



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월13일
(11) 등록번호 10-2498445
(24) 등록일자 2023년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 30/64 (2006.01) G01N 27/06 (2006.01)
G01N 27/07 (2006.01) G01N 30/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 30/64 (2013.01)
G01N 27/06 (2020.05)
(21) 출원번호 10-2015-0145888
(22) 출원일자 2015년10월20일
심사청구일자 2020년08월28일
(65) 공개번호 10-2017-0045862
(43) 공개일자 2017년04월28일
(56) 선행기술조사문헌
KR1019980051976 A*
KR1020100126716 A*
US20120068723 A1*
KR1020140076936 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
정성한
경기도 화성시 동탄반석로 264, 109동 1701호 (석우동, 동탄 예당마을대우푸르지오아파트)
이동수
서울특별시 서대문구 연세로 50, 과학관 442호 (신촌동, 연세대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박영우

전체 청구항 수 : 총 20 항

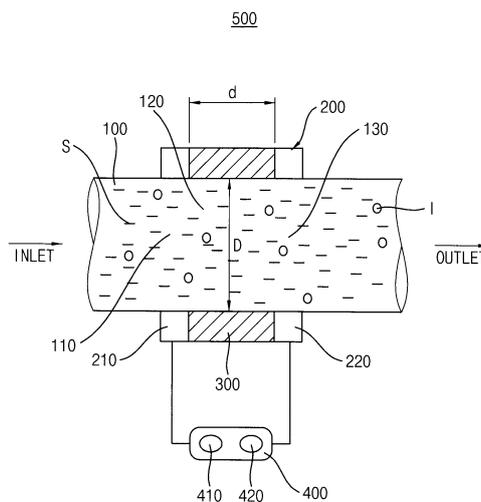
심사관 : 정아영

(54) 발명의 명칭 이온의 농도를 검출하는 검출기 및 이를 구비하는 이온 크로마토그래피 장치

(57) 요약

전도도 검출기 및 이를 구비하는 이온 크로마토그래피 장치가 개시된다. 검출기는 채널직경을 갖는 튜브 형상을 갖고 검출이온이 용해된 용액이 유동하는 유동채널, 유동채널의 표면에 채널직경보다 작거나 같은 이격거리만큼 이격되어 배치되는 아노드 및 캐소드를 구비하는 전극부, 및 전극부와 연결되어 용액에 포함된 검출이온의 비전도율(specific conductivity)을 증폭하여 검출이온에 관한 전기 전도도를 측정하는 계측부를 포함한다. 검출기의 셀 상수(Kc)를 저하시켜 전도도 검출 신호를 증폭시킴으로써 극미량으로 용해된 검출이온의 농도를 정확하게 검출할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 27/07 (2013.01)

G01N 30/16 (2013.01)

G01N 30/96 (2013.01)

(72) 발명자

최아미

경기도 수원시 영통구 봉영로1517번길 27, 912동
901호 (영통동, 벽적골9단지 주공아파트)

엄지원

서울특별시 서대문구 연세로 50, 과학관 443B호
(신촌동, 연세대학교)

채경수

서울특별시 서대문구 연세로 50, 과학관 443B호
(신촌동, 연세대학교)

박정대

경기도 용인시 기흥구 동백죽전대로527번길 67,
209동 1701호 (중동, 신동백 롯데캐슬 에코 2단지)

임광신

경기도 용인시 수지구 풍덕천로 75, 702동 704호
(풍덕천동, 신정마을상록아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

채널직경을 갖는 튜브 형상을 갖고 단일 검출이온이 용해된 용액이 유동하는 유동채널;

상기 유동채널의 표면에 상기 채널직경보다 작거나 같은 이격거리만큼 이격되어 배치되는 아노드 및 캐소드를 구비하는 전극부; 및

상기 전극부와 연결되어 상기 용액에 포함된 상기 단일 검출이온의 비전도율(specific conductivity)을 증폭하여 상기 단일 검출이온의 전기 전도도에 대응하는 상기 아노드 및 상기 캐소드 사이의 전압을 측정하는 측정부를 포함하는 전도도 검출기.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유동채널은 상기 용액이 유입되고 상기 아노드에 의해 둘러싸이는 유입구, 상기 아노드 및 캐소드 사이에 배치되어 상기 단일 검출이온의 흐름에 따라 상기 전기 전도도가 검출되는 검출 셀 및 상기 검출 셀과 연결되고 상기 캐소드에 의해 둘러싸이며 상기 용액이 유출되는 유출구를 포함하는 전도도 검출기.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 이격거리는 상기 채널직경의 0.3배 내지 1.0배의 범위를 갖는 전도도 검출기.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 유입구와 유출구 및 검출 셀은 동일한 직경을 구비하여 상기 유동채널은 상기 용액의 유동방향을 따라 균일한 채널직경을 갖는 전도도 검출기.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 전기 전도도는 하기하는 식(1)과 같이 이격거리의 축소비 및 채널직경의 증가비에 의해 결정되는 증폭상수만큼 증폭되는 전도도 검출기.

$$k = \frac{\left(\frac{D}{D_{ref}}\right)^2}{\frac{d}{d_{ref}}} = \frac{\gamma_D^2}{\gamma_d} \quad \text{----- (1)}$$

(단, D는 상기 유동채널의 채널직경, Dref는 유동채널의 기준 채널직경, d는 상기 이격거리, dref는 기준 이격거리, d는 이격거리의 축소비, D는 채널직경의 증가비 및 k는 증폭상수)

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 유입구 및 유출구는 제1 채널직경을 갖고 상기 검출 셀은 상기 제1 채널직경보다 큰 제2 채널직경을 구비하여 상기 검출 셀은 상기 유입구 및 유출구보다 큰 용적을 갖는 전도도 검출기.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 이격거리는 0.3mm 내지 0.8mm의 크기를 갖고, 상기 채널직경은 0.5mm 내지 0.8mm의 크기를 갖는 전도도 검출기.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 아노드와 상기 캐소드 사이의 상기 유동채널 표면에 배치되어 상기 이격거리에 대응하는 폭을 갖는 절연체를 더 포함하는 전도도 검출기.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 전극부는 상기 아노드 및 캐소드에서의 분극에 의한 저항을 감소하는 한 쌍의 제1 및 제2 전극을 구비하는 보조전극을 더 포함하는 전도도 검출기.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 제1 전극은 상기 아노드 전극으로부터 일정거리만큼 이격되어 상기 유동채널 상에 배치되고 상기 제2 전극은 상기 캐소드 전극으로부터 일정거리만큼 이격되어 상기 유동채널 상에 배치되는 전도도 검출기.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 단일 검출이온은 양이온 및 음이온중의 어느 하나를포함하고 상기 용액은 상기 단일 검출이온이 용해된 초순수 수용액을 포함하는 전도도 검출기.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 양이온은 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 및 암모늄 이온 중의 어느 하나를 포함하고, 상기 음이온은 플루오라이드 이온(F⁻), 클로라이드 이온(Cl⁻), 브로마이드 이온(Br⁻), 나이트라이트 이온(NO₂⁻), 나이트레이트 이온(NO₃⁻), 포스페이트 이온(PO₄³⁻), 설페이트 이온(SO₄²⁻) 및 카르복실기(-COOH)를 포함한 유기산 이온 중의 어느 하나를 포함하는 전도도 검출기.

청구항 13

이동상인 용리액(eluents)을 제공하는 용리액 공급기;

분석대상 시료를 상기 용리액의 흐름에 공급하여 다수의 검출이온들이 용해된 다성분 혼합 용액(multi-components mixed solution)을 형성하는 시료 공급기;

상기 다성분 혼합용액으로부터 상기 검출이온들을 차례대로 분리하여 상기 검출이온이 단일하게 용해된 단일성분 용액(single component solution)을 생성하고 상기 단일성분 용액을 시간순서에 따라 차례대로 배출하는 분리칼럼(separation column); 및

채널직경을 갖는 튜브 형상을 갖고 상기 단일성분 용액이 유동하는 유동채널, 상기 유동채널의 표면에 상기 채널직경보다 작은 이격거리만큼 이격되어 배치되는 아노드 및 캐소드를 구비하는 전극부 및 상기 전극부와 연결되어 상기 단일성분 용액에 포함된 상기 검출이온의 비전도율(specific conductivity)을 증폭상수만큼 증폭하여 상기 검출이온의 전기 전도도에 대응하는 상기 아노드 및 상기 캐소드 사이의 전압을 측정하는 계측부를 구비하여 상기 검출이온의 농도를 검출하는 전도도 검출기를 포함하는 이온 크로마토그래피 장치.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 용리액 공급기는 상기 용리액을 저장하는 용리액 저장부 및 상기 용리액 저장부로부터 상기 용리액을 추출하여 상기 분리칼럼과 상기 검출기를 경유하도록 이동시키는 송액펌프를 구비하는 이온 크로마토그래피 장치.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 시료 공급기는 정량의 상기 분석대상 시료를 샘플 루프로 일정한 속도로 공급하는 정량 펌프(peristaltic pump) 및 포트의 변경에 의해 상기 샘플 루프를 상기 용리액이 유동하는 유로로 공급하는 멀티포트 밸브를 구비하는 자동 시료 주입기(auto injector)를 포함하는 이온 크로마토그래피 장치.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 분리칼럼은 고정상 수지로 구성된 이온교환 수지를 포함하여 상기 고정상 수지와 상기 검출이온의 이온결합 세기에 따라 상기 검출이온들을 차례대로 분리하는 이온 크로마토그래피 장치.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 유동채널은 상기 분리칼럼과 연결되어 상기 단일성분 용액이 유입되고 상기 아노드에 의

해 둘러싸이는 유입구, 상기 아노드 및 캐소드 사이에 배치되어 상기 검출이온의 이동에 따라 상기 전기 전도도가 검출되는 검출 셀 및 상기 검출 셀과 연결되고 상기 캐소드에 의해 둘러싸이는 유출구를 구비하는 이온 크로마토그래피 장치.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 유입구와 유출구 및 검출 셀은 동일한 직경을 구비하여 상기 유동채널은 상기 용액의 유동방향을 따라 균일한 채널직경을 갖는 이온 크로마토그래피 장치.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 유입구 및 유출구는 제1 채널직경을 갖고 상기 검출 셀은 상기 제1 채널직경보다 큰 제2 채널직경을 구비하여 상기 검출 셀은 상기 유입구 및 유출구보다 큰 용적을 갖는 이온 크로마토그래피 장치.

청구항 20

제13항에 있어서, 상기 분리칼럼과 상기 검출기 사이에 배치되어 상기 단일성분 용액에 포함되고 상기 검출이온과 반대극성을 갖는 이온을 제거하여 상기 검출이온에 대한 전기 전도도 신호로부터 노이즈를 제거하는 서프्रेस서(suppressor)를 더 포함하는 이온 크로마토그래피 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온의 농도를 검출하는 검출기 및 이를 구비하는 이온 크로마토그래피 장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 미량 이온 검출이 가능한 전도도 검출기 및 이를 구비하는 이온 크로마토그래피 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 초순수(Ultra Pure Water, UPW)는 반도체 제조공정에서 널리 이용되는 중요한 용매로써 여러 가지 단계에서 다양한 목적으로 이용되고 있다. 따라서, 초순수에 포함된 불순물 이온 성분은 초순수 품질의 주요 항목으로 설정되어 주기적인 모니터링의 대상으로 관리되고 있다. 최근에는 반도체 소자의 집적도는 높아지는 반면 사이즈는 작아지는 추세에 따라 초순수에 대한 이온 성분 분석은 공정관리의 중요한 이슈로 취급되고 있다.

[0003] 일반적으로, 상기 초순수에 대한 이온성분 분석은 이온 크로마토그래피 기법에 의해 이루어지고 있다. 이온성분이 용해된 초순수를 분리칼럼에서 이온 성분별로 분리한 후 검출기에서 이온농도에 따른 전기 전도도를 측정하여 각 이온성분에 대한 정성 및 정량분석을 수행한다.

[0004] 그러나, 현재의 이온 크로마토그래피 기법에 의하면 ppb 농도수준에서는 충분한 정확도를 갖지만, ppt 수준이나 그 이하의 농도에서는 이온성분이 정확하게 검출되지 않는 한계가 있다. 검출한계를 높이기 위해 시료의 양을 증가시키는 경우에는 분석시간이 증가하여 분석효율이 저하되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상술한 바와 같은 문제점을 개선하기 위해 제안된 것으로서, 본 발명의 목적은 낮은 셀 상수를 갖도록 형상을 변화시켜 검출이온의 전기 전도도 신호를 증폭함으로써 미량의 검출이온 농도를 검출할 수 있는 전기 전도도 검출기를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기한 바와 같은 전기 전도도 검출기를 구비하는 이온 크로마토그래피 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일실시예에 따른 전기 전도도 검출기는 채널직경을 갖는 튜브 형상을 갖고 검출이온이 용해된 용액이 유동하는 유동채널, 상기 유동채널의 표면에 상기 채널직경보다 작거나 같은 이격거리만큼 이격되어 배치되는 아노드 및 캐소드를 구비하는 전극부 및 상기 전극부와 연결되어 상기 용액에 포

함된 상기 검출이온의 비전도율(specific conductivity)을 증폭하여 상기 검출이온에 관한 전기 전도도를 측정하는 계측부를 포함한다.

[0008] 일실시예로서, 상기 유동채널은 상기 용액이 유입되고 상기 아노드에 의해 둘러싸이는 유입구, 상기 아노드 및 캐소드 사이에 배치되어 상기 검출이온의 흐름에 따라 상기 전기 전도도가 검출되는 검출 셀 및 상기 검출 셀과 연결되고 상기 캐소드에 의해 둘러싸이며 상기 용액이 유출되는 유출구를 포함한다.

[0009] 일실시예로서, 상기 이격거리는 상기 채널직경의 0.3배 내지 1.0배의 범위를 갖는다.

[0010] 일실시예로서, 상기 유입구와 유출구 및 검출 셀은 동일한 직경을 구비하여 상기 유동채널은 상기 용액의 유동 방향을 따라 균일한 채널직경을 갖는다.

[0011] 일실시예로서, 상기 전기 전도도는 하기하는 식(1)과 같이 이격거리의 축소비 및 채널직경의 증가비에 의해 결정되는 증폭상수만큼 증폭된다.

$$k = \frac{\left(\frac{D}{D_{ref}}\right)^2}{\frac{d}{d_{ref}}} = \frac{\gamma_D^2}{\gamma_d} \quad \text{----- (1)}$$

[0012] (단, D는 상기 유동채널의 채널직경, Dref는 유동채널의 기준 채널직경, d는 상기 이격거리, dref는 기준 이격거리, d는 이격거리의 축소비, D는 채널직경의 증가비 및 k는 증폭상수).

[0014] 일실시예로서, 상기 유입구 및 유출구는 제1 채널직경을 갖고 상기 검출 셀은 상기 제1 채널직경보다 큰 제2 채널직경을 구비하여 상기 검출 셀은 상기 유입구 및 유출구보다 큰 용적을 갖는다.

[0015] 일실시예로서, 상기 이격거리는 0.3mm 내지 0.8mm의 크기를 갖고, 상기 채널직경은 0.5mm 내지 0.8mm의 크기를 갖는다.

[0016] 일실시예로서, 상기 아노드와 상기 캐소드 사이의 상기 유동채널 표면에 배치되어 상기 이격거리에 대응하는 폭을 갖는 절연체를 더 포함한다.

[0017] 일실시예로서, 상기 절연체는 상기 유동채널을 둘러싸는 튜브 형상을 갖고 폴리에테르 에테르 케톤(polyether ether ketone, PEEK) 및 폴리테트라 플루오르 에틸렌(poly tetra fluoro ethylene, PTFE) 중의 어느 하나로 이루어고, 상기 전극부는 스테인레스 강(stainless steel) 및 백금(platinum, Pt) 중의 어느 하나로 이루어진다.

[0018] 일실시예로서, 상기 전극부는 상기 아노드 및 캐소드에서의 분극에 의한 저항을 감소하는 한 쌍의 제1 및 제2 전극을 구비하는 보조전극을 더 포함한다.

[0019] 일실시예로서, 상기 제1 전극은 상기 아노드 전극으로부터 일정거리만큼 이격되어 상기 유동채널 상에 배치되고 상기 제2 전극은 상기 캐소드 전극으로부터 일정거리만큼 이격되어 상기 유동채널 상에 배치된다.

[0020] 일실시예로서, 상기 검출이온은 양이온 및 음이온중의 어느 하나를포함하고 상기 용액은 상기 검출이온이 용해된 초순수 수용액을 포함한다.

[0021] 일실시예로서, 상기 양이온은 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 및 암모늄 이온 중의 어느 하나를 포함하고, 상기 음이온은 플루오라이드 이온(F-), 클로라이드 이온(Cl-), 브로마이드 이온(Br-), 나이트라이트 이온(NO2-), 나이트레이트 이온(NO3-), 포스페이트 이온(PO43-), 설페이트 이온(SO42-) 및 카르복실기(-COOH)를 포함한 유기산 이온 중의 어느 하나를 포함한다.

[0022] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 의한 이온 크로마토그래피 장치는 용리액(eluents)을 제공하는 용리액 공급기, 분석대상 시료를 상기 용리액의 흐름에 공급하여 다수의 검출이온들이 용해된 다성분 혼합 용액(multi-components mixed solution)을 형성하는 시료 공급기, 상기 다성분 혼합용액으로부터 상기 검출이온들을 차례대로 분리하여 상기 검출이온이 단일하게 용해된 단일성분 용액(single component solution)을 생성하고 상기 단일성분 용액을 시간순서에 따라 차례대로 배출하는 분리칼럼(separation column), 및 채널직경을 갖는 튜브 형상을 갖고 상기 단일성분 용액이 유동하는 유동채널, 상기 유동채널의 표면에 상기 채널직경보다 작은 이격거리만큼 이격되어 배치되는 아노드 및 캐소드를 구비하는 전극부 및 상기 전극부와 연결되어 상기 단일성분 용액에 포함된 상기 검출이온의 비전도율(specific conductivity)을 증폭상수만큼 증폭하여 상기 검출이

온에 관한 전기 전도도를 측정하는 계측부를 구비하여 상기 검출이온의 농도를 검출하는 전도도 검출기를 포함한다.

- [0023] 일실시예로서, 상기 용리액 공급기는 상기 용리액을 저장하는 용리액 저장부 및 상기 용리액 저장부로부터 상기 용리액을 추출하여 상기 분리칼럼과 상기 검출기를 경유하도록 이동시키는 송액펌프를 구비한다.
- [0024] 일실시예로서, 상기 시료 공급기는 정량의 상기 분석대상 시료를 샘플 루프로 일정한 속도로 공급하는 정량펌프(peristaltic pump) 및 포트의 변경에 의해 상기 샘플 루프를 상기 용리액이 유동하는 유로로 공급하는 멀티포트 밸브를 구비하는 자동 시료 주입기(auto injector)를 포함한다.
- [0025] 일실시예로서, 상기 분리칼럼은 고정상 수지로 구성된 이온교환 수지를 포함하여 상기 고정상 수지와 상기 검출이온의 이온결합 세기에 따라 상기 검출이온들을 차례대로 분리한다.
- [0026] 일실시예로서, 상기 분리칼럼은 상기 분리칼럼 내부를 유동하는 용액의 온도를 일정하게 유지하기 위한 온도 조절기를 더 구비한다.
- [0027] 일실시예로서, 상기 유동채널은 상기 분리칼럼과 연결되어 상기 단일성분 용액이 유입되고 상기 아노드에 의해 둘러싸이는 유입구, 상기 아노드 및 캐소드 사이에 배치되어 상기 검출이온의 이동에 따라 상기 전기 전도도가 검출되는 검출 셀 및 상기 검출 셀과 연결되고 상기 캐소드에 의해 둘러싸이는 유출구를 구비한다.
- [0028] 일실시예로서, 상기 유입구와 유출구 및 검출 셀은 동일한 직경을 구비하여 상기 유동채널은 상기 용액의 유동 방향을 따라 균일한 채널직경을 갖는다.
- [0029] 일실시예로서, 상기 유입구 및 유출구는 제1 채널직경을 갖고 상기 검출 셀은 상기 제1 채널직경보다 큰 제2 채널직경을 구비하여 상기 검출 셀은 상기 유입구 및 유출구보다 큰 용적을 갖는다.
- [0030] 일실시예로서, 상기 전극부는 상기 아노드로부터 일정거리만큼 이격되어 상기 유동채널 상에 배치되는 제1 전극 및 상기 캐소드로부터 일정거리만큼 이격되어 상기 유동채널 상에 배치되는 제2 전극을 포함하는 한 쌍의 보조 전극을 더 구비하여 상기 단일성분 용액의 분극에 의한 저항을 감소시킨다.
- [0031] 일실시예로서, 상기 계측부는 상기 아노드 및 캐소드 사이의 전위차를 측정하는 전압계(voltmeter)와 상기 보조 전극으로 일정한 전류(constant current)를 공급하는 전원(power source)을 구비한다.
- [0032] 일실시예로서, 상기 분리칼럼과 상기 검출기 사이에 배치되어 상기 단일성분 용액에 포함되고 상기 검출이온과 반대극성을 갖는 이온을 제거하여 상기 검출이온에 대한 전기 전도도 신호로부터 노이즈를 제거하는 서프레서(suppressor)를 더 포함한다.
- [0033] 일실시예로서, 상기 검출이온은 양이온을 포함하고 상기 서프레서는 상기 단일성분 용액에 포함된 음이온을 수산화 이온(OH⁻)으로 치환시켜 상기 양이온에 대한 전기 전도도 신호로부터 노이즈를 제거한다.
- [0034] 일실시예로서, 상기 검출이온은 음이온을 포함하고 상기 서프레서는 상기 단일성분 용액에 포함된 양이온을 수소 이온(H⁺)으로 치환시켜 상기 음이온에 대한 전기 전도도 신호로부터 노이즈를 제거한다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 의한 전도도 검출기 및 이온 크로마토그래피 장치에 의하면, 전극간 이격거리가 전극의 직경보다 작은 디스크 형상으로 검출기의 형상을 변형함으로써 전기 전도도의 측정 정밀도를 현저하게 높일 수 있다. 즉, 검출이온의 전기 전도도와 농도를 검출하는 전도도 검출기의 형상을 디스크 형상으로 변형하여 셀 상수(Kc)를 낮춤으로써 초미량으로 용해된 검출이온의 농도를 정확하고 용이하게 검출할 수 있다. 이에 따라, 이온 크로마토그래피 장치의 세부구성에 대한 변경없이 검출 셀의 간단한 형상변경만으로 이온 크로마토그래피 장치의 검출 정밀도를 현저하게 높일 수 있다. 특히, 검출기의 간단한 형상변경만으로 검출이온의 농도를 ppt 단위 이하까지 정확하게 검출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 극미량 이온의 농도를 검출하는 전도도 검출기를 나타내는 구성도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따라 도 1에 도시된 검출기의 변형례를 나타내는 구성도이다.
- 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 도 1에 도시된 검출기의 변형례를 나타내는 구성도이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 의한 전도도 검출기를 구비하는 이온 크로마토그래피 장치를 나타내는 개략적인 구성도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다.
- [0038] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.
- [0039] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0040] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0041] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0042] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 극미량 이온의 농도를 검출하는 전도도 검출기를 나타내는 구성도이다.
- [0043] 도 1을 참조하면, 본 발명이 일실시예에 의한 검출기(500)는 채널직경(D)을 갖는 튜브 형상을 갖고 검출이온(I)이 용해된 용액(S)이 유동하는 유동채널(100), 상기 유동채널(100)의 표면에 상기 채널직경(D)보다 작은 이격거리(d)만큼 이격되어 배치되는 아노드(210) 및 캐소드(220)를 구비하는 전극부(200) 및 상기 전극부(200)와 연결되어 상기 용액(S)에 포함된 상기 검출이온(I)의 비전도율(specific conductivity)을 증폭상수(k)만큼 증폭하여 상기 검출이온(I)에 관한 전기 전도도를 측정하는 측정부(400)를 포함한다. 상기 검출기(500)는 측정된 전기 전도도 신호를 분석하여 검출이온(I)의 농도를 검출한다.
- [0044] 일실시예로서, 상기 유동채널(100)은 검출이온(I)이 용해된 용액(S)이 유동하는 유동경로(flow path)를 제공하고 유동채널(100)에 구비된 검출 셀(120)을 통과하는 검출이온(I)의 양에 따라 측정되는 전기신호의 크기가 달라진다. 상기 전기신호를 분석하여 검출이온(I)의 전기 전도도 및 농도를 검출한다. 따라서, 상기 검출이온(I)이 용해된 용액(S)에 대하여 충분한 내식성을 갖고 충분한 도전성을 갖는다면 다양한 물질로 상기 유동채널(100)을 구성할 수 있다.
- [0045] 예를 들면, 상기 유동채널(100)은 상기 용액(S)이 유입되고 아노드(210)에 의해 둘러싸이는 유입구(110), 아노드(210) 및 캐소드(220) 사이에 배치되어 상기 검출이온(I)의 흐름에 따라 전기 전도도가 검출되는 검출 셀(120) 및 검출 셀(120)과 연결되고 상기 캐소드(220)에 의해 둘러싸이는 유출구(130)로 구성될 수 있다.
- [0046] 상기 용액(S)은 단일한 검출이온(I)이 용해된 초순수(ultra pure water, UPW)로 구성된 수용액을 포함한다. 예를 들면, 상기 검출이온(I)은 상기 초순수에 ppt(parts per trillion) 단위로 용해된 리튬이온(Li⁺), 나트륨 이온(Na⁺), 칼륨 이온(K⁺) 및 암모늄 이온(NH₄⁺)과 같은 양이온과 플루오라이드 이온(F⁻), 클로라이드 이온(Cl⁻), 브로마이드 이온(Br⁻), 나이트라이트 이온(NO₂⁻), 나이트레이트 이온(NO₃⁻), 포스페이트 이온(PO₄³⁻), 설페이트 이온(SO₄²⁻) 및 카르복실기(-COOH)를 포함한 유기산 이온과 같은 음이온을 포함한다.
- [0047] 본 실시예의 경우, 상기 유동채널(100)은 상기 초순수 수용액(S)이 유입구(110)와 유출구(130)를 통하여 검출 셀(120)을 정상상태 정상유동(steady state steady flow)으로 출입하도록 개방계(open system)를 형성한다.
- [0048] 예를 들면, 상기 유입구(110)는 다수의 검출이온을 구비하는 수용액을 각 검출이온으로 분리하여 순차적으로 배

출하는 분리칼럼과 연결된다. 이에 따라, 상기 분리칼럼에 의해 분리되어 단일한 검출이온이 용해된 수용액이 상기 유입구(110)를 통하여 검출 셀(120)로 공급되고 상기 유출구(130)를 통하여 폐액탱크 또는 다른 분석장치나 분리칼럼으로 공급될 수 있다. 특정한 검출이온이 용해된 수용액과 일정한 시간간격을 두고 다른 검출이온이 수용된 수용액이 상기 유입구(110)로 공급된다.

[0049] 이때, 상기 유입구(110)와 유출구(130) 및 검출 셀(120)은 동일한 직경을 구비하여 상기 유동채널(100)은 상기 용액(S)의 유동방향을 따라 균일한 채널직경(D)을 갖는다.

[0050] 상기 유동채널(100)의 표면에는 상기 아노드(210) 및 캐소드(220)를 구비하는 전극부(200)가 배치된다. 이때, 상기 아노드(210)와 캐소드(220)는 채널직경(D)보다 작은 이격거리(d)만큼 이격되도록 배치된다.

[0051] 예를 들면, 상기 전극부(200)는 튜브 형상을 갖는 상기 유동채널(100)의 외주면을 감싸는 링 형상으로 제공되어 유동채널(100)은 전극부(200)를 관통하도록 구성된다.

[0052] 따라서, 상기 유입구(110)의 외주면은 아노드(210)에 의해 둘러싸이고 유출구(130)의 외주면은 캐소드(220)에 의해 둘러싸이며, 상기 검출 셀(120)은 아노드(210)와 캐소드(220) 사이에 위치하게 된다. 이에 따라, 상기 검출 셀(120)은 상기 이격거리(d)에 대응하는 폭을 갖고 상기 이격거리(d)보다 큰 채널직경(D)을 갖는 디스크 형상으로 제공된다.

[0053] 바람직하게는, 상기 검출 셀(120)의 외주면은 절연체(300)로 둘러싸이도록 구성함으로써 서로 인접하는 아노드(210)와 캐소드(220)를 전기적으로 분리하고 검출 셀(120)을 외부로부터 보호한다.

[0054] 상기 전극부(200)는 스테인레스 강(stainless steel) 및 백금(platinum, Pt) 중의 어느 하나로 구성하고 상기 절연체(300)는 폴리에테르 에테르 케톤(polyether ether ketone, PEEK) 및 폴리테트라 플루오르 에틸렌(poly tetra fluoro ethylene, PTFE) 중의 어느 하나로 구성할 수 있다.

[0055] 따라서, 상기 아노드(210)와 캐소드(220)는 절연체(300)에 의해 분리되고 검출 셀(120)의 양 단에 배치되어 검출 셀(120)을 통과하는 검출이온(I)의 전기적 특성을 검출하는 전기회로를 구성한다. 본 실시예의 경우, 상기 아노드(210) 및 캐소드(220)와 연결된 계측부(400)에 의해 검출 셀(120) 양단의 전위차를 측정하고 이를 해석하여 상기 초순수 수용액에 포함된 검출이온의 전기 전도도 및 농도를 검출할 수 있다.

[0056] 계측부(400)는 아노드(210) 및 캐소드(220)와 전기적으로 연결되어 상기 아노드(210)와 캐소드(220)로 파워를 공급하는 전원(410) 및 아노드(210)와 캐소드(220) 양단의 전압 또는 전류의 세기를 검출하는 측정수단(420)을 포함한다.

[0057] 상기 계측부(400)는 전극부(200)와 유동채널(100)의 구조에 따라 다양한 구성을 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 계측부는 교류 휘스톤 브리지(wheat stone bridge)나 증폭회로를 구비하고 미세전압이나 전류를 측정할 수 있는 나노 단위 전압계(nano voltmeter) 및/또는 나노 단위 전류계(nano amperemeter)를 상기 측정수단(420)으로서 구비할 수 있다. 검출된 전기 전도도를 25℃에서의 전기 전도도 값으로 환산하기 위한 온도 보상 회로도 배치될 수 있다.

[0058] 전원이 공급되면 상기 계측부(400)에 의해 검출이온(I)의 전기 전도도가 검출된다. 이때, 검출이온(I)의 전기 전도도는 아래의 식(1)에 근거하여 산출된다.

$$C = \frac{L}{Kc} \quad \text{--- (1)}$$

[0060] (C는 검출이온의 전기 전도도, L은 검출이온의 비전도율(specific conductivity), Kc는 검출기의 셀 상수).

[0061] 본 실시예의 경우, 상기 전극부(200)를 관통하여 검출 셀(120)로 초전도 수용액(S)이 유동하므로, 상기 아노드(210), 검출 셀(120) 및 캐소드(220)는 상기 계측부(400)와 연결된 전기회로의 단일한 전극으로 기능한다. 따라서, 상기 검출이온(I)은 상기 유동채널(100)의 단면적에 대응하는 전극을 관통하여 상기 아노드와 캐소드 사이의 이격거리(d)만큼 이동하게 된다.

[0062] 따라서, 상기 셀 상수(Kc)는 아래의 식(2)와 같이 표현된다.

$$Kc = \frac{l}{A} = \frac{4d}{\pi D^2} \quad \text{--- (2)}$$

[0063]

[0064] (A는 용액이 관통하는 전극의 단면적, l은 전극 사이의 간격)

[0065] 식(1)과 (2)에 의해 검출이온(I)의 전기 전도도는 아래의 식(3)과 같이 결정된다.

$$C = L \frac{\pi D^2}{4d} = \frac{\pi L}{4} \frac{D^2}{d} \quad \text{--- (3)}$$

[0066]

[0067] 즉, 전기 전도도(C)는 유동채널(100)의 채널직경(D)과 아노드(210)와 캐소드(220) 사이의 이격거리(d)에 따라 결정되는 검출기(500) 형상계수(form factor)에 따라 결정된다. 이에 따라, 상기 검출기(500)의 채널직경(D)과 이격거리(d)를 수정하여 검출기(500)의 형상을 변형함으로써 전기 전도도 신호의 크기를 증폭할 수 있다.

[0068] 종래 검출기의 전기 전도도(C_{ref})에 대한 변형 후 검출기의 전기 전도도(C)의 비율은 식(4)와 같이 주어진다.

$$\frac{C}{C_{ref}} = \frac{d_{ref}}{D_{ref}^2} \frac{D^2}{d} = \frac{d_{ref}}{d} \left(\frac{D}{D_{ref}} \right)^2 \quad \text{----- (4)}$$

[0069]

[0070] 식(4)의 k값이 1보다 큰 경우, 본 발명의 일실시예에 의한 변형 검출기의 전도도(C)는 종래 검출기의 기준 전도도(C_{ref})와 비교하여 증폭된다. 기준 전도도(C_{ref})는 기준 채널직경(D_{ref})을 갖는 기준 유동채널의 표면에 기준 이격거리(d_{ref})만큼 이격되도록 전극을 배치한 종래 검출기로부터 검출한 전기 전도도이다. 이에 따라, 식 (4)의 k값은 상기 검출기(500)의 형상변형으로 인한 전기 전도도 신호의 증폭크기를 결정하는 증폭상수(k)로 기능하게 된다.

[0071] 식 (5)에 표시된 바와 같이 전기 전도도의 증폭 상수(k)는 이격거리 축소비(d)에 반비례하고 채널직경 증가비(D)의 제곱에 비례한다.

$$k = \frac{\left(\frac{D}{D_{ref}} \right)^2}{\frac{d}{d_{ref}}} = \frac{\gamma_D^2}{\gamma_d} \quad \text{----- (5)}$$

[0072]

[0073] 따라서, 전극간 이격거리(d)를 줄이고 유동채널(100)의 채널직경(D)을 증가시킴으로써 증폭상수(k)를 높일 수 있다. 특히, 상기 증폭상수(k)는 채널직경 증가비(D)의 제곱에 비례하는 반면 이격거리 축소비(d)에는 반비례하므로 채널직경의 증가율과 이격거리(d)의 축소율을 적절하게 조합함으로써 극미량의 검출이온(I)에 대한 전기 전도도를 검출할 수 있을 정도로 증폭할 수 있다. 이에 따라, 초순수 용액(S)에 용해된 검출이온(I)의 농도가 ppt 이하인 경우에도 안정적으로 농도를 검출할 수 있다.

[0074]

본 실시예의 경우, 상기 유동채널(100)의 채널직경(D)은 변경하지 않고 동일하게 유지하면서 전극간 이격거리(d)를 축소함으로써 상기 증폭상수(k)를 조절한다. 채널직경(D)의 변경은 유동채널(100)의 교체해야 하지만, 전극간 이격거리(d)는 유동채널(100)의 표면에 배치되는 아노드(210) 및 캐소드(220)의 위치를 변경하는 것만으로 축소할 수 있다. 예를 들면, 상기 이격거리(d)를 종래 검출기의 기준 이격거리(d_{ref})와 비교하여 20% 축소하는 경우, 약 1.25배 증폭된 전기 전도도(C) 신호를 검출할 수 있다.

[0075]

그러나, 상기 이격거리(d)에 대한 축소와 함께 상기 채널직경(D)을 변경하는 경우 더욱 정밀하게 증폭상수(k)를 조절할 수 있음은 자명하다.

[0076]

특히, 본 실시예에 의한 검출기(500)는 이격거리(d)를 채널직경(D)보다 작거나 같게 구성하여 디스크 형상을 갖도록 구성한다. 종래의 검출기는 전극간 이격거리를 채널직경보다 크게 구성하여 실린더 형상을 갖도록 구성하지만, 본 실시예에서는 전극간 이격거리(d)를 축소하여 채널직경(D)보다 작거나 최대한 동일하게 구성함으로써

전기 전도도 신호를 충분하게 증폭할 수 있다.

- [0077] 상기 전극간 이격거리(d)는 상기 채널직경(D)의 0.3배 내지 1.0배의 범위를 갖도록 설정할 수 있으며, 바람직하게는 약 0.4배 내지 0.6배의 범위를 갖도록 설정한다. 본 실시예의 경우, 상기 채널직경(D)은 약 0.5mm 내지 약 0.8mm의 범위를 갖도록 설정되고 상기 이격거리(d)는 약 0.3mm 내지 약 0.8mm의 범위를 갖도록 설정할 수 있다. 상기 유동채널(100)이 0.5mm의 채널직경(D)을 갖는 경우 상기 전극간 이격거리(d)는 약 0.3mm 내지 0.5mm를 갖도록 설정하여 상기 검출기(500)를 디스크 형상으로 구성한다. 또한, 유동채널(100)이 0.8mm의 채널직경(D)을 갖는 경우 상기 전극간 이격거리(d)는 약 0.3mm 내지 0.8mm를 갖도록 설정하여 상기 검출기(500)를 디스크 형상으로 구성할 수 있다.
- [0078] 본 실시예의 경우, 상기 채널직경(D)은 0.5mm 내지 0.8mm의 범위를 갖고 상기 이격거리(d)는 0.3mm 내지 0.8mm의 범위를 갖는 것으로 개시하고 있지만, 이는 예시적인 것이며 상기 채널직경(D)과 이격거리(d)는 검출기(500)의 형상변형으로 인한 목표 증폭상수를 식(5)에 의해 충족하고 상기 검출기(500) 및 상기 검출기(500)를 구비하는 분석 장치의 설치조건이나 구동조건을 만족하는 한 다양하게 변형될 수 있음은 자명하다.
- [0079] 이에 따라, 상기 검출이온(I)이 용액(S) 속에 극미량으로 용해된 경우에도 검출이온을 농축하거나 상기 용액(S)의 유량을 증가시키지 않고 상기 전기 전도도 신호를 충분히 증폭함으로써 농도를 용이하게 검출할 수 있다. 특히, 종래의 검출기와 비교하여 계측부의 구성이나 검출이온을 구비하는 용액에 대한 변경(modification)없이 상기 검출 셀의 형상만을 변경함으로써 ppt 단위 또는 그 이하까지 이온을 검출할 수 있다.
- [0080] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따라 도 1에 도시된 검출기의 변형례를 나타내는 구성도이다. 도 2에 도시된 제1 변형 검출기(501)는 유동채널에 보조전극이 배치된 것을 제외하고는 도 1에 도시된 검출기(500)와 실질적으로 동일한 구성을 갖는다. 따라서, 도 2에서 도 1과 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고 더 이상의 상세한 설명은 생략한다.
- [0081] 도 2를 참조하면, 상기 전극부(200)는 상기 아노드(210) 및 캐소드(220)에서의 분극(polarization)에 의한 저항을 감소하는 한 쌍의 제1 및 제2 전극(230,240)을 구비하는 보조전극(290)을 더 포함한다.
- [0082] 예를 들면, 상기 제1 전극(230)은 상기 아노드 전극(210)으로부터 일정거리만큼 이격되어 상기 유동채널(100) 상에 배치되고 상기 제2 전극(240)은 상기 캐소드 전극(220)으로부터 일정거리만큼 이격되어 상기 유동채널(100) 상에 배치된다. 제1 전극(230)과 아노드(210) 사이 및 제2 전극(240)과 캐소드(220) 사이에는 추가 절연체(310)가 배치되어 각 전극들을 서로 분리한다.
- [0083] 상기 보조전극(290)도 아노드 및 캐소드와 마찬가지로 상기 유동채널(100)의 외주면을 감싸는 링 형상을 갖도록 제공되어 유동채널(100)은 보조전극(290)을 관통하도록 구성된다.
- [0084] 바람직하게는, 상기 제1 및 제2 전극(230,240), 아노드 및 캐소드(210,220)와 상기 절연체(300) 및 추가 절연체(310)는 동일한 상면을 갖도록 구비되어 상기 유동채널(100)을 둘러싸는 일체형 전극 링 세트에 제공될 수 있다.
- [0085] 전원이 공급되면 전극부(200)와 용액(S)의 경계면에서 분극(polarization) 및 산화-환원 작용에 의해 전극의 표면에 기포에 의한 경계층이 형성될 수 있다. 상기 경계층은 전극부(200)와 유동채널(100) 사이의 전류흐름을 방해하는 저항으로 기능하여 계측부(400)의 계측효율을 저하시킨다.
- [0086] 상기 제1 변형 검출기(501)에 의하면, 전극부(200)와 용액(S) 사이의 경계층 형성을 방지할 수 있도록 전원은 제1 및 제2 전극(230,240)으로 공급되고 아노드(210)와 캐소드(220) 사이의 전위차를 검출하여 검출이온(I)의 전도도를 측정한다. 이에 따라, 전위차를 검출하는 아노드(210)와 캐소드(220)의 표면에서는 분극이나 산화-환원작용에 의한 경계층이 형성되지 않으므로 전기 전도도를 정확하게 측정할 수 있다. 이에 따라, 극미량의 이온 성분이라도 용이하게 농도를 검출할 수 있다.
- [0087] 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 도 1에 도시된 검출기의 변형례를 나타내는 구성도이다. 도 3에 도시된 제2 변형 검출기(502)는 유입부(110) 및 유출부(130)와 검출 셀(120)의 직경이 상이한 점을 제외하고는 도 1에 도시된 검출기(500)와 실질적으로 동일한 구성을 갖는다. 따라서, 도 3에서 도 1과 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고 더 이상의 상세한 설명은 생략한다.
- [0088] 도 3을 참조하면, 상기 유입구(110) 및 유출구(130)는 제1 채널직경(D1)을 갖고 상기 검출 셀(120)은 상기 제1 채널직경(D1)보다 큰 제2 채널직경(D2)을 구비하여 상기 검출 셀(120)은 상기 유입구(110) 및 유출구(130)보다

큰 용적을 갖는다.

- [0089] 이에 따라, 상기 검출 셀(120)의 유동 속도를 저하시킴으로써 검출 셀(120)의 내부에 잔류하는 검출이온(I)의 수를 증가시킬 수 있다. 상기 계측부(400)를 포함하는 전기회로는 아노드(210)-검출 셀(120) 및 캐소드(220)로 이루어지는 전극 세트를 포함하고, 유입구(110)로 공급된 용액(S)은 검출 셀(120)의 용적이 증가함에 따라 유속이 감소하므로 검출이온(I)이 상기 용액(S)에 균일하게 용해된 경우 상기 검출기(500)와 비교하여 검출 셀(120)에 부유하는 검출이온(I)의 수를 증가시킬 수 있다.
- [0090] 이에 따라, 상기 전기회로를 구성하는 전극세트에 잔류하는 검출이온(I)의 수를 증가시킴으로써 계측부(400)를 통한 전도도 검출한계를 높일 수 있다. 검출 셀(120)에 잔류하는 검출 이온(I)의 수는 검출 셀(120)의 용적 증가로 인한 유속의 감소비율에 따라 결정되고 유속의 감소비율은 상기 제1 및 제2 채널직경(D1, D2)의 비율에 따라 결정되므로, 상기 제1 및 제2 채널직경(D1, D2)의 비율을 조절함으로써 검출 셀(120)에 잔류하는 검출이온(I)의 수를 조절하고 제2 변형 검출기(502)의 검출한계를 높일 수 있다.
- [0091] 본 실시예의 경우, 상기 제1 채널직경(D1)은 제2 채널직경(D2)의 약 50% 내지 70%의 범위를 갖도록 설정한다.
- [0092] 본 실시예에서는 초순수에 용해된 이온입자를 검출하는 것을 예시적으로 개시하고 있지만 용매와 용해된 이온입자 사이의 전기적 성질에 따라 초순수뿐만 아니라 다양한 용매를 이용할 수 있음은 자명하다.
- [0093] 상술한 바와 같은 전해도 검출기에 의하면, 전극간 이격거리가 전극의 직경보다 작은 디스크 형상으로 검출기의 형상을 변형함으로써 검출기를 포함하는 분석장비의 추가적인 변경없이 검출한계를 현저하게 높일 수 있다. 특히, 초미량 이온이 용해된 경우에도 검출기의 간단한 형상변경만으로 검출이온의 전도도를 정확하게 측정함으로써 검출이온의 농도를 ppt 단위 이하까지 정확하게 검출할 수 있다.
- [0094] 도 4는 본 발명의 일실시예에 의한 전도도 검출기를 구비하는 이온 크로마토그래피 장치를 나타내는 개략적인 구성도이다.
- [0095] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일실시예에 의한 이온 크로마토그래피 장치(2000)는 이동상인 용리액(eluents, E)을 제공하는 용리액 공급기(1100), 분석대상 시료를 상기 용리액(E)의 흐름에 공급하여 다수의 검출이온들이 용해된 다성분 혼합 용액(multi-components mixed solution)을 형성하는 시료 공급기(1200), 상기 다성분 혼합용액으로부터 상기 검출이온들을 차례대로 분리하여 상기 검출이온이 단일하게 포함된 단일성분 용액(single component solution)을 생성하고 상기 단일성분 용액을 시간순서에 따라 차례대로 배출하는 분리칼럼(separation column, 1300) 및 상기 검출이온의 농도를 검출하는 검출기(1400)를 포함한다.
- [0096] 예를 들면, 상기 용리액 공급기(1100)는 상기 용리액(E)을 저장하는 용리액 저장부(1110) 및 상기 용리액 저장부로부터 상기 용리액(E)을 추출하여 상기 분리칼럼(1300)과 상기 검출기(1400)를 경유하도록 이동시키는 송액 펌프(1120) 및 상기 용리액(E) 중의 용존산소, 질소 및 기포 등을 제거하여 상기 분리칼럼(1300) 내에서 상기 용리액(E)에 대한 댄핑(damping)을 줄이는 탈기수단(degasing member, 1130)을 구비한다.
- [0097] 상기 용리액(E)은 분리하고자 하는 검출이온들을 용해하여 다성분 혼합용액을 형성하는 이동상(moving phase) 용매로 기능한다. 따라서, 충분히 낮은 점성을 갖고 공급되는 용질과 잘 섞일 수 있으며 후술하는 분리칼럼(1300)에 배치된 고정상(fixed phase) 물질에 대하여 화학적으로 충분히 안정성을 갖는 물질이면 다양한 물질이 상기 용리액으로 이용될 수 있다.
- [0098] 본 실시예의 경우 상기 용리액(E)으로서 약 18MΩ 이상의 저항을 갖는 초순수(ultra pure water, UPW)를 이용한다. 특히, 상기 용리액(E)으로 공급되는 분석대상 시료와의 혼화도(miscibility)를 높이기 위해 다양한 첨가제가 제공될 수 있으며 상기 분석대상 시료의 이온성 물질을 분리할 때 이온강도를 조절하기 위한 완충용액(buffer solution)을 더 구비할 수 있다.
- [0099] 상기 송액펌프(1120)는 상기 용리액(E)을 용리액 저장부(1110)로부터 송출하고 송출된 용리액(E)이 상기 시료 공급기(1200), 분리칼럼(1300) 및 검출기(1400)를 경유하여 유동할 수 있도록 압력을 제공한다. 이에 따라, 상기 송액 펌프(1120)는 상기 용리액이 일정한 유속으로 이온 크로마토그래피 장치(2000)의 내부를 유동할 수 있도록 일정한 압력을 제공한다.
- [0100] 상기 탈기수단(1130)은 진공 챔버(1131)의 내부에 배치되고 상기 송액펌프(1120)와 연결된 멤베레인 튜브(membrane tube, 1132)를 구비하여 상기 용리액(E)이 멤베레인 튜브(1132)를 지나는 동안 가스는 진공 챔버(1131)의 내부로 배출되고 용리액(E)만 배출시킨다. 이에 따라, 상기 용리액(E)의 내부에 포함된 기체상태의 불

순물을 제거하여 분리칼럼(1300)에서의 댐핑(damping) 현상을 최소화할 수 있다.

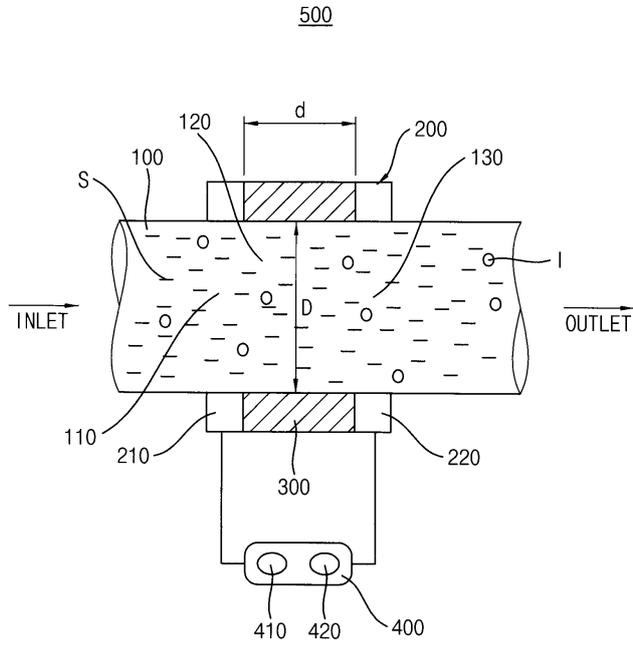
- [0101] 본 실시예에서 상기 탈기수단(1130)은 송액펌프(1120)와 시료 공급기(1200) 사이에 배치되는 것을 개시하고 있지만, 상기 이온 크로마토그래피 장치의 구성적 필요에 따라 용리액 저장부(1110)와 상기 송액 펌프(1120) 사이에 배치될 수도 있다.
- [0102] 상기 시료 공급기(1200)는 정량의 분석대상 시료를 샘플 루프(1210)로 일정한 속도로 공급하는 정량펌프(peristaltic pump, 1220) 및 포트(port, 1231)의 변경에 의해 상기 샘플 루프(1210)를 상기 용리액이 유동하는 유로(P)로 공급하는 멀티포트 밸브(1230)를 구비하는 자동 시료 주입기(auto injector)를 포함한다.
- [0103] 예를 들면, 반도체 제조공정에 사용되는 용매인 분석대상 시료를 시료 저장부(미도시)로 공급하고 시료공급 알고리즘을 구동하면 정량펌프(1220)는 일정한 유량으로 분석대상 시료를 샘플링하여 샘플 루프(1210)로 공급하게 된다. 상기 샘플 루프(1210)는 멀티포트 밸브(1230)의 포트(1231)로 상기 정량 시료 샘플을 공급한다. 상기 포트(1231)로 정량 시료 샘플이 공급되면 상기 멀티포트 밸브(1230)는 작동단위만큼 이동하거나 회전하여 상기 포트(1231)를 용리액(E)이 유동하는 유로(P)로 개방한다. 이에 따라, 정량 시료 샘플과 용리액(E)을 혼합하여 상기 분석시료에 포함된 다수의 검출이온들이 용리액에 용해된 다성분 혼합용액을 형성한다. 상기 다성분 혼합용액은 유로(P)를 따라 유동하여 상기 검출이온별로 분리되는 분리칼럼(1300)으로 공급된다.
- [0104] 이때, 포트(1231)는 다양한 샘플링 용량에 대응하도록 다수개 배치될 수 있다. 이에 따라, 샘플링 용량을 달리 하면서 서로 다른 농도의 다성분 혼합용액을 용이하게 공급할 수 있다. 본 실시예에서는 10개의 포트를 구비하는 10-포트 밸브를 이용한다.
- [0105] 상기 분리칼럼(1300)은 분석대상과 용리액(E)이 혼합된 다성분 혼합용액을 수용하여 고정상 물질과 검출이온들 사이의 이온결합의 세기에 따라 검출이온들을 차례대로 분리한다.
- [0106] 예를 들면, 상기 분리칼럼(1300)은 튜브 형상을 갖는 하우징의 내부에 고정상 수지로 구성된 이온교환 수지(1310) 및 상기 하우징의 내부에서 상기 다성분 혼합용액의 온도를 일정하게 유지하기 위한 온도 조절기(1320)를 구비한다.
- [0107] 상기 이온교환 수지(1310)는 상기 하우징의 내부에 고정되어 분리칼럼(1300)을 관통하여 유동하는 이동상인 용리액에 대해 물리적 및 화학적으로 안정된 상태를 유지한다. 이에 따라, 상기 이온교환 수지는 하우징을 관통하여 이동하는 이동상에 대응하여 하우징의 내부에 고정되는 고정상을 구성하게 된다.
- [0108] 상기 다성분 혼합용액에 포함된 검출이온들은 이온교환 수지의 이온과 각각 서로 다른 결합세기를 갖는다. 용리액에 의해 이온교환 수지와 화학적으로 평형을 유지한 상태에서 상기 다성분 혼합용액이 분리칼럼(1300)으로 유입되면 평형상태가 깨지면서 검출이온과 이온교환 수지가 결합하게 된다.
- [0109] 이때, 상기 용리액은 송액펌프(1120)에 의해 연속적으로 분리칼럼(1300)으로 유입되고 각 검출이온과 이온교환 수지와 결합력의 세기는 서로 다르기 때문에 이온 결합력의 세기에 따라 분리칼럼(1300)에 머무르는 시간(retention time)이 서로 다르게 된다. 이에 따라, 상기 다성분 혼합용액에 포함된 다수의 검출이온들은 각 검출이온들로 분리되어 각각 서로 순차적으로 분리칼럼(1300)으로부터 배출된다.
- [0110] 따라서, 다수의 검출이온이 용해된 상기 다성분 혼합용액은 분리칼럼(1300)에 의해 각각의 검출이온으로부터 분리되어 단일한 성분만 용리액에 용해된 단일성분 용액으로 생성되어 시간순서에 따라 차례대로 상기 분리칼럼(1300)으로부터 배출된다.
- [0111] 바람직하게는, 상기 이온교환 수지(1310)를 유동하는 다성분 혼합용액 및 단일성분 용액의 온도를 일정하게 유지하기 위한 온도 조절기(1320)가 제공될 수 있다.
- [0112] 상기 전도도 검출기(1400)는 상기 단일성분 용액의 전도도를 검출하여 단일성분 용액에 용해된 상기 검출이온의 농도를 검출한다. 상기 전도도 검출기(1400)는 도 1 내지 도 3을 참조하여 설명한 검출기(50 내지 502)와 실질적으로 동일한 구성을 갖는다. 따라서, 이하에서는, 도1 내지 도 3과 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용한다.
- [0113] 일실시예로서, 상기 전도도 검출기(1400)는 채널직경을 갖는 튜브 형상을 갖고 상기 단일성분 용액(S)이 유동하는 유동채널(100), 상기 유동채널(100)의 표면에 상기 채널직경(D)보다 작은 이격거리(d)만큼 이격되어 배치되는 아노드(210) 및 캐소드(220)를 구비하는 전극부(200) 및 상기 전극부(200)와 연결되어 상기 단일성분 용액(S)에 포함된 상기 검출이온(I)에 관한 전기 전도도를 측정하는 계측부(400)를 구비한다.

- [0114] 상기 유동채널(100)은 상기 분리칼럼(1300)과 연결되어 상기 단일성분 용액(S)이 유입되고 상기 아노드(210)에 의해 둘러싸이는 유입구(110), 상기 아노드(210) 및 캐소드(220) 사이에 배치되어 상기 검출이온(I)의 이동에 따라 상기 전기 전도도가 검출되는 검출 셀(120) 및 상기 검출 셀(120)과 연결되고 상기 캐소드(220)에 의해 둘러싸이는 유출구(130)를 구비한다.
- [0115] 상기 유입구(110)와 유출구(130) 및 검출 셀(120)은 동일한 직경을 구비하여 상기 유동채널(100)은 상기 용액의 유동방향을 따라 균일한 채널직경(D)을 갖는다. 따라서, 상기 전도도 검출기(1400)는 검출 셀(120)의 직경(D)보다 작은 전극간 이격거리(d)를 구비하여 디스크 형상으로 제공된다. 이에 따라, 검출기(1400)를 작은 셀 상수(Kc)를 갖도록 형상을 변형함으로써 전도도 검출신호를 증폭상수 만큼 증폭할 수 있다. 따라서, 상기 검출이온(I)이 극미량으로 용해된 상기 단일성분 용액에 대해서도 충분히 정확하게 검출이온의 전기 전도도 및 농도를 검출할 수 있다.
- [0116] 특히, 상기 유입구 및 유출구(110,130)는 제1 채널직경(D1)을 갖고 상기 검출 셀(120)은 상기 제1 채널직경(D1)보다 큰 제2 채널직경(D2)을 구비하여 상기 검출 셀(120)은 유입구(110) 및 유출구(130)보다 큰 용적을 갖도록 변형할 수 있다. 이에 따라, 검출 셀(120)의 내부에서 유동하는 검출이온(I)의 수를 증가시킴으로써 검출이온에 대한 전기 전도도 및 농도 검출 정확도를 높일 수 있다.
- [0117] 상기 전극부(200)는 상기 아노드(210)로부터 일정거리만큼 이격되어 상기 유동채널(100) 상에 배치되는 제1 전극(230) 및 상기 캐소드(220)로부터 일정거리만큼 이격되어 상기 유동채널(100) 상에 배치되는 제2 전극(240)을 포함하는 한 쌍의 보조전극(290)을 더 배치하여 상기 단일성분 용액(S)의 분극에 의한 저항을 방지할 수 있다. 이에 따라, 상기 검출이온(I)의 전기 전도도 및 농도를 더욱 정확하게 검출할 수 있다.
- [0118] 예를 들면, 상기 전원(410)은 상기 보조전극(290)으로 공급하여 유동채널(100)의 내부에서 발생하는 용리액의 분극으로 인한 기포는 제1 및 제2 전극(230,240)에서 발생하도록 구성한다. 이에 따라, 아노드(210) 및 캐소드(220)에 대한 분극의 영향을 최소화하고 측정수단(420)인 전압계를 이용하여 아노드(210) 및 캐소드(220) 사이의 전위차를 측정하여 검출이온의 전도도 및 농도를 정확하게 검출할 수 있다.
- [0119] 상기 전도도 검출기(1400)에 의해 측정된 검출이온들에 관한 개별적인 전기 전도도나 농도는 디스플레이 장치를 구비하는 제어기(1600)에 의해 분석되어 시각적으로 표시된다.
- [0120] 본 실시예의 경우, 상기 검출이온(I)은 양이온 및 음이온을 포함하고 상기 용리액은 초순수를 이용한다. 이에 따라, 상기 다성분 혼합용액 및 상기 단일성분 용액은 초순수에 상기 검출이온이 용해된 수용액으로 제공된다. 예를 들면, 상기 양이온은 리튬이온(Li⁺), 나트륨 이온(Na⁺), 칼륨 이온(K⁺) 및 암모늄 이온(NH₄⁺)을 포함하고 상기 음이온은 플루라이드 이온(F⁻), 클로라이드 이온(Cl⁻), 브로마이드 이온(Br⁻), 나이트라이트 이온(NO₂⁻), 나이트레이트 이온(NO₃⁻), 포스페이트 이온(PO₄³⁻), 설페이트 이온(SO₄²⁻) 및 카르복실기(-COOH)를 포함한 유기산 이온을 포함한다.
- [0121] 바람직하게는, 상기 분리칼럼(1300)과 상기 검출기(1400) 사이에 배치되어 상기 단일성분 용액에 포함되고 상기 검출이온과 반대극성을 갖는 이온을 제거하여 상기 검출이온에 대한 전기 전도도 신호로부터 노이즈를 제거하는 서프레서(suppressor, 1500)를 더 포함할 수 있다.
- [0122] 본 실시예의 경우, 상기 서프레서(1400)는 상기 단일성분 용액에 포함된 음이온을 수산화 이온(OH⁻)으로 치환시켜 상기 양이온에 대한 전기 전도도 신호로부터 노이즈를 제거할 수 있다. 마찬가지로, 상기 단일성분 용액에 포함된 양이온을 수소이온(H⁺)으로 치환시켜 상기 음이온에 대한 전기 전도도 신호로부터 노이즈를 제거할 수 있다.
- [0123] 본 발명에 의한 전도도 검출기 및 이를 구비하는 이온 크로마토그래피 장치에 의하면, 전극간 이격거리가 전극의 직경보다 작은 디스크 형상으로 검출기의 형상을 변형함으로써 전기 전도도의 측정 정밀도를 현저하게 높일 수 있다. 즉, 검출이온의 전기 전도도와 농도를 검출하는 전도도 검출기의 형상을 디스크 형상으로 변형하여 셀 상수(Kc)를 낮춤으로써 초미량으로 용해된 검출이온의 농도를 정확하고 용이하게 검출할 수 있다. 이에 따라, 이온 크로마토그래피 장치의 세부구성에 대한 변경없이 검출 셀의 간단한 형상변경만으로 이온 크로마토그래피 장치의 검출 정밀도를 현저하게 높일 수 있다. 특히, 검출기의 간단한 형상변경만으로 검출이온의 농도를 ppt 단위 이하까지 정확하게 검출할 수 있다.
- [0124] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정

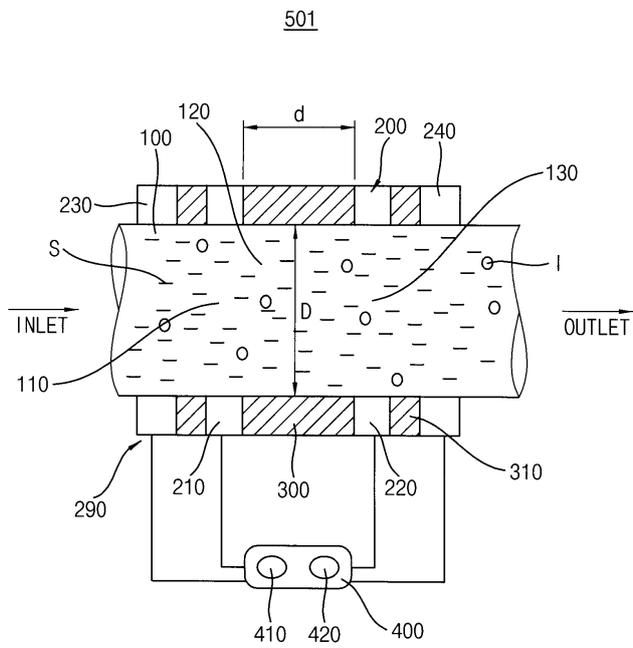
및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

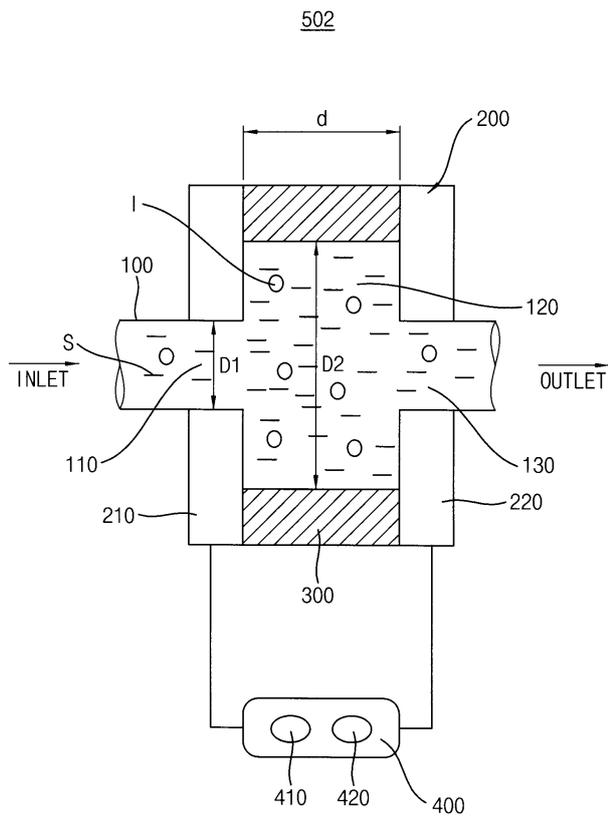
도면1



도면2



도면3



도면4

