质的极其纯净的水。另一个例子是市政饮用水，其中即使存在非常少量的有机碳杂质也会在常规的氯化处理过程中产生有害的氯代烃。

由于碳可以以有机形式或无机形式存在于含水试样中（例如以溶解的二氧化碳的形式或以碳酸根或碳酸氢根这样的离子形式存在），现有技术很早就意识到需要区分碳的这两种形式以便精确地检测有机
20 碳。通常，已开发了两种方法来解决这一问题。

常规的 TOC（总有机碳）分析器可以分别测量试样中的 IC（无机碳）和 TC（总碳量）浓度，从而以数学方法测量 TOC；或者，也可以先从试样中去除 IC，再进行 TOC 分析。在第一种情况下，用 TC 浓度
25 减去 IC 浓度以计算出 TOC 浓度。然而，由于 IC 和 TC 测定中即使非常小的误差也会严重影响 TOC 的计算结果，因此当 IC 浓度与 TOC 浓度相比相对较大时，这种方法的精确度较低。

对于 IC/TOC 比率相对较高的试样而言，采用第二种方法可以获得更高的精确度。在进行 TC 测定前先从试样中基本去除 IC，从而直接
30 测量 TOC，由此不需要根据两个较大值（TC 和 IC）之间的差值来计算 TOC 浓度。此外，首先去除 IC 时进行测量所需的时间少于分别测

量 IC 和 TC 时所需的时间。

许多现有技术专利和文献参考资料提出了多种在 TOC 测量法中处理 IC 的方法。其中，有些提出先从含水试样中选择性地去除 IC，再进行 TC 测定，而另一些则不然。例如，美国专利 4,209,299 号“Method and Apparatus for Determination of Volatile Electrolytes” (Robert M. Carlson) 没有涉及在挥发性有机化合物的测定中选择性地去除 IC。美国专利 5,567,388 号“Apparatus for Measuring Total Organic Carbon” (Morita 等) 描述了一种试样溶液的使用，在该溶液中已经加入作为专门针对二氧化碳的去除/受体介质 D 碱。然而，该专利并没有提出使用选择性膜来防止去除挥发性有机化合物。美国专利 5,051,114 号“Perfluorodioxole membranes” (Nemser 等) 描述了选择性地在气/气构造中富集和去除挥发性组分。美国专利 6,248,157 号“Vacuum degassing” (Sims 等) 描述了没有相对于挥发性有机物选择性地去除 IC 的真空脱气。美国专利 5,443,991 号“Method for determination of dissolved carbon in water” (Godec 等) 描述了 CO₂ 可渗透膜的应用，但是并没有解决挥发性有机化合物可能流失的问题。前述美国专利经此引用并入本文。

除了前述专利，其它专利和技术文献针对的是该技术领域的各个方面。一个非常成熟的在进行 TC 测定前从含水试样中去除 IC 的方法包括将试样酸化至大约 2 或更低的 pH 值，从而将所有 HCO₃⁻ 和 CO₃⁻² 转化成二氧化碳，随后用气流吹洗试样几分钟以去除 CO₂。许多出版物和专利已经描述了结合酸化和气体吹洗以去除 IC 的方法和仪器。这些现有技术包括 Kaplan, L. A., “Comparison of Three TOC Methodologies”, *J. AWWA*, 卷 92, 第 4 期, pp. 149-156; 2000 年 4 月; Takahashi, Y., “Sparging Device,” 美国专利 3,958,945 (Envirotech Corporation) 1976 年 5 月 25 日; 和 Purcell, M. W.; Yang, S. S.; Martin, J. T.; Reckner, R. R. 和 Harris, J. L., “Liquid Sample Carbon Analyzer” 美国专利 6,007,777 (Tekmar Company) 1999 年 12 月 28 日, 每个文献经此引用并入本文。该方法的缺点在于试样中原有的挥发性有机化合物的不确定的一部分可能会在气体吹洗步骤中从样品中流失, 造成 TOC 测量结果不准确 (参看, 例如 American Water Works Association, “Total Organic Carbon (TOC)”, Standard Method 5310C in Standard Methods for

the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition Supplement; 1996)。试样中这部分挥发性的可涤除的有机化合物通常称为“可涤除有机碳”(POC),而在吹洗过程中没有流失的那部分有机化合物称作“不可涤除有机碳”(NPOC)。对于某些试样,气体吹洗是可以接受的而且不是误差的重要来源,因为这种试样中的 POC 含量仅仅占总 TOC 含量的很少的比例。

然而,在许多现代的超高纯度工业和其它应用中特别重要的多种含水试样都具有相当高浓度的 POC (参见, Barcelona, M. J., “TOC Determinations in Ground Water”, Ground Water, 卷 22(1), pp. 18-24; 1984)。对于这些试样,气体吹洗不可以用于 IC 去除。对于这样的试样,开发了其他基于膜的技术。在早先的一个膜方法中,将试样酸化以将 IC 转化成二氧化碳。然后使该酸化溶液在无孔透气硅橡胶膜的一面上流动,让二氧化碳通过该膜扩散。该膜另一面上的碱性溶液吸收二氧化碳,因为碱将二氧化碳转化成碳酸氢根和碳酸根离子。West, S.J.; Frant, M. S.和 Ross, J. W., Jr., “Development of a Water Quality Monitor for Spacecraft Application,” SAE Paper 76-ENAs-10, 发表在 International Conference on Environmental Systems, San Diego, CA; July 12-15, 1976 提出了这种方法。

随后的发展改进了该方法,其中一个发展涉及将试样分成两部分,将一份酸化,而使另一份碱化。然后使这两部分试样在同一透气膜相反的两面上流动,使得 IC 从酸化部分透过该膜扩散到碱性部分。参看 West, S. J.; Frant, M. S.和 Franks, S. H., “Preliminary Design of a Preprototype Water Quality Monitor” SAE Paper 77-ENAs-36, 发表在 International Conference on Environmental Systems, San Diego, CA; July 11-14, 1977。还可以参看 Lantz, J. B.; Davenport, R, J.; Wynven, R. A. 和 Cooper, W. J., “Development of TOC/COD Analyzer for Process Applications,” Chemistry in Water Reuse, Volume 1, Cooper, W. J.(Ed.), Ann Arbor Science Publishers, Inc.; 1981。这种设计的一个优点在于酸化试样中的挥发性有机物没有透过该膜流失,因为膜两面的有机物分压几乎相同。缺点是同时需要酸和碱试剂。

长期与强酸和碱接触使硅橡胶退化,因此需要更加耐用和更加惰

性的膜材料。发现微孔特氟隆 (Teflon[®]) 可用于该应用。参看 West, S.; Chrisos, J 和 Baxter, W., "Water Quality Monitor", Final Report, NASA Contract NAS9-14229; Orion Research, Inc., Cambridge, MA; March 1979。美国专利 5,567,388 号 (Morita 等) 提出了聚四氟乙烯膜、硅氧
5 (silicone)橡胶膜、醋酸纤维素膜、或多孔聚乙烯膜、或由这些材料制成的复合薄膜可以用来从酸化试样流中去除 IC, 其中二氧化碳扩散到膜另一面上的已经碱化的部分样品中。

然而, 该方法仍然有几个问题和局限。一个问题在于强酸和碱, 还有一些水性试样成分会腐蚀由许多常规材料制成的多孔膜。这些材
10 料包括硅橡胶和醋酸纤维素。

无孔聚四氟乙烯和聚乙烯通常可以与强酸、强碱和典型的水性试样成分兼容, 但是二氧化碳渗透这些膜的速率太低, 以致于基于这些膜的 IC 去除设备必须非常大以便在合理的时间内处理典型试样。然而, 在测量完一个试样后再测量一个浓度明显不同的新试样时, 大的 IC 去
15 除设备会使 TOC 分析器响应缓慢。还发现常规多孔膜存在一些问题。一个问题在于一些水性试样成分会弄湿这些多孔膜表面, 由此使膜的两表面上的溶液混合。这会产生测量误差并增加该装置的保养工作。另一个问题在于常规的多孔膜会使挥发性有机物迅速从酸化试样流扩散到碱性溶液中。为了避免这种会影响 TOC 测量的精确度的挥发性有
20 机物的流失, 如上所述必须在多孔膜每一面上使用两部分试样 (一份酸化一份碱化)。然而, 这样做时, 该装置会更加复杂和昂贵, 而且需要另一种试剂来使试样呈碱性。

使用本发明的方法和装置可以全部或部分克服现有技术方法的这些和其它的问题和局限。

25

发明目的

相应地, 本发明的总体目的是提供改进的处理试样流以选择性地去除无机碳, 同时尽可能减少挥发性有机化合物的去除或流失的方法和
和相关装置。

30 本发明的另一个总体目的是提供一个系统和使用该系统的方法, 用以使流体试样沿选择性透气膜流动, 同时使受体介质沿同一膜的另

一面流动，从而使该流体试样的至少一种组分选择性地渗透过该膜并进入受体介质，同时不会明显改变该流体试样中的至少一种其它组分的含量。

5 本发明的首要目的是提供在进行分析前先从试样中选择性地去除无机碳从而更有效、简单、紧凑并准确地检测流体样品的总有机碳含量的方法和装置。

10 本发明的一个具体目的是提供对二氧化碳具有相对较高的渗透性而对挥发性有机化合物具有相对较低的渗透性的透气膜，该膜作为进行分析前先从流体试样中选择性地去除无机碳而不会造成挥发性有机化合物明显流失的系统的一部分，以及运行该系统的方法。

本发明的另一个具体目的是提供一个系统和方法，用以将含水试样酸化或不酸化并随后使其与 CO₂ 选择性膜的一个表面接触，同时使该膜的另一表面与基本不含 CO₂ 的受体介质接触，从而去除试样中的无机碳以制备进行总有机碳含量分析的试样。

15 本发明的又一个具体目的是在从流体试样中选择性地去除无机碳而不会明显去除挥发性有机化合物的方法和装置中，使用由 Teflon AF、PFA、聚氟聚合物和类似材料制成的 CO₂ 选择性的膜。

20 下文会在一定程度上体现出本发明的其它目的和优点。如下述描述和附图举例说明的那样，本发明包括，但不限于含有数个步骤和多种组件的方法和相关装置，以及一个或一个以上这些步骤和组件与其它各个步骤和组件的关系和顺序，对于本领域技术人员，本文所述的方法和装置的各种修改和变动是显而易见的，而所有这些修改和变动都被视作在本发明的范围内。

25 发明概述

在第一个实施例中，本发明包括通过使用对二氧化碳具有相对较高渗透性而对挥发性有机化合物具有相对较低渗透性的透气膜从流体中选择性地去除无机碳 (IC)，从而有助于有机碳化合物的选择性和灵敏测定的方法和相关装置。本发明提供了一种简单可靠的从试样气流或液流中去除 IC 而不会明显影响随后的有机碳分析测定的准确度的方法。更具体地，本发明用于在不会明显改变水性试样中 TOC 含量的情

况下从水性试样中去除 IC。

在另一个实施例中，本发明包括从液体分析物中选择性地去除无机碳（IC 是指 CO_2 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 浓度的总和）同时尽可能少地去除挥发性有机化合物的方法和相关装置。

5 在又一个实施例中，本发明涉及通过将供体试样流中的几乎全部或至少过量的 IC 选择性地转移到受体流中，同时尽可能少地去除供体试样流中的挥发性 TOC 的方法来改进 TOC 测量效果。本发明因此克服了现有的非选择性脱气和吹洗技术的一个问题，即他们通常去除了样品中相当大量的挥发性有机化合物，这些本来应该用于随后的 TOC
10 分析。

水中的总碳（TC）含量由两部份构成，TOC 和 IC。分别测量 TC 和 IC，然后根据公式 $\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$ 计算 TOC。然而，如果 TOC 的浓度明显比 IC 的浓度低，基本上不可能由很大的 TC 和 IC 浓度之间的较小的差值来精确地测定 TOC 浓度。与任何分析测量有关的正常“干扰”
15 都会对 TC 和 IC 测量结果的精确度产生负面影响，而对于较小、但仍然重要的 TOC 含量，这种影响是实质性的。

因此，当 IC 浓度大于 TOC 浓度时，如果在碳测量之前先去除 IC，那么 TOC 测量会更精确。这样做时，TOC 浓度即使不是完全等于，也基本上等于测量出的总碳浓度 TC。在现有技术中，IC 去除采用的是酸化试样的非选择性脱气或所谓的酸喷处理。这两种方法都涉及用无机
20 酸使试样酸化。然后，将试样脱气（使用或不使用膜分离）或进行喷洗。第一种工艺需要真空泵，通常还需要二氧化碳洗涤器以便将任何流经酸化试样的气体提纯。第二种工艺要求供应不含二氧化碳的气体。这些耗材的效能、质量和纯度不等，从而影响 IC 去除法的效能和/或随
25 后的 TC 测量的准确度。

与现有技术不同，本发明的方法和装置基于使用对二氧化碳具有相对较高的渗透性而对挥发性有机化合物具有相对较低渗透性的无孔透气膜。该膜将流体分析物（也称作供体流）和一开始基本不含 IC 的第二流体流（也称作受体流）分隔开。二氧化碳透过膜从流体分析物
30 （在有些实施例中酸化以助于将碳酸根和碳酸氢根离子转化成二氧化碳）中扩散到受体流中。然后可以通过外部供应的不含二氧化碳的

气体或用离子交换树脂去除由于该方法的实施而扩散到受体流中的二氧化碳和碳酸氢根离子。对于在测量总碳（TC）量之前先从水性试样中去除背景 IC 而言，本发明的这些方法和相关装置是理想的。去除了 IC 后，TOC 等于测得的 TC。

5

附图说明

图 1 是采用平面膜元件的本发明的一个实施例的示意图。

图 2 是采用管状膜元件的本发明的一个实施例的示意图。

图 3 是 IC 去除效力与本发明的三种受体介质的停留时间的关系图。

图 4 是在三种温度下，IC 去除效力与停留时间的关系图。

图 5 是在三种无机碳浓度下，IC 去除效力与停留时间的关系图。

图 6 是流体样品中各种挥发性有机化合物的前后浓度图，表明对于两种膜材料而言，按照本发明实施的 IC 去除法对试样中挥发性有机化合物量的影响程度。

优选实施例

本发明总体上涉及特定种类的膜材料在从流体介质中选择性地去除无机碳（IC）的方法和装置中的使用，无机碳此处是指 CO_2 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 浓度的总和，该方法和装置几乎或完全不会去除挥发性有机化合物，这样就不会对该流体介质随后的总有机碳（TOC）测定产生负面影响。

根据本发明，已经发现两种从流体介质中选择性地去除 IC 的方法。第一种是基于膜材料的选择。尽管多孔膜提供了非常高的气体渗透速率，但它们不提供任何选择性。另一方面，无孔膜，如果进行适当选择的话，由于不同化合物透过该膜材料的渗透速率不同，可以提供实现选择性的可能。我们已经发现至少对于 IC 和 TOC，可以选择一种对分析物中与其它化合物相比更加重要的化合物具有较高渗透速率的膜。此外，分析物停留时间和温度的最优化可以进一步提高该分离步骤的选择性。

第二种提供或提高选择性的方法是改变 pH。由此，流体分析物流

(供体面)可以被酸化以便从试样溶液中催发出“酸性气体”。例如,根据本发明,为了进行选择性的IC去除,流体介质的pH值通常降至低于大约7,优选低于大约4。

5 实施本发明方法的装置包括一个无机碳(IC)转移部件,其中合适的膜将第一隔室或流体区与第二隔室或流体区分隔开,由此使试样介质接触该膜的第一(供体)面,同时受体介质(在某些实施例中,可以是至少部分真空)接触该膜的另一(受体)面。如下文参照图1进行的论述,在一个实施例中,本发明的IC转移部件可以具有平面设计。如下文参照图2进行的论述,在另一个实施例中,本发明的IC转移部件可以具有管状或中空圆柱形设计。其它膜/转移部件构造,包括
10 混合设计,也被视为在本发明的范围内。

图1是按照本发明的一个实施例的装置10的示意图,其中IC转移部件11具有平面设计。在图1中,转移部件11的膜元件12包括一个选择性膜材料的平板或带。酸化试剂13可以添加到试样流14中,也可以不添加,将试样流送入转移部件11的第一隔室15,使得试样流接触膜元件12的供体面16。将基本不含二氧化碳的受体介质17送入转移部件11的第二(受体)隔室18,使得受体介质接触膜元件12的受体面19,从而使CO₂之类的酸性气体从试样流14透过膜12扩散到受体介质17中,如果介质17是水流体,酸性气体在此溶解和/或离子化,例如成为碳酸氢盐,如果介质17是气流,则酸性气体以气体形式被带走。如图1所示,可以使用管线泵20或其它合适的流体循环系统使受体介质17绕着封闭的流体环路循环,该环路优选包括一个IC去除系统22,用以去除受体隔室18中流出的受体介质中的IC,随后将不含IC的受体介质循环到隔室18中。同样如图1所示,在优选实施例中,受体介质17以与试样流14的流体流向相反的方向流经IC转移部件11。
25

在图1所示的方法和装置的优选实施例中,膜元件12对CO₂具有高渗透性而对挥发性有机化合物具有低渗透性。在图1所示的本发明的另一个优选实施例中,受体介质17是去离子(DI)水,而IC去除系统22包括一个离子交换系统。在又一个实施例中,受体介质17包
30 括已经通过加入碱(如果需要)而呈碱性(例如大约8或更高的pH值)

的第二部分试样流。在再一个实施例中，受体介质 17 是基本不含二氧化碳的气体。如果不含二氧化碳的气体是净化的空气，受体介质 17，带着在受体隔室 18 中吸收的二氧化碳，可以在隔室 18 下游排出，而不是在封闭环路中循环。在又一个实施例中，受体介质 17 在受体隔室 5 18 中包括至少部分真空。

图 2 是根据本发明的一个实施例的装置 30 的示意图，其中 IC 转移部件 31 大致是管状设计。在图 2 中，转移部件 31 的膜元件 32 包括一个由选择性膜材料制成的中空管或导管。酸化试剂 33 可以加入试样流 34 中，酸化或未酸化的试样流通过进料歧管 35 流入转移部件 31 的第一（供体）隔室 36 中。第一隔室 36 是一个经膜元件 32 在 IC 转移部件进料歧管 35 和出料歧管 37 之间的长度限定的中空管状区域。将试样流输送到 IC 转移部件 31 的试样流进料管在进料歧管 35 处连接到第一隔室 36 的进料端。将试样流带离 IC 转移部件 31 的试样流出料管在出料歧管 37 处连接到第一隔室 36 的出料端。分别与进料歧管 35 和出料歧管 37 连接的封条或衬套元件 43 和 44 防止流体从歧管内部区域 15 渗漏出来。

隔室 36 内的酸化或未酸化的试样流接触管状膜元件 32 的供体面 38。基本不含二氧化碳或不含分子酸性气体的受体介质 39 进入转移部件 31 的第二（受体）隔室 40 中，使得受体介质接触管状膜元件 32 的受体面 41，从而使 CO_2 之类的酸性气体从试样流 34 中透过膜 32 扩散到受体介质 39 中，如果介质 39 是水流体，酸性气体在此溶解和/或离子化，例如成为碳酸氢盐，如果介质 39 是气流，则酸性气体以气体形式 20 被带走。

如图 2 所示，受体隔室 40 是一个围绕膜元件 32 的环形区域，该 25 环形区域的范围是膜元件 32 的受体面 41 向内，直径比膜元件 32 大的套管或导管 42 的内壁向外，与进料歧管 35 和出料歧管 37 之间的膜元件 32 基本同轴。如图 2 所示，在一个优选实施例中，将基本不含二氧化碳的受体介质输送到转移部件 31 中的受体介质进料管在出料歧管 37 处与受体隔室 40 的进料端相连。相应地，将受体介质带离 IC 转移部件 31 的受体介质出料管在进料歧管 35 处与受体隔室 40 的出料端相 30 连。该构造产生优选的实施例，其中受体介质流过 IC 转移部件 31 的

方向与酸化式样也流经 IC 转移部件 31 的流向相反。

如图 2 所示，可以使用管线泵 46 或其它合适的流体循环系统使受体介质绕着封闭的流体环路循环，该环路优选包括一个 IC 去除系统 45 以去除受体隔室 40 中流出的受体介质中的 IC，随后将不含 IC 的受体介质循环回到隔室 40。在如图 2 所示的方法和装置的优选实施例中，膜元件 32 对 CO₂ 具有高渗透性而对挥发性有机化合物具有低渗透性。在图 2 所示的本发明的另一个优选实施例中，受体介质 39 是 DI 水，而 IC 去除系统 45 包括一个离子交换系统。上文针对图 1 所述的对本发明实施方式的其它变动也适用于图 2 的装置构造。

需要理解的是，图 2 所示的装置，在进行较小改动的情况下，可以用于实施本发明的另一个实施例，其中酸化或未酸化的试样流流经外环状隔室 40，而受体介质 39 流经 IC 转移部件 31 的内管状隔室 36。当然，在该修改的构造中，隔室 40 是试样流（供体）隔室，而隔室 36 是受体介质室。同样地，在该修改的构造中，试样流接触膜 32 的外表面 41，而受体介质 39 接触膜 32 的内表面 38。

同样地，尽管图 1 和 2 阐述了优选的对流构造，可以理解的是，在实施本发明的这两种实施例时，样品流和受体介质流经各自 IC 转移部件的流向可以相同。

根据本发明的膜材料理论上可以是任何透气材料，取决于流经该膜的材料和被保留在试样流中的材料的化学结构。优选使用对要从流体介质中去除掉的挥发性化合物具有较高渗透速率而对不想从试样流体中去除掉的材料具有较低渗透速率的膜材料。从试样（供体）流中转移到受体面的挥发性化合物的量， M_{acc} ，由下列公式获得：

$$M_{acc} \approx M_s (1 - \exp(-P_0 t_{res} \exp(-A/T))),$$

其中：

P_0 = 25°C 时的渗透率

A = 活化能

T = 膜的温度

M_s = 试样流中挥发性化合物的起始浓度

t_{res} = 试样流在 IC 去除组件中的停留时间

由此，去除掉的挥发性化合物的相对量，RM，为：

$$RM = M_{acc}/M_s \approx 1 - \exp(-P_0 t_{res} \exp(-A/T)).$$

在任何给定的渗透速率下，随着试样在组件中停留时间的增加和膜的温度的增加，挥发性组分的相对去除量增加。膜材料的选择影响到 IC 去除组件的尺寸和 IC 去除法的选择性。本发明的这些方面可以通过常规的试算法(trial-and-error)和/或通过计算机化模拟或类似技术针对特定应用进行最优化。

本发明的特别优选的膜材料是一种 DuPont Chemical Co.的聚合物产品，商品名为 Teflon AF 2400。根据本发明已经发现，与由 PFA 或 PTFE 制成的尺寸相似的膜相比，将 Teflon AF 2400 作为膜用于本发明的方法和装置中，可以使去除相同量的二氧化碳所需的停留时间缩短大约 200 至 300 个系数。二氧化碳渗过流体介质的速率成为这些应用领域中 IC 去除的限制因素。

一般而言，膜受体面的受体介质可以是基本不含正从试样流中去除的分子酸性气体化合物的任何物质。本发明的流体受体介质包括：

(a) 碱性试样流或其它基本不含二氧化碳的水溶液（即去离子水）。

该方法专门针对酸性气体的去除。

(b) 不含二氧化碳的气流。

可以用二氧化碳洗涤器结合循环系统—例如泵，或者是不含二氧化碳的压缩气体—对该气流进行空气净化。该方法通常比较昂贵，而且是专门针对二氧化碳的去除。

(c) 真空。

该方法需要真空泵，因为也比较昂贵，此外还存在真空可靠性问题。在该实施例中试样流的液体损失也是一个可能存在的严重问题。

图 3 是对于上述三种受体介质，即 DI 水、不含 CO₂ 的空气和真空，IC 转移部件中试样的停留时间与 IC 去除效力的关系图。图 3 表明，上述不同受体介质之间的去除效力没有明显差别。

实施例 1

进行下列试验以验证本发明在以各种温度从水性试样中去除挥发性电解质（例如二氧化碳）方面的实践和效果。

该实施例中使用类似于图 2 所述的管状设计气体转移组件。在水中浓度为 28ppm C 的二氧化碳通过管状 Teflon AF 膜的内侧。加热去离子水形式的受体流以改变温度。

结果列示在图 4 中，图 4 表示在三种温度 30°C、50°C 和 70°C 下 IC 去除效力与试样在 IC 转移部件中的停留时间的关系。图 4 表明，在每一温度下，都在三分钟内（少于 180 秒）实现了从试样流中几乎 100% 地去除 IC。

实施例 2

使用含类似于图 1 所示的膜构造的平隔或平面 PFA 膜的 IC 转移组件进行另一组实验。对于这组实验，通过改变试样流速来改变试样在 IC 转移组件中的停留时间。结果列示在图 5 中，图 5 表示在试样中的 C 和 IC 浓度为 5ppm C、25ppm C 和 50ppm C 三种情况时，IC 去除效力与试样在 IC 转移部件中的停留时间的关系。图 5 表明对于任何给定的停留时间，去除效力在较大大范围内不会随 IC 浓度明显改变。

实施例 3

一般而言，含挥发性有机化合物的溶液会在流经本发明的 IC 组件时损失非常少量的这种有机化合物。然而，可以通过膜材料的选择和通过尽可能减少试样停留时间来将由此损失的量降至最少。

在本实施例中，按照本发明测试两种不同膜的 IC 去除情况。在试样按照本发明分别通过两个 IC 转移部件（一个部件采用 Teflon AF 膜，另一个采用 Gortex 膜）前和通过后，测定水性试样流中的各种挥发性有机化合物的浓度。此外，在分别通过两个 IC 转移部件前和通过后，测试试样流的 IC（CO₂ 形式）浓度。对这些试验采用相对较短的在 IC 转移部件中的停留时间，即 15 秒。

本实施例的结果列示在图 6 中。图 6 表示 Gortex 膜达到了大约 62% 的 IC 去除，而 Teflon AF 达到大约 48%。然而，与 Teflon AF 膜相比，使用 Gortex 膜时的有机化合物损失比较大。使用 Teflon AF 膜时，大部分挥发性有机化合物都留在了试样中（例如，甲苯的流失仅为 16%）。

对于本领域技术人员而言，可以在不脱离本发明范围的情况下对

上述方法和装置进行其它改变和修正，以便使用选择性膜从试样流中选择性地去除 IC，而且上述说明中包含的所有物质都应该被理解为是举例说明而非限制的含义。

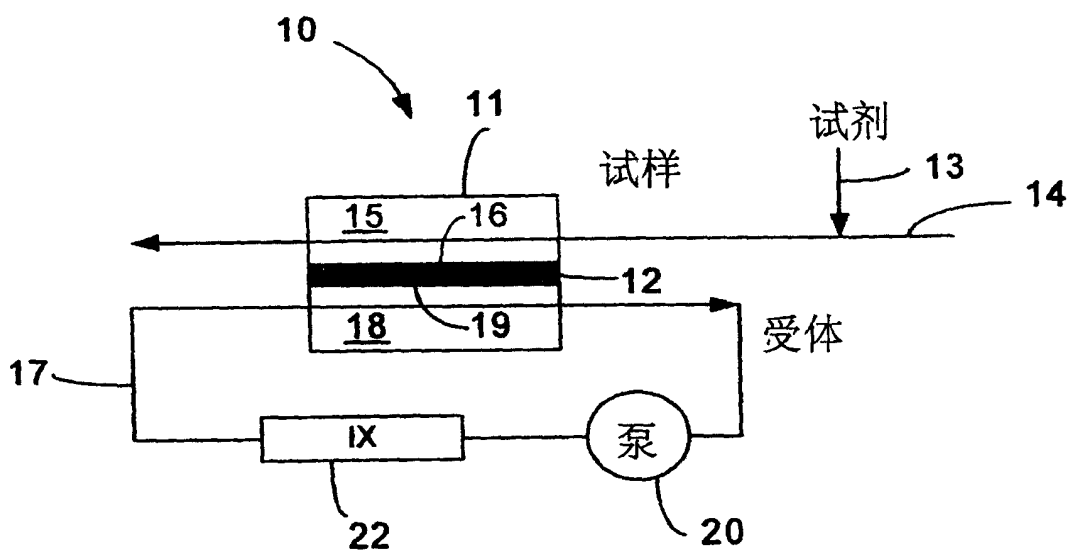


图 1

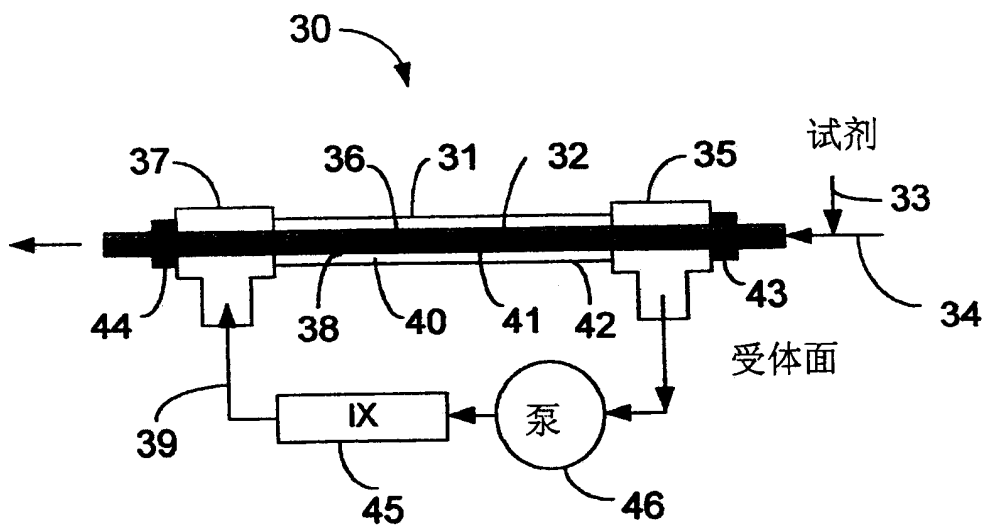


图 2

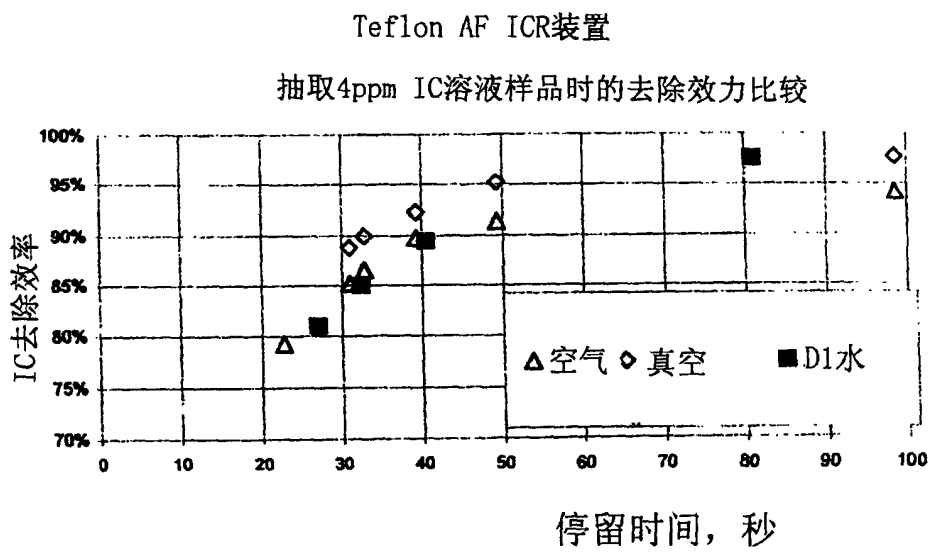


图 3

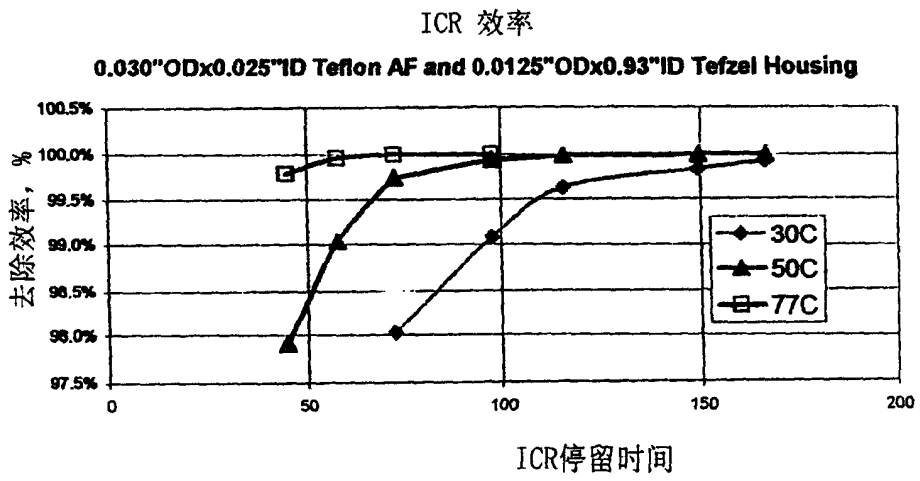


图 4

无机碳去除效力, PFA膜, 0.005''Th, 5, 25,
和50ppm C的形式为酸化至pH<4的NaHCO₃, 受体是DI水

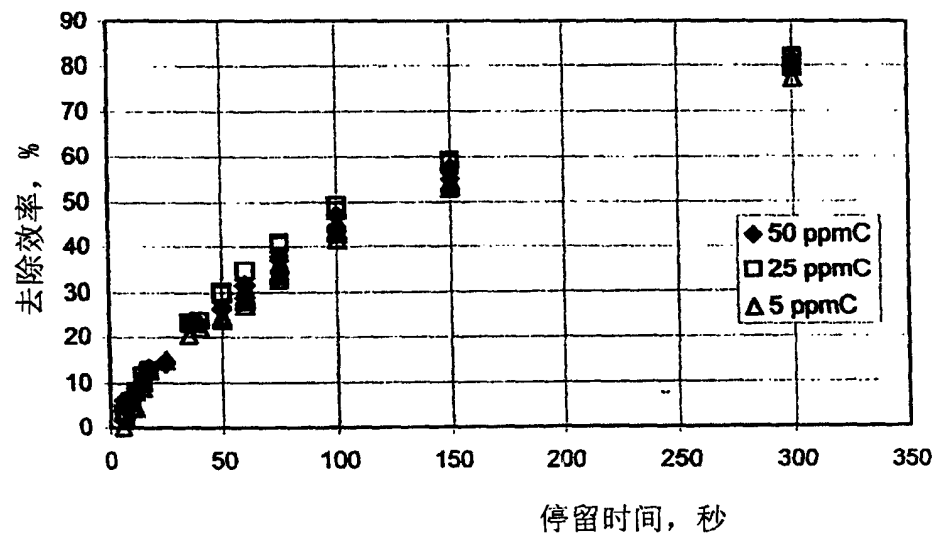


图 5

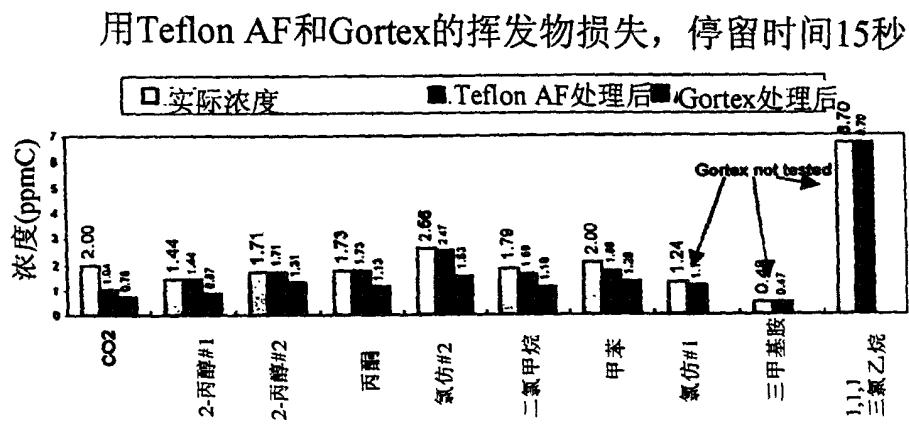


图 6