(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120019271 A
(43)申请公布日 2025.05.16

(21)申请号 202380072361.4
(22)申请日 2023.10.25
(30)优先权数据
2022-177764 2022.11.07 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.04.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/038452 2023.10.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/101150 JA 2024.05.16
(71)申请人 株式会社日立高新技术
地址 日本
(72)发明人 岸冈淳史 小野哲义
(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
专利代理师 钟晶 陈彦
(51)Int.Cl.
G01N 27/333(2006.01)
G01N 27/416(2006.01)

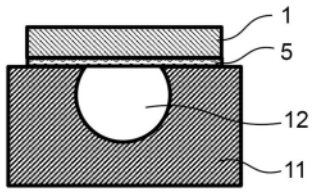
权利要求书1页 说明书15页 附图9页

(54)发明名称

离子选择性电极和电解质浓度测定装置

(57)摘要

本公开涉及以具有高密度固定电荷的离子交换膜为基础的离子选择性电极,为了以更简便的方法提高离子选择性和提高经时稳定性,提出了一种离子选择性电极,其用于测定试样液中包含的对象离子,该离子选择性电极具备:收纳内部液的电极壳体、一部分与内部液接触的内部电极、以及将试样液与内部液隔离的离子感应膜,离子感应膜在第一面的至少一部分与试样液接触,在与第一面不同的第二面的至少一部分与内部液接触,离子感应膜的第一面由抑制离子感应膜与试样液之间的离子交换反应的非活性层被覆(参照图2)。



CN 120019271 A

1.一种离子选择性电极,其为用于测定试样液所包含的对象离子的离子选择性电极,具备:

收纳内部液的电极壳体、

一部分与所述内部液接触的内部电极、以及

将所述试样液与所述内部液隔离的离子感应膜,

所述离子感应膜在第一面的至少一部分与所述试样液接触,在与所述第一面不同的第二面的至少一部分与所述内部液接触,

所述离子感应膜的所述第一面由抑制所述离子感应膜与所述试样液之间的离子交换反应的非活性层被覆。

2.根据权利要求1所述的离子选择性电极,其中,所述离子感应膜的电荷密度为0.1mmol/g以上。

3.根据权利要求1所述的离子选择性电极,其中,所述离子感应膜包含离子交换树脂。

4.根据权利要求3所述的离子选择性电极,其中,所述离子感应膜至少在所述第一面的与试样接触的部分具有提高离子选择性的处理层,在所述第一面侧的所述处理层上形成有所述非活性层。

5.根据权利要求1所述的离子选择性电极,其中,所述非活性层由不进行离子响应的材料构成。

6.根据权利要求1所述的离子选择性电极,其中,所述非活性层的电荷密度为0.001mmol/g以下。

7.根据权利要求1所述的离子选择性电极,其中,所述非活性层由绝缘性材料构成。

8.根据权利要求1所述的离子选择性电极,其中,所述非活性层包含高分子材料。

9.根据权利要求8所述的离子选择性电极,其中,所述高分子材料是包含碳及氢的聚合物。

10.根据权利要求8所述的离子选择性电极,其中,所述高分子材料包含氯、氧中的至少任一种元素。

11.根据权利要求1所述的离子选择性电极,其中,所述非活性层具有厚度为0.10μm以上且10μm以下的部分。

12.根据权利要求1所述的离子选择性电极,其中,所述对象离子为阴离子。

13.根据权利要求12所述的离子选择性电极,其中,所述对象离子为氯离子。

14.根据权利要求1所述的离子选择性电极,其中,所述对象离子为阳离子。

15.一种电解质浓度测定装置,其具备权利要求1所述的离子选择性电极以及浓度运算部,

所述浓度运算部基于使用所述离子选择性电极所测定出的电位信息来计算所述对象离子的浓度。

离子选择性电极和电解质浓度测定装置

技术领域

[0001] 本公开涉及离子选择性电极以及具备该离子选择性电极的电解质浓度测定装置。

背景技术

[0002] 使用了离子选择性电极(ISE)的电位差测定(电位滴定)法能够迅速简便地定量液体中的特定离子浓度,因此在水质分析、医疗领域等广泛的领域中使用。特别是在医疗领域中,生物体的代谢反应与离子浓度存在密切的关系,通过对血清、尿等生物体试样中所含的特定离子进行定量,从而用于高血压症状、肾病、神经障碍等的诊断。在临床检查中需要连续地分析多个检体,因此日常使用搭载有离子选择性电极的高生产率的自动分析装置、电解质浓度测定装置。

[0003] 作为电解质浓度测定装置的测定项目,主要有钠离子、钾离子等阳离子和氯离子等阴离子。关于阳离子,已经发现了冠醚、缬氨霉素等选择性地捕捉特定阳离子的化合物(离子载体)。钠、钾等的阳离子选择性电极的离子感应膜通常使用包含这些离子载体的膜,具有高离子选择性。

[0004] 另一方面,关于阴离子,没有适合于要求高生产率的快速响应性和长期稳定性的自动分析装置的离子选择性电极的离子载体,使用的是各种构成的感应膜。其中之一是开发了以具有高电荷密度的离子交换膜为基础的Cl离子感应膜。例如,专利文献1公开了一种氯离子感应膜,其以阴离子交换膜为基础,在其表面被覆有间苯二胺与甲醛的缩合物。另外,专利文献2公开了阴离子交换膜的与试样液接触的面由具有阴离子响应性的环氧胺树脂被覆的阴离子选择性电极。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第3812049号公报

[0008] 专利文献2:日本专利第6783704号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 在试样中,除了测定对象离子以外,有时还含有大量其他种类的离子,该其他种类的离子成为对测定对象离子的浓度进行测定时的妨碍因素。例如,在作为临床检查中的分析对象之一的血清(试样)中,作为阴离子,除了氯离子(Cl^-)以外,还含有大量碳酸氢根离子(HCO_3^-),该碳酸氢根离子成为测定氯离子浓度时的妨碍。因此,降低对碳酸氢根离子的选择性对于氯离子选择性电极而言是重要的。

[0011] 另一方面,如上所述,关于阴离子选择性电极,与阳离子选择性电极相比,在技术上难以提高选择性。这是因为,在阴离子的情况下,与阳离子不同,未发现适合于离子选择性电极的离子载体。

[0012] 另外,在将阳离子作为测定对象的情况下,通常使用包含上述离子载体的离子感

应膜,但也可以将不包含离子载体的离子感应膜用于离子选择性电极。

[0013] 鉴于这样的状况,关于以具有高密度的固定电荷的离子交换膜为基础的离子选择性电极,本公开提供以更简便的方法提高离子选择性和提高经时稳定性的技术。

[0014] 用于解决课题的方法

[0015] 为了解决上述课题,本公开提出一种离子选择性电极,其为用于测定试样液中包含的对象离子的离子选择性电极,具备:收纳内部液的电极壳体、一部分与内部液接触的内部电极、以及将试样液与内部液隔离的离子感应膜;离子感应膜在第一面的至少一部分与试样液接触,在与第一面不同的第二面的至少一部分与内部液接触;离子感应膜的第一面由抑制离子感应膜与试样液之间的离子交换反应的非活性层被覆。

[0016] 与本公开关联的进一步的特征根据本说明书的记述、附图而变得清楚。另外,本公开的方式通过要素和多种要素的组合以及以后的详细记述和所附的权利要求的方式来达成并实现。

[0017] 本说明书的记述只不过是典型的例示,在任何意义上都不限定本公开的权利要求或应用例。

[0018] 发明效果

[0019] 根据本公开的技术,关于以具有高密度的固定电荷的离子交换膜为基础的离子选择性电极,能够以更简便的方法提高离子选择性和提高经时稳定性。

附图说明

[0020] 图1A是流动型离子选择性电极10的主视图。

[0021] 图1B是表示图1A的A-A'截面处的流动型离子选择性电极10的构成例的图。

[0022] 图1C是表示与A-A'截面垂直的B-B'截面处的流动型离子选择性电极10的构成例的图。

[0023] 图2是将图1C的虚线矩形17-1部分放大的示意图,是表示本实施方式的离子感应膜17的特征性的层结构的图。

[0024] 图3是表示具备本公开的离子选择性电极的电解质浓度测定装置(流动型)100的构成例的图。

[0025] 图4是用于说明电解质浓度测定装置100启动时的动作的流程图。

[0026] 图5是用于说明电解质浓度测定装置100的连续分析时的动作的流程图。

[0027] 图6是将图1C的虚线矩形17-1的部分放大的示意图,是表示本实施方式的特征性的离子感应膜17的层结构的图。

[0028] 图7是将图1C的虚线矩形17-1放大的图,是表示比较例1的离子感应膜的层结构的图。

[0029] 图8是将图1C的虚线矩形17-1的部分放大的图,是表示比较例2的离子感应膜的层结构的图。

[0030] 图9是表示第三实施方式的棒型离子选择性电极20的截面构成例的图。

[0031] 图10是表示对于使用PVC作为非活性层5的材料的第一实施方式所示结构的离子选择性电极10和比较例1的电极,对含有各种浓度和种类的离子的水溶液的响应行为的比较结果的图。

[0032] 图11A是示意性地表示比较例1的离子感应膜和试样液的内部的离子组成的图。

[0033] 图11B是示意性地表示具备非活性层5的离子选择性电极10的情况下的离子感应膜17和试样液的内部的离子组成的图。

[0034] 图12是表示在图10中,根据各试样液各自第二次导入后的较稳定时刻的电位值,计算斜率和对氯离子(Cl^-)的各妨碍离子选择系数的结果的图。

[0035] 图13是表示对于比较例1的结构的离子选择性电极(参照图7)和第一实施方式的结构的离子选择性电极(参照图2),对氯离子(Cl^-)的碳酸氢根离子(HCO_3^-)选择系数的测定结果的图。

[0036] 图14是表示对于比较例2的结构的离子选择性电极(参照图8)和第二实施方式的结构的离子选择性电极(参照图6),对氯离子(Cl^-)的碳酸氢根离子(HCO_3^-)选择系数的测定结果的图。

具体实施方式

[0037] 本实施方式涉及一种测定液体中的离子浓度的离子选择性电极以及具备该离子选择性电极的电解质浓度测定装置。构成各实施方式的离子选择性电极的离子感应膜具备高电荷密度的离子交换膜和在离子交换膜的与包含测定对象的离子的试样接触的一侧的面形成的非活性层(由不进行离子响应的材料构成的层)。通过采用这样的结构,能够抑制离子交换现象,接近离子感应膜本来的离子选择特性。

[0038] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。在附图中,有时功能上相同的要素以相同的编号显示。需要说明的是,附图示出了遵循本公开的原理的具体实施方式和安装例,但这些是为了理解本公开,决不用于限定性地解释本公开。

[0039] 在本实施方式中,为了本领域技术人员实施本公开而充分详细地进行了说明,但也可以是其他的安装、方式,需要理解能够在不脱离本公开的技术思想的范围和精神的情况下进行构成、结构的变更、多样要素的置换。因此,以后的记述不限定于此而进行解释。

[0040] (1)第一实施方式

[0041] 第一实施方式公开了流动型离子选择性电极10。在此,以氯离子选择性电极为例对实施方式进行说明,但本公开的技术也能够应用于用于测定其他种类的离子(例如,Br^-、I^-、CN^-、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Ag^+、S^{2-}、F^-、K^+、Ca^{2+}、NO_3^-、NH_4^+、Na^+等)的浓度的离子选择性电极。

[0042] <流动型离子选择性电极的构成>

[0043] 图1A至图1C是表示第一实施方式的流动型离子选择性电极10的整体构成例的图。图1A是流动型离子选择性电极10的主视图。图1B是表示图1A的A-A'截面处的流动型离子选择性电极10的构成例的图。图1C是表示与A-A'截面垂直的B-B'截面处的流动型离子选择性电极10的构成例的图。

[0044] 流动型离子选择性电极10具有电极壳体11、内部电极13、贯通电极壳体11的流路12、垫片15、收纳内部凝胶16的内部凝胶收纳部、离子感应膜17以及盖18。

[0045] 测定对象的试样液在流路12中流通(流动)。离子感应膜17以能够与该试样液接触的方式设置。内部凝胶(或内部液)16包含电解质,以填满电极壳体11内的内部凝胶收纳部的方式被收纳。另外,内部电极13以与内部凝胶16接触的方式设置。而且,为了将内部凝胶16封闭于电极壳体,盖18粘接于电极壳体11的开口部。另外,垫片15以能够与后述的电解质

浓度测定装置(电解质浓度分析装置)或其他电极的流路连结的方式设置于电极壳体11的流路12的出入口附近。具有以上构成的离子选择性电极10搭载于电解质浓度测定装置。在测定时,通过将内部电极13与装置侧的布线连接,能够测定根据试样液中包含的测定对象离子浓度而产生的电位,能够分析测定对象离子的浓度。

[0046] <离子感应膜17的构成例>

[0047] 图2是将图1C的虚线矩形17-1部分放大的示意图,表示本实施方式的离子感应膜17的特征性的层结构。

[0048] (电极制造步骤)

[0049] (i)首先,离子感应膜17以具有高密度的固定化的阳离子的阴离子交换膜1(为了测定阴离子,设为阴离子交换膜,在测定阳离子的情况下成为阳离子交换膜)为基础。该阴离子交换膜1具有氯离子(Cl^-)作为抗衡离子。

[0050] (ii)对于离子感应膜17的与试样液接触的一侧的表面,涂布将后述的聚合物溶解于作为低沸点溶剂的四氢呋喃(THF)而成的溶液。然后,使该THF蒸发,从而在离子感应膜17的表面形成聚合物的薄层。将该层称为非活性层5。这里说明的非活性层5的形成方法仅是一例,也可以使用其他方法。

[0051] (iii)之后,以堵塞设置于电极壳体11的开口部的方式将阴离子交换膜1粘接于电极壳体11。

[0052] (iv)接着,向电极壳体11的内部凝胶收纳部填充内部凝胶16。

[0053] (v)在内部凝胶16的填充完成后,将盖18熔接于电极壳体11,并且将内部电极13以与内部凝胶16接触的方式固定。需要说明的是,为了抑制内部凝胶16的水分蒸发,也可以用树脂等被覆与流路12相反侧的离子感应膜17的表面。

[0054] (阴离子交换膜1的构成例)

[0055] 作为构成离子感应膜17的阴离子交换膜1,可以使用PVC(聚氯乙烯)制的丝织物成为增强材料的膜,其为具有季铵离子作为阴离子交换基的经高度交联的聚苯乙烯系的膜。

[0056] 但是,不限于该膜,例如离子交换基也可以是伯氨基、仲氨基、叔氨基,母材也可以不是苯乙烯系而是聚烯烃等其他烃系树脂、氟系树脂等。另外,增强材料可以是其他聚合物纤维、玻璃纤维等其他材料,也可以是不具有增强材料的膜。

[0057] 进而,阴离子交换膜1中所含的抗衡离子优选为与测定对象离子同种的离子,但也可以为其他阴离子。另外,即使不是一般的离子交换膜中使用的材料,只要是高密度地具有固定电荷的膜,就能够发挥本公开的技术效果。在此,高密度是指电荷密度为0.1~10mmol/g的程度。

[0058] 需要说明的是,作为与本公开的离子感应膜17不同种类的离子感应膜,有被称为液膜型的膜。其通常含有使作为固定电荷的亲油性盐溶解于软质PVC等的膜中而提高离子选择性的离子载体等。在这样的液膜型的离子感应膜中,电荷密度为0.001~0.1mmol/g的程度。

[0059] (非活性层5的构成例)

[0060] 非活性层5具有抑制离子交换膜1与试样液之间的离子交换反应的作用。非活性层5的特征在于,电荷密度例如为0.0001mmol/g以下,不进行离子响应(由不进行离子响应的材料构成)。即,作为非活性层5的材料,是一般的聚合物等绝缘性材料,为了不在试样液中

溶出,优选为非水溶性。另外,为了保持与离子交换膜的密合性,优选与膜的母材、支承材料相同系统的材料、溶解度参数值接近的材料。进而,在利用本实施方式那样的方法形成非活性层5的情况下(如上所述,涂布将聚合物溶解于四氢呋喃(THF)而成的溶液而形成非活性层5的情况下),优选容易溶解于低沸点溶剂的材料。

[0061] 作为非活性层5的材料,例如可以使用聚氯乙烯(PVC)、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(Ethylene/vinyl acetate copolymer)、聚乙烯醇缩甲醛(Poly(vinyl formal))与聚合物和增塑剂己二酸二辛酯(DOA)的混合材料,即PVC+DOA、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物+DOA、聚甲基丙烯酸乙酯+DOA、聚乙酸乙烯酯+DOA。关于具体的电极性能在后面叙述。这些均为发挥本公开的技术效果的材料,但不限于这些高分子材料、增塑剂的种类。只要是不进行离子响应、抑制离子交换膜1与试样液之间的离子交换反应的非活性材料,则可以使用任何材料。

[0062] 这样,非活性层5的材料可以是包含碳和氢作为元素类型的聚合物。进而,为了提高与离子交换膜1的密合性,可以含有氯和氧等元素。但是,不限于此,只要是满足上述条件(具有抑制离子交换反应的作用,电荷密度为0.0001mmol/g以下,不进行离子响应)的材料即可。另外,不仅可以使用高分子材料,也可以使用低分子材料、无机材料等,还可以是将多种材料混合而成的复合材料。此外,非活性层5也可以由多个层构成。

[0063] 如上所述,非活性层5由绝缘性材料构成,但为了形成未讲离子的透过完全绝缘的状态,需要适度地形成得较薄。具体而言,若离子的交换被完全阻断,则无法进行离子响应,因此需要层厚10μm以下的部分。另一方面,为了得到离子交换反应的抑制效果,需要0.10μm以上的层厚。

[0064] 本实施方式的结构的离子选择性电极10在离子交换膜1的表面具有非活性层5,因此能够抑制离子交换膜1与试样液之间的离子交换反应,能够使实用时的电极特性接近于离子感应膜17本来的离子选择特性。另外,在用专利文献2中公开的环氧胺树脂被覆离子交换膜1的表面的结构的情况下,由于环氧胺树脂自身进行离子响应,因此环氧胺树脂自身的响应特性成为电极特性。在环氧胺树脂的响应特性经时劣化的情况下,电极特性也劣化。因此,为了实现经时稳定的离子选择性电极,对环氧胺树脂本身也要求经时稳定的响应特性。另一方面,在本实施方式的结构的情况下,非活性层5本来不具有离子响应性,因此特性不易劣化。另外,非活性层5仅具有抑制离子交换膜1与试样液之间的离子交换反应的功能即可。因此,只要满足上述一定的条件(具有抑制离子交换反应的作用,电荷密度为0.0001mmol/g以下,不进行离子响应),作为非活性层5的材料,可以从广泛的材料中选择。进而,也可以选择测定检体中所含的成分难以附着于膜表面的材料。

[0065] 需要说明的是,在本实施方式中,对氯离子选择性电极进行了说明,但本技术也能够应用于其他阴离子选择性电极、阳离子选择性电极。当然,需要使用与测定对象离子相应的离子交换膜1。例如,在阳离子选择性电极中,需要使用具有与阴离子选择性电极相反的固定电荷(例如磺酸、羧酸基等:用-离子将离子交换膜中的离子固定化,将+离子(作为一例,为测定对象的离子)作为抗衡离子)的离子交换膜。

[0066] <电解质浓度测定装置的构成例>

[0067] 图3是表示具备本公开的离子选择性电极的电解质浓度测定装置(流动型)100的构成例的图。该电解质浓度测定装置100例如是分析Na、K、Cl离子这3种离子浓度的装置。电解质浓度测定装置100具备测定部170、电位测定部171、浓度计算部172、输出部174、装置控

制部175以及输入部176。

[0068] 测定部170具备作为离子选择性电极的氯(Cl)离子电极101、钾(K)离子电极102和钠(Na)离子电极103这三种电极以及参比电极104。测定部170的稀释槽110是用于暂时积存从检体喷嘴(未图示)分注的检体与从稀释液供给喷嘴108分注的稀释液混合而稀释后的检体、或者从内部标准液供给喷嘴109分注的内部标准液的杯。吸管喷嘴107在通过装置控制部175的控制而下降到稀释槽110内时,将稀释槽110内的稀释后的检体或内部标准液导入离子选择性电极101～103的流路。另外,使用吸管注射泵133,从参比电极液瓶161向参比电极104的流路导入参比电极液。在此期间,真空抽吸喷嘴106通过装置控制部175的控制而下降,抽吸残留于稀释槽110的稀释后的检体或内部标准液,并向废液罐111排出。

[0069] <机构部分的详细动作>

[0070] 对向离子选择性电极101～103的流路内导入液体时的机构部分的详细动作进行说明。在向离子选择性电极101～103的流路中导入稀释槽110内的液体时,装置控制部175关闭电磁阀121和电磁阀125,打开夹管阀105和电磁阀122,使吸管喷嘴107下降到稀释槽中,启动吸管注射泵133。

[0071] 接着,在向参比电极104的流路中导入参比电极液时,装置控制部175打开电磁阀121,关闭夹管阀105,启动吸管注射泵133。由此,从参比电极液瓶161向参比电极104的流路导入参比电极液。另外,为了排出积存于吸管注射泵133的液体,装置控制部175关闭电磁阀122,打开电磁阀125,按压吸管注射泵133。

[0072] 导入到参比电极104的流路中的参比电极液与导入到各离子选择性电极101～103的液体在液体接合部120接触。由此,各离子选择性电极101～103与参比电极104成为通过液体而电连接的状态。此时,参比电极104与各离子选择性电极101～103之间的电动势(电位)根据导入到离子选择性电极101～103的流路的液体中的测定对象离子浓度等而变化。

[0073] 该电位信息由电位测定部171取得。浓度计算部172从电位测定部171接收在适于浓度计算的稳定时刻测定的电位,进行测定对象离子的浓度计算。输出部174显示从装置控制部175接收到的装置动作状况、浓度计算部172中的计算结果。操作者能够从输入部176输入检体信息、各种参数、装置动作命令等。稍后将描述计算方法的细节。

[0074] <装置启动动作>

[0075] 图4是用于说明电解质浓度测定装置100启动时的动作的流程图。

[0076] (i)启动时的动作概要

[0077] 操作者例如通过接通电源开关来启动电解质浓度测定装置100(S201)。接着,操作者将离子选择性电极101～103设置(安装)于装置100内(S202),进而将试剂瓶设置于装置100(S203)。响应于操作者的指示,装置控制部175进行试剂装填(将各注射泵、流路内用新的试剂置换并填充)(S204)。另外,响应于操作者的指示,装置控制部175进行内部标准液的连续测定,确认电极的电位稳定(S205)。进而,为了求出离子选择性电极101～103的校准曲线,装置控制部175测定2种已知浓度的标准液,计算斜率(S206)。接着,装置控制部175计算内部标准液浓度(S207)。

[0078] (ii)S206和S207的细节

[0079] 在此,对S206和S207的具体操作进行说明。装置控制部175在利用分注喷嘴(未图示)将已知低浓度标准液分注到稀释槽110后,使用稀释液用注射泵132将稀释液瓶151内的

稀释液分注到稀释槽,以设定的比例D稀释已知低浓度标准液。接着,装置控制部175从吸管喷嘴107抽吸稀释槽中的稀释后的已知低浓度标准液,导入到离子选择性电极101～103的流路。之后,装置控制部175从参比电极液瓶161内向参比电极104的流路导入参比电极液。此时,在液体接合部120,参比电极液与稀释后的已知低浓度标准液接触。

[0080] 装置控制部175使用电位测定部171,测定将稀释后的标准液导入电极流路后至液体静止中的离子选择性电极101～103与参比电极104之间的各电动势。在此期间,装置控制部175控制真空抽吸喷嘴106而将稀释槽110的残留液体吸上来后,向稀释槽110分注内部标准液瓶141内的内部标准液。进而,装置控制部175从吸管喷嘴107抽吸稀释槽110内的内部标准液,用内部标准液填满离子选择性电极101～103的流路,从参比电极液瓶161内向参比电极104的流路导入参比电极液。之后,装置控制部175控制电位测定部171,测定将内部标准液导入电极流路后至液体静止中的各电极的电动势。另外,在此期间,装置控制部175在利用真空抽吸喷嘴106将稀释槽110的残留液体吸上来之后,利用分注喷嘴(未图示)向稀释槽110分注已知高浓度标准液。之后,装置控制部175使用稀释液用注射泵132将稀释液瓶151内的稀释液分注到稀释槽110,以设定的比例D稀释已知高浓度标准液。

[0081] 装置控制部175从吸管喷嘴107抽吸稀释槽110中的稀释后的已知高浓度标准液,并导入到离子选择性电极101～103的流路。之后,装置控制部175从参比电极液瓶161内向参比电极104的流路导入参比电极液。在液体接合部120,参比电极液与稀释后的已知高浓度标准液接触。然后,装置控制部175控制电位测定部171,测定从将稀释后的标准液导入电极流路之后到液体静止中的离子选择性电极101～103与参比电极104之间的各电动势。在此期间,装置控制部175在利用真空抽吸管嘴将稀释槽的残留液体吸上来之后,向稀释槽分注内部标准液瓶141内的内部标准液。

[0082] 装置控制部175从吸管喷嘴107抽吸稀释槽110内的内部标准液,用内部标准液填满离子选择性电极101～103的流路,从参比电极液瓶161内向参比电极104的流路导入参比电极液。然后,装置控制部175控制电位测定部171,测定将内部标准液导入电极流路后到液体静止中的各电极的电动势。另外,装置控制部175利用真空抽吸喷嘴将稀释槽110中的残留液体吸上来。

[0083] 如上所述,通过电位测定部171得到低浓度标准液、高浓度标准液以及内部标准液这三种液体的电动势。装置控制部175控制浓度计算部172,根据从电位测定部171接收到的电动势(EMF),使用下述的计算式,计算相当于校准曲线的斜率灵敏度SL。

[0084] (ii-1)斜率灵敏度

[0085] $SL=(EMFH-EMFL)/(\text{Log } CH-\text{Log } CL)$ ・・・・・(1)

[0086] SL:斜率灵敏度

[0087] EMFH:已知高浓度标准液的测定电动势

[0088] EMFL:已知低浓度标准液的测定电动势

[0089] CH:高浓度标准液的已知浓度值

[0090] CL:低浓度标准液的已知浓度值

[0091] 将以上操作称为校准。需要说明的是,斜率灵敏度SL相当于下述能斯特式(2)的$2.303\times(RT/zF)$。虽然能够根据温度和测定对象离子价数通过计算来求出,但为了进一步提高分析精度,在该电解质浓度测定装置100中通过上述校准来求出电极固有的斜率灵敏

度SL。

[0092] $E=E0+2.303\times(RT/zF)\times\log(f\times C)$ ・・・・・(2)

[0093] 其中,E0:由测定系统确定的固定电位,z:测定对象离子的价数,F:法拉第常数,R:气体常数,T:绝对温度,f:活化系数,C:离子浓度。

[0094] (ii-2)内部标准液浓度

[0095] 接着,根据斜率灵敏度和内部标准液的电动势计算内部标准液浓度。

[0096] $CIS=CL\times10^{a}$ ・・・・・(3)

[0097] $a=(EMFIS-EMFL)/SL$ ・・・・・(4)

[0098] 在此,CIS:内部标准液浓度,EMFIS:内部标准液的电动势。

[0099] 以上,叙述了具体的校准方法,但与该步骤无关,只要能够将离子浓度不同的两种以上液体分别导入流路并测定电动势,则也可以是不同的步骤。另外,也可以测定与血清试样、尿试样相似的组成的标准试样,进而进行校准结果的修正。

[0100] <连续分析动作>

[0101] 电解质浓度测定装置100在校准后将血清、尿等作为检体进行分析。图5是用于说明电解质浓度测定装置100的连续分析时的动作的流程图。

[0102] (i)连续分析动作概要

[0103] 装置控制部175在开始测定动作(S301)时,向稀释槽110分注内部标准液瓶141内的内部标准液。接着,装置控制部175从吸管喷嘴107抽吸稀释槽110内的内部标准液,用内部标准液填满离子选择性电极101～103的流路,从参比电极液瓶161内向参比电极104的流路导入参比电极液(S302)。然后,装置控制部175控制电位测定部171,测定各电极的电动势(S303)。在此期间,装置控制部175在利用真空抽吸喷嘴106将残留于稀释槽110的液体吸上来之后,利用分注喷嘴(未图示)向稀释槽110分注检体。之后,装置控制部175使用稀释液用注射泵132将稀释液瓶151内的稀释液分注到稀释槽,以设定的比例D稀释检体。进而,装置控制部175从吸管喷嘴107抽吸稀释槽110中的稀释后的检体(试样),填满离子选择性电极101～103的流路,从参比电极液瓶161内向参比电极104的流路导入参比电极液(S304)。然后,装置控制部175控制电位测定部171,测定各电极的电动势(S305)。另外,装置控制部175利用真空抽吸喷嘴将残留于稀释槽110的液体吸上来。

[0104] 接着,装置控制部175从电位测定部171接收电位值(电动势)(S306),控制浓度计算部172,根据上述斜率灵敏度和内部标准液浓度,使用下述的计算式计算检体的浓度(S308)。

[0105] (ii)检体的浓度

[0106] $C_S=CIS\times10^{b}$ ・・・・・(5)

[0107] $b=(EMFIS-EMFS)/SL$ ・・・・・(6)

[0108] 在此,CS:检体浓度,EMFS:检体的测定电动势。

[0109] 需要说明的是,即使装置构成、比较电极的结构、测定顺序、浓度计算方法等与本实施方式不同,也可以使用本技术。

[0110] (2)第二实施方式

[0111] 第二实施方式与第一实施方式同样地,涉及图1A至图1C所示的流动型氯离子选择性电极。

[0112] <离子感应膜17的构成例>

[0113] 图6是将图1C的虚线矩形17-1的部分放大的示意图,示出了本实施方式的特征性的离子感应膜17的层结构。如图6所示,第二实施方式的离子感应膜17具备:阴离子交换膜1、设置在阴离子交换膜1的上下两侧的MPDA缩合层2和设置在MPDA缩合层2的与试样液接触的面上的非活性层5。

[0114] (电极制造步骤)

[0115] (i)离子感应膜17以具有高密度固定化的阳离子的阴离子交换膜1为基础。首先,将阴离子交换膜1浸渍在将间苯二胺溶解于溶剂而得的溶液中。

[0116] (ii)接着,将阴离子交换膜1浸渍于甲醛与无机酸的混合液中,从而在离子交换膜上形成间苯二胺(MPDA)与甲醛的缩合物。将该缩合层称为MPDA缩合层2。

[0117] (iii)在形成有MPDA缩合层2的离子交换膜1的与试样液接触的一侧的表面,涂布将PVC溶解于作为低沸点溶剂的四氢呋喃(THF)而成的溶液,使THF蒸发,从而形成聚合物的薄层(非活性层)。

[0118] (iv)之后,以堵塞设置于电极壳体11的开口部的方式将阴离子交换膜1粘接于电极壳体11。

[0119] (v)之后,在电极壳体11内部填充内部凝胶16,将盖18熔接于电极壳体11,并且将内部电极13以与内部凝胶16接触的方式固定。需要说明的是,为了抑制内部凝胶16的水分蒸发,也可以用树脂等被覆与流路相反侧的离子感应膜17的表面。

[0120] (阴离子交换膜1的构成例)

[0121] 与第一实施方式同样地,作为构成第二实施方式的离子感应膜17的阴离子交换膜1,也可以使用PVC(聚氯乙烯)制的丝织物成为增强材料的膜,其是具有季铵离子作为阴离子交换基的经高度交联的聚苯乙烯系的膜。

[0122] 但是,不限于该膜,例如离子交换基也可以是伯氨基、仲氨基、叔氨基,母材也可以不是苯乙烯系而是聚烯烃等其他烃系树脂、氟系树脂等。另外,增强材料也可以是其他聚合物纤维、玻璃纤维等其他材料,也可以是不具有增强材料的膜。

[0123] 进而,阴离子交换膜1中所含的抗衡离子优选为与测定对象离子同种的离子,但也可以为其他阴离子。另外,即使不是一般的离子交换膜中使用的材料,只要是高密度地具有固定电荷的膜,就能够发挥本公开的技术效果。在此,高密度是指电荷密度为0.1~10mmol/g的程度。

[0124] <非活性层5的构成例>

[0125] 非活性层5虽然其构成材料自身是绝缘性的,但由于适度地形成得较薄,因此能够形成未将离子的透过完全绝缘的状态。为了得到离子交换反应的抑制效果,需要0.10μm以上的层厚。另外,在离子的交换被完全阻断时,不进行离子响应,因此需要层厚10μm以下的部分。

[0126] 这样,第二实施方式的离子感应膜17的结构成为在第一实施方式的离子感应膜17上添加了MPDA缩合层2的结构。MPDA缩合层2承担提高离子感应膜17自身的离子选择性的作用。在第二实施方式中,通过在MPDA缩合层2上形成非活性层5,也能够抑制离子交换反应,并且能够使实际使用时的电极特性接近于膜本来的离子选择性。需要说明的是,关于具体的电极性能,在后面叙述。

[0127] 关于所使用的离子交换膜1的材料、非活性层5的材料,可以与上述第一实施方式同样地从各种材料中选择。

[0128] 这样,即使对具有高密度固定电荷的离子交换膜1进行了提高离子选择性的处理(形成MPDA缩合层2),只要是形成非活性层5的构成,也能够期待本公开的技术效果。另外,本技术也能够应用于其他阴离子选择性电极、阳离子选择性电极。

[0129] <电解质浓度测定装置的构成例>

[0130] 第二实施方式的离子选择性电极10与第一实施方式的离子选择性电极10同样,能够在上述电解质浓度测定装置100(参照图3)中使用。

[0131] (3)第三实施方式

[0132] 第三实施方式涉及棒型离子选择性电极。图9是表示第三实施方式的棒型离子选择性电极20的截面构成例的图。

[0133] <棒型离子选择性电极的构成例>

[0134] 棒型离子选择性电极20具备设置有开口部(图9下部的开口部)的电极壳体22。棒型离子选择性电极20具备以堵塞该开口部的方式设置的离子感应膜17。离子感应膜17的与试样液接触的表面由非活性层26被覆。进而,以填满电极壳体22内的方式具有包含电解质的内部凝胶(内部液)23。以与该内部液23接触的方式设置有内部电极24,为了将内部液23封闭在电极壳体22内而安装有盖25。需要说明的是,通过将该离子选择性电极20搭载于电解质浓度测定装置100(参照图3),将内部电极24与装置100侧的布线连接,能够测定根据试样液中包含的测定对象离子浓度而产生的电位,能够分析测定对象离子的浓度。

[0135] <电极的制造步骤>

[0136] 以下,对本实施方式的棒型离子选择性电极20的制造方法进行说明。

[0137] (i)首先,用非活性层26被覆具有固定电荷的离子交换膜21。此时,可以涂布整个表面,也可以仅涂布与试样接触的面。

[0138] (ii)以堵塞设置于电极壳体22的开口部的方式使电极壳体22与由非活性层26被覆的离子交换膜21粘接。

[0139] (iii)之后,在电极壳体22内部填充内部凝胶(内部液)23,安装盖25并且将内部电极24配置为与内部凝胶23接触。

[0140] 需要说明的是,可以对离子交换膜21预先进行如第二实施方式中记载的提高离子选择性的处理(例如,形成MPDA缩合层2)等。本实施方式的离子感应膜17的层结构与第一和第二实施方式同样,因此作为离子感应膜17的斜率灵敏度、离子选择性、电阻、使用寿命、电位稳定性等也具有同等的特性。

[0141] 这样的棒型离子选择性电极20通常与参比电极一起浸渍于装有试样液的容器中,容器中的试样液用搅拌器搅拌,在其过程中测量电位。该实施方式的结构与以往的离子交换膜基础的离子选择性电极相比,离子交换膜与试样液的离子交换反应得到抑制,因此在实用上能够表现出接近于离子感应膜本来的离子选择性,另外,能够进行不易依赖于试样液的流速的测定。此外,材料组成、功能、效果等与第一及第二实施方式同样。

[0142] (4)比较例

[0143] <比较例1>

[0144] (i)离子选择性电极的构成例

[0145] 本比较例1的流动型离子选择性电极的正面示意图与第一实施方式同样地由图1A表示。图1B是表示图1A的A-A'截面构成例的图。图1C是表示B-B'截面构成例的图。比较例1的流动型离子选择性电极具有贯通电极壳体11的流路12,测定对象的试样液通过该流路12。以与该试样液接触的方式具备离子感应膜,进而,以填满电极壳体11内的方式具有包含电解质的内部凝胶16。以与该内部凝胶16接触的方式具备内部电极13,为了将内部凝胶封闭在电极壳体中而粘接有盖18。另外,在电极壳体的流路12的出入口附近,具有能够与装置或其他电极的流路连结的垫片15。

[0146] 图7是将图1C的虚线矩形17-1放大的图,示出了本比较例的离子感应膜的层结构。比较例1的离子感应膜由阴离子交换膜1构成。与第一和第二实施方式的离子感应膜17不同,不具备非活性层5。

[0147] (ii)离子选择性电极的制造步骤

[0148] (ii-1)首先,使用作为低沸点溶剂的四氢呋喃(THF)将具有固定化的阳离子的阴离子交换膜1与电极壳体11熔接,以堵塞设置于电极壳体11的开口部。

[0149] (ii-2)之后,在电极壳体11内部填充内部凝胶16,熔接盖18并且以与内部凝胶16接触的方式固定内部电极13。

[0150] 在本比较例1中,作为阴离子交换膜1,使用PVC(聚氯乙烯)制的丝织物成为增强材料的膜,其是具有季铵基作为阴离子交换基的经高度交联的聚苯乙烯系的膜。

[0151] 通过这样的方法制造的离子选择性电极成为离子交换膜1直接露出于试样液的结构。关于具体的电极性能在后面叙述。

[0152] <比较例2>

[0153] 本比较例2与比较例1中说明的同样,涉及图1A至图1C所示的流动型离子选择性电极。图8是将图1C的虚线矩形17-1的部分放大的图,示出了本比较例2的离子感应膜的层结构。

[0154] (i)离子选择性电极的制造步骤

[0155] (i-1)首先,将具有固定化的阳离子的阴离子交换膜1浸渍于将间苯二胺溶解于溶剂而成的溶液中,接着,浸渍于甲醛与无机酸的混合液中,从而在阴离子交换膜1上形成间苯二胺(MPDA)与甲醛的缩合物。

[0156] (i-2)使用作为低沸点溶剂的THF将形成有MPDA缩合层2的离子交换膜1与电极壳体11熔接,以堵塞设置于电极壳体11的开口部。

[0157] (i-3)之后,在电极壳体11内部填充内部凝胶16,熔接盖18并且以与内部凝胶16接触的方式固定内部电极。

[0158] 在本比较例2中,作为阴离子交换膜1,可以使用PVC(聚氯乙烯)制的丝织物成为增强材料的膜,其是具有季铵基作为阴离子交换基的经高度交联的聚苯乙烯系的膜。

[0159] 通过这样的方法制造的离子选择性电极成为经MPDA缩合处理的离子交换膜1与试样液接触的结构。需要说明的是,关于具体的电极性能在后面叙述。

[0160] (5)测定例(实施例)

[0161] <测定例1>

[0162] (i)测定结果

[0163] 对于使用PVC作为非活性层5的材料的第一实施方式所示结构的离子选择性电极

10和上述比较例1的电极,调查了对含有各种浓度和种类的离子的水溶液的响应行为。图10是表示该响应行为的比较结果的图。在图10的曲线图中,横轴表示时间,纵轴表示所取得的电位(EMF:在阴离子选择性电极的情况下,斜率灵敏度为负,因此值小则表示灵敏度高地进行了响应)。

[0164] 曲线图上部所记载的粗线上的黑圈表示导入各试样液的时刻。除了液体导入时以外,使液体静止。其结果是,即使是比较例1的电极,对于图10的(a)至(c)的浓度不同的NaCl水溶液,液体静止时的电位也均经时稳定。

[0165] 但是,在图10的(d)中,对于10mM $NaHCO_3$,在液体刚静止后电位急剧降低,其变化逐渐变得平缓。再次导入相同浓度的$NaHCO_3$水溶液时,从与第一次大致相同的电位开始,描绘同样的曲线。图10的(e)中,在导入100mM $NaHCO_3$时,电位也向负方向变化。另一方面,在图10的(f)中,在导入了10mM NaBr的情况下,相反地,在液体刚静止后电位急剧上升,其变化逐渐变得平缓。在图10的(g)中,在投入10mM NaSCN时,显示出更显著的电位变化。如果再次导入相同的液体,则再现了现象。最后,在图10的(h)中,在导入10mM NaCl时,显示出与图10的(b)大致相同的电位。

[0166] 相对于此,关于具有第一实施方式的结构的离子选择性电极10,相对于全部的液体(图10的(a)至(h))显示出较稳定的电位。

[0167] (ii)非活性层5防止妨碍离子的影响的理由

[0168] 在此,在比较例1的结构的离子选择性电极(参照图7)中,在测定含有妨碍离子的试样液时,电位经时变化,在第一实施方式的结构的离子选择性电极10(参照图2)中未发生该现象,对此机理进行说明。

[0169] 图11A是示意性地表示比较例1的离子感应膜和试样液内部的离子组成的图。在比较例1中,在离子感应膜的离子交换膜1中固定化的阳离子(阳离子)以高浓度存在,存在作为抗衡离子的氯离子(Cl^-)。因此,在与包含妨碍离子J^-的试样液接触的情况下,会发生膜附近的试样液中的妨碍离子J^-与膜中的Cl^-的离子交换反应。在液体静止后随着时间经过,从图11A的状态(a)变化为状态(b)。

[0170] 例如,在J^-为碳酸氢根离子(HCO_3^-)的情况下,离子感应膜比HCO_3^-更容易响应Cl^-。因此,当离子交换膜1的表面附近的试样液中的HCO_3^-被更换为Cl^-时,作为离子感应膜,会感觉(检测)试样液的离子浓度变高了。阴离子选择性电极由于斜率灵敏度(在图10中,将测定对象离子浓度提高1位数时的电位差:例如,将测定对象从10mM NaCl变更为100mM NaCl时的斜率灵敏度的理论值在室温下约为-59mV/decade)为负,因此随着试样液中的J^-向Cl^-的交换反应的进行,电位向下降的方向变化(参照图10的(d)和(e))。然后,当再次导入相同的试样液时,试样液被更新,再次发生同样的现象。需要说明的是,虽然在离子交换膜1侧也流入HCO_3^-,但在离子交换膜1中高密度地存在Cl^-,因此认为对膜性能的影响少。

[0171] 例如,在导入了包含选择性比Cl^-高的Br^-、SCN^-等疏水性离子的试样液的情况下,即在J^-为Br^-、SCN^-的情况下,当存在于膜表面附近的试样液中的Br^-、SCN^-被交换为Cl^-时,电位反而向上升的方向变化(参照图10的(f)和(g))。

[0172] 另一方面,在具备非活性层5的离子选择性电极10的情况(第一及第二实施方式的情况)下,能够防止图11A所示的现象。图11B是示意性地表示具备非活性层5的离子选择性电极10的情况下的离子感应膜17和试样液内部的离子组成的图。由于离子感应膜17的表面

由非活性层5被覆,因此离子交换膜1与试样液之间的离子交换反应被抑制,不易产生比较例1那样的由离子交换反应引起的电位变化。

[0173] 图12表示在图10中,根据各试样液各自第二次导入后的较稳定时刻的电位值,计算斜率和相对于氯离子(Cl^-)的各妨碍离子选择系数的结果(是在将氯离子设为1的情况下表示妨碍离子以何种程度响应的数值)。括号内的数字表示100mM离子浓度时的选择性计算结果。在具有图2所示结构的离子选择性电极10(第一实施方式)和具有图7所示结构的离子选择性电极(比较例1)这两者中,斜率灵敏度大致相同。关于选择系数,与比较例1相比,在第一实施方式的结构中,作为亲水性离子的HCO_3^-的选择性低,相对于作为疏水性离子的Br^-、SCN^-,选择系数变高。认为这是因为,比较例1中,膜附近的试样液的离子组成因离子交换反应而变化,因此在实测上,选择系数可得到接近的值,与此相对,根据第一实施方式的结构,非活性层能够抑制离子交换反应,因此能够实测接近于离子感应膜17本来的选择系数的值。另外,比较例1和第一实施方式中的100mM时的HCO_3^-选择性为相互接近的值。认为这是因为,液体的离子浓度高,因此离子通量的影响相对变小,不易看到由非活性层的有无所引起的差异。

[0174] 需要说明的是,在比较例1中,认为SCN^-选择系数低于1可能是由于SCN^-进入离子交换膜1中而导致的膜特性变化,或者离子交换膜1内的扩散电位的影响。

[0175] 如上所述,与固定电荷的密度低的一般的液膜型的离子感应膜不同,本实施方式的离子交换膜1那样的具有高密度固定电荷的膜会迅速发生与液体的离子交换反应。如本公开的实施方式那样,通过用非活性层5被覆离子交换膜1表面,能够抑制该离子交换反应,接近于离子感应膜17本来的离子选择性。

[0176] <测定例2>

[0177] 对于比较例1的结构的离子选择性电极(参照图7)和第一实施方式的结构的离子选择性电极(参照图2),测定相对于氯离子(Cl^-)的碳酸氢根离子(HCO_3^-)选择系数。图13是表示该测量结果的图。碳酸氢根离子选择系数通过使用在标准液中添加了妨碍离子的试样液的所谓混合溶液法来评价。作为氯离子选择性电极,作为妨碍离子的碳酸氢根离子的选择系数越小越好。需要说明的是,测定装置使用高生产率的自动分析装置。本装置稀释检体而实施分析。

[0178] 在图13中,No.1表示在离子交换膜1上搭载有未进行任何处理的膜(比较例1的电极结构)的电极的碳酸氢根离子选择系数。No.2表示搭载有在离子交换膜1的表面仅涂布THF(不含聚合物)并使其干燥而成的膜(与比较例1的电极结构同等)的电极的碳酸氢根离子选择系数。

[0179] No.3~9分别表示搭载有将溶解有PVC、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇缩甲醛、PVC+DOA、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物+DOA、聚甲基丙烯酸乙酯+DOA、聚乙酸乙烯酯+DOA的THF溶液涂布于膜表面并使其干燥而成的膜的电极(第一实施方式的结构)的碳酸氢根离子选择系数。

[0180] 如图13所示可知,与比较例1的结构的No.1和No.2相比,第一实施方式的结构的No.3至No.9的电极中碳酸氢根离子选择系数小,性能得到了改善。这样,通过在离子交换膜1的表面形成非活性层5,无论非活性层5的材料的种类如何,都能够发挥接近于离子感应膜17本来的离子选择性。

[0181] 另外,虽然未图示,但确认了例如在使第一实施方式的结构的离子感应膜17翻转而使非活性层5的被覆面为内部凝胶16侧来进行组装的情况下,离子选择性电极10与使由非活性层5被覆的面为试样液侧的电极相比,碳酸氢根离子选择系数明显变大。因此,可以说在离子交换膜1与试样液之间形成非活性层5是有效的。

[0182] <测定例3>

[0183] 对于比较例2的结构的离子选择性电极(参照图8)和第二实施方式的结构的离子选择性电极(参照图6),测定相对于氯离子(Cl^-)的碳酸氢根离子(HCO_3^-)选择系数。图14是表示该测量结果的图。碳酸氢根离子选择系数通过使用在标准液中添加了妨碍离子的试样液的所谓混合溶液法来评价。作为氯离子选择性电极,作为妨碍离子的碳酸氢根离子的选择系数越小越好。需要说明的是,测定装置使用高生产率的自动分析装置。本装置稀释检体而实施分析。第二实施方式的结构的非活性层5的材料使用PVC,在平均层厚为0.1μm、1μm、10μm的条件下各制作5个电极。图14将这些碳酸氢根离子选择系数的平均值示于柱状图,将各自的最大值、最小值以误差条表示。

[0184] 图14中,"空白"是相当于比较例2的结构的离子选择性电极的结果。即,是在阴离子交换膜1上形成有MPDA与甲醛的缩合层2的膜,未形成非活性层。该离子选择性电极的碳酸氢根离子选择系数为0.19左右。对该离子感应膜以平均厚度0.1μm形成了非活性层5的离子感应膜17(第二实施方式的结构)与未由非活性层5被覆的离子感应膜(相当于比较例2)相比,在碳酸氢根离子选择系数上也未能确认到大的差异。

[0185] 另一方面,在以平均厚度1μm形成了非活性层5的离子感应膜17中,碳酸氢根离子选择系数大幅改善了约0.09。进而,增加非活性层5的厚度而设为10μm的离子感应膜17由于非活性层5过厚,因此不显示任何离子响应,斜率灵敏度显示出不规则的值。

[0186] 根据以上的测定结果,认为作为非活性层的厚度为0.1μm以下时,对于发挥抑制离子交换反应这样的非活性层5的功能而言是不充分的厚度,并且在10μm以上时,非活性层5过厚而无法表现出离子交换膜1的离子响应特性。因此可知,为了提高离子选择性,优选将非活性层5的厚度设为0.1~10μm之间。

[0187] 需要说明的是,虽然未图示,但保管后也以平均厚度1μm形成了非活性层5的离子感应膜17可没有变化地发挥非活性层5的效果,与未由非活性层5被覆的离子感应膜(比较例)相比,保持了低选择系数。这样,非活性层5对于长期保管也能够发挥效果。

[0188] 根据以上的结果,通过对进行了使离子交换膜1的选择性提高的处理的离子感应膜17也形成非活性层5,能够确认离子选择性提高这样的本公开效果。

[0189] (6)总结

[0190] 各实施方式的离子选择性电极中的离子感应膜在第一面的至少一部分与试样液接触,在与第一面不同的(与第一面相反侧的)第二面的至少一部分与内部凝胶(内部液)接触。另外,离子感应膜的第一面由抑制离子感应膜与试样液之间的离子交换反应的非活性层被覆。在此,试样液中包含的测量对象离子是各种阴离子、各种阳离子。例如,可以将Br^-、I^-、CN^-、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Ag^+、S^{2-}、F^-、K^+、Ca^{2+}、NO_3^-、NH_4^+、Na^+等作为测量对象。由此,在以具有高密度固定电荷的离子交换膜(离子交换树脂)1为基础的离子选择性电极中,通过追加能够以简便工序制造的结构(非活性层),能够实现离子选择性的提高和经时稳定性的提高。具有这样的结构的离子选择性电极也适于以高生产率进行连续测定的自动分析装置,能够实现离

子浓度测定的分析精度和可靠性的进一步提高。

[0191] 该离子选择性电极以具有高密度固定电荷的离子交换膜(离子交换树脂)1为基础,此时,固定电荷的电荷密度可以设为0.1mmol/g以上。

[0192] 另一方面,在试样液中的离子浓度低的情况下,即使是离子交换膜与试样液间的微小离子交换现象也会影响测定值,因此离子感应膜的电荷密度不是上述那样的高密度,即使在液膜型离子感应膜那样的中等程度电荷密度的情况下也会影响。但是,在这样的体系中,通过设置非活性层也可发挥本发明的效果。

[0193] 非活性层可以由不进行离子响应的材料构成。作为不进行离子响应的材料的例子,可举出绝缘性材料。作为该绝缘性材料的例子,可举出高分子材料(包含碳和氢的聚合物、包含氯、氧中的至少一种元素的材料)。另外,非活性层的电荷密度可以设定为0.001mmol/g以下。进而,非活性层具有厚度为0.10μm以上且10μm以下的部分。通过将非活性层的厚度设为该范围,能够可靠地实现离子响应,并且抑制离子交换反应。

[0194] 此外,离子感应膜可以由离子交换膜1、在该离子交换膜1的两面(第一面为试样侧,第二面为内部液侧)上形成的用于提高离子选择性的处理层(例如,MPDA缩合层)2和在第一面侧的缩合层上形成的非活性层5构成(第二实施方式)。由此,能够进一步提高离子感应膜17自身的离子选择性。

[0195] 符号说明

[0196] 1、21:离子交换膜;2:MPDA缩合层;5、26:非活性层;11、22:电极壳体;12:流路;13、24:内部电极;15:垫片;16、23:内部凝胶;17:离子感应膜;18、25:盖;100:电解质浓度测定装置;101:氯离子电极;102:钾离子电极;103:钠离子电极;104:参比电极;105:夹管阀;106:真空抽吸喷嘴;107:吸管喷嘴;108:稀释液供给喷嘴;109:内部标准液供给喷嘴;110:稀释槽;111:废液罐;112:真空泵;120:液体接合部;121、122、123、124、125、126、127:电磁阀;131:内部标准液用注射泵;132:稀释液用注射泵;133:吸管注射泵;141:内部标准液瓶;151:稀释液瓶;161:参比电极液瓶;171:电位测定部;172:浓度计算部;174:输出部;175:装置控制部;176:输入部。

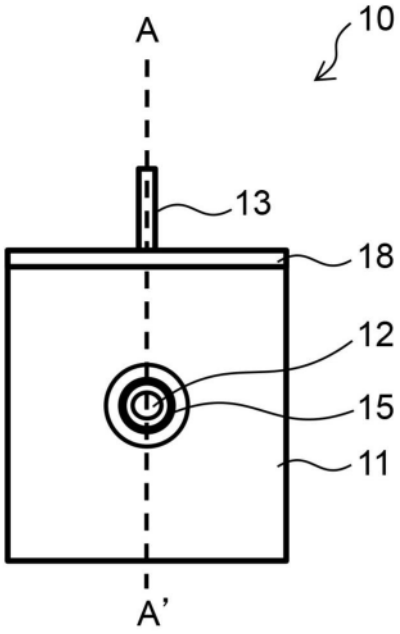


图1A

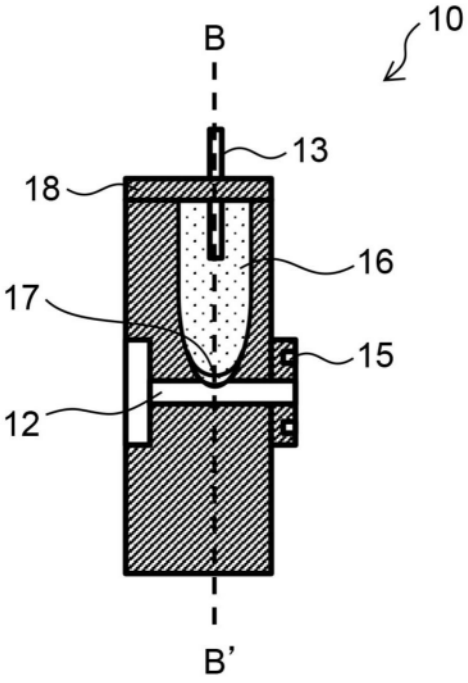


图1B

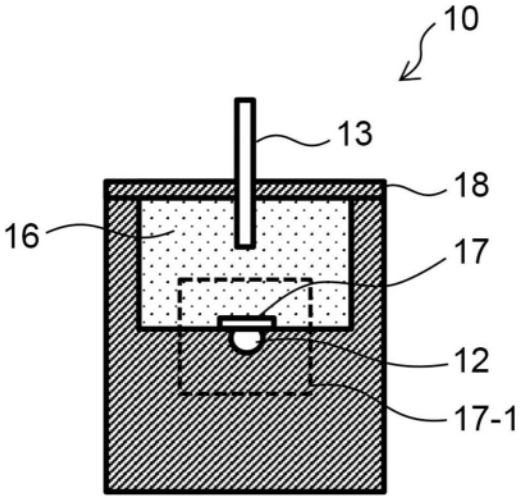


图1C

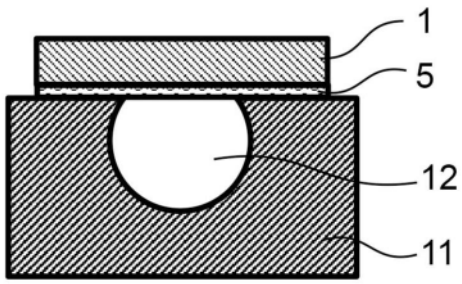


图2

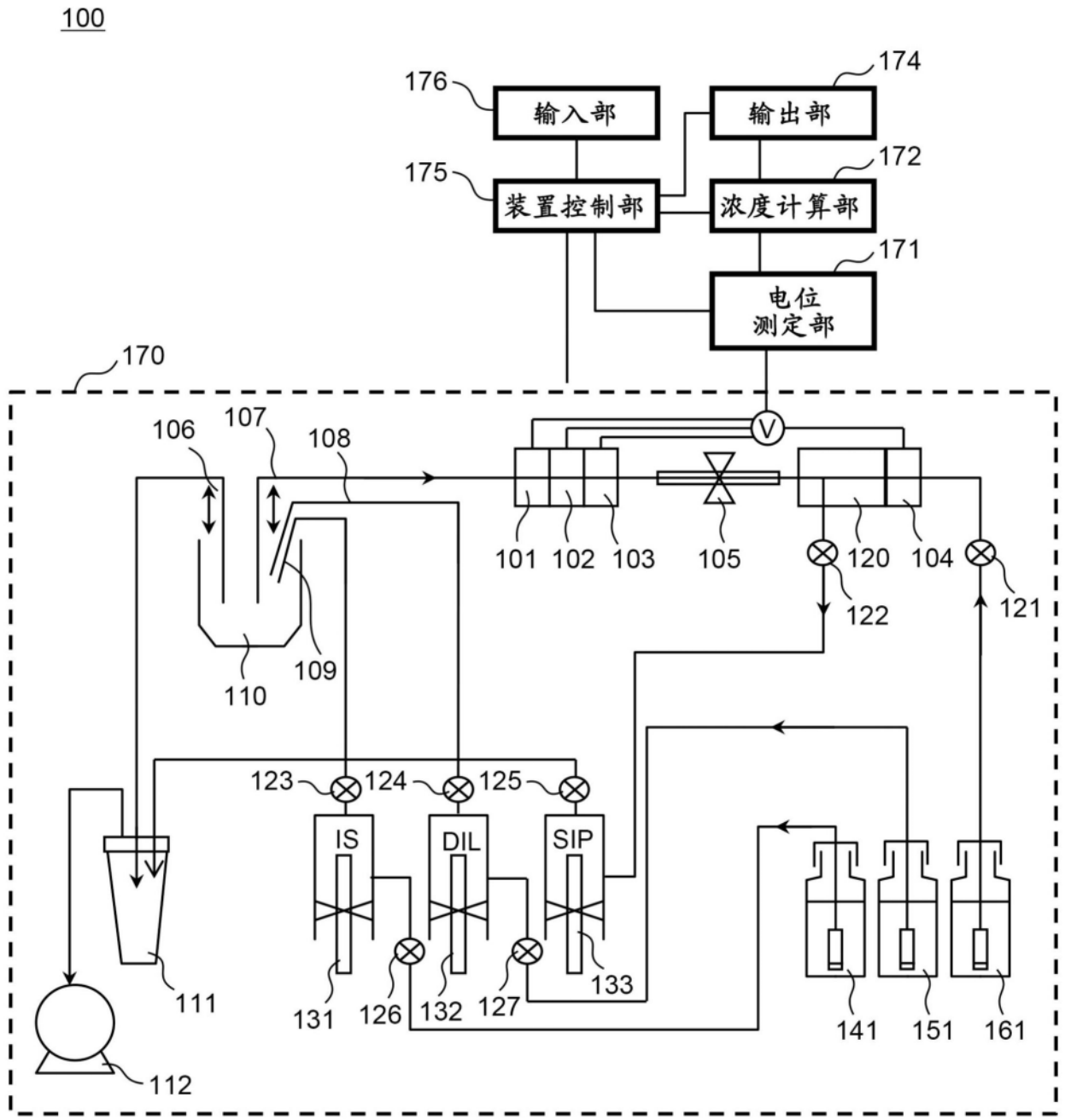

100
176
输入部
174
输出部
175
装置控制部
172
浓度计算部
171
电位
测定部
170
106
107
108
V
101
102
103
105
120
104
121
122
109
110
123
124
125
IS
DIL
SIP
111
131
126
132
127
133
141
151
161
112

图3

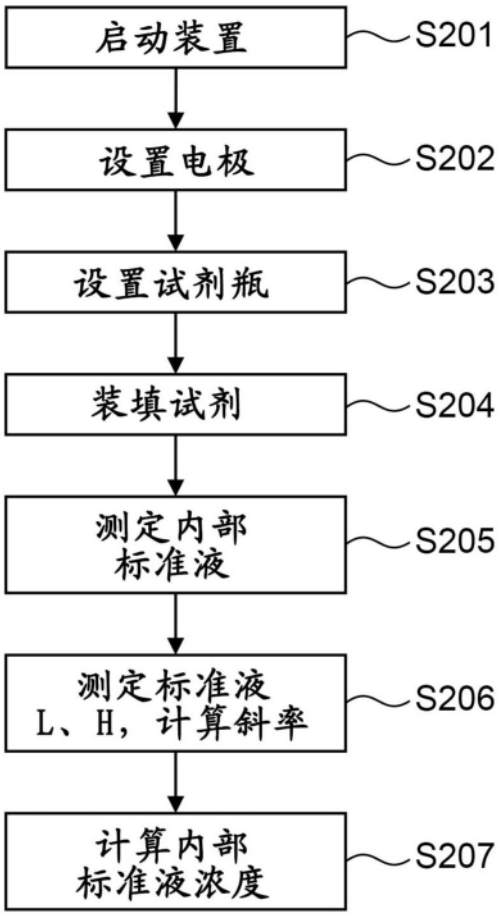

启动装置
S201
设置电极
S202
设置试剂瓶
S203
装填试剂
S204
测定内部
标准液
S205
测定标准液
L、H，计算斜率
S206
计算内部
标准液浓度
S207

图4

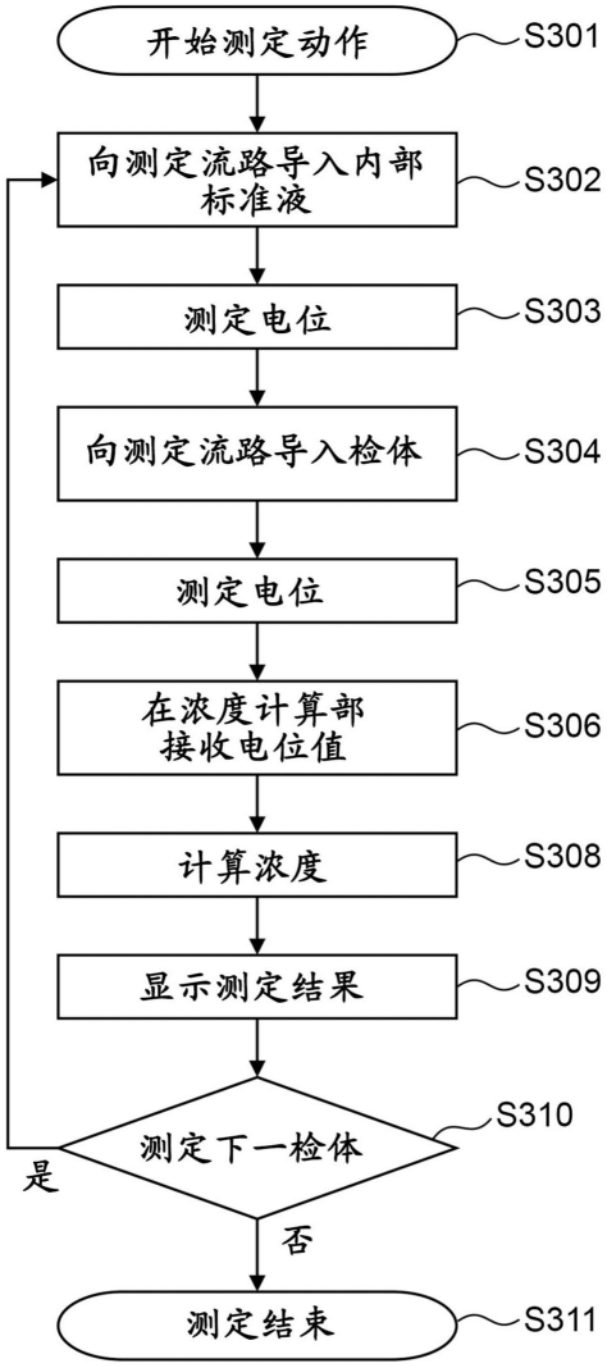

开始测定动作
S301
向测定流路导入内部标准液
S302
测定电位
S303
向测定流路导入检体
S304
测定电位
S305
在浓度计算部接收电位值
S306
计算浓度
S308
显示测定结果
S309
测定下一检体
S310
是
否
测定结束
S311

图5

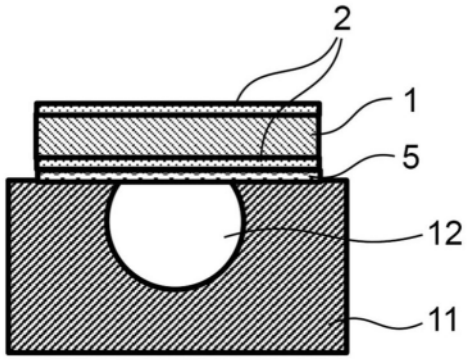


图6

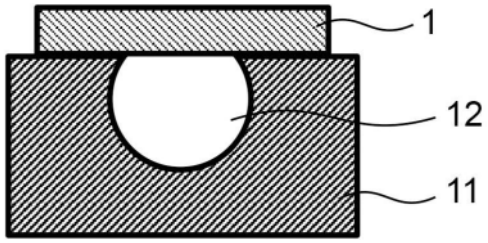


图7

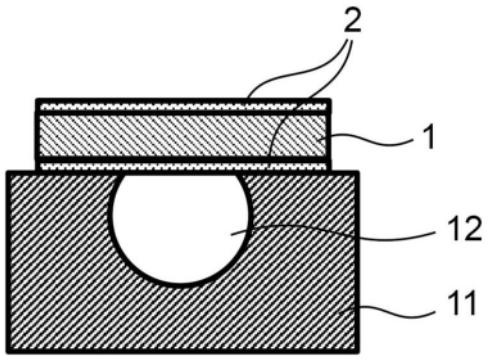


图8

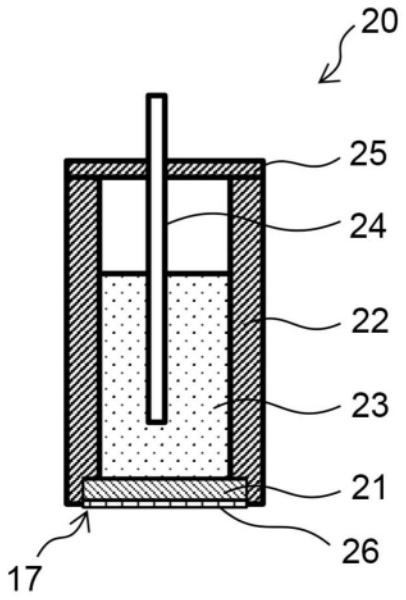

20
25
24
22
23
21
26
17

图9

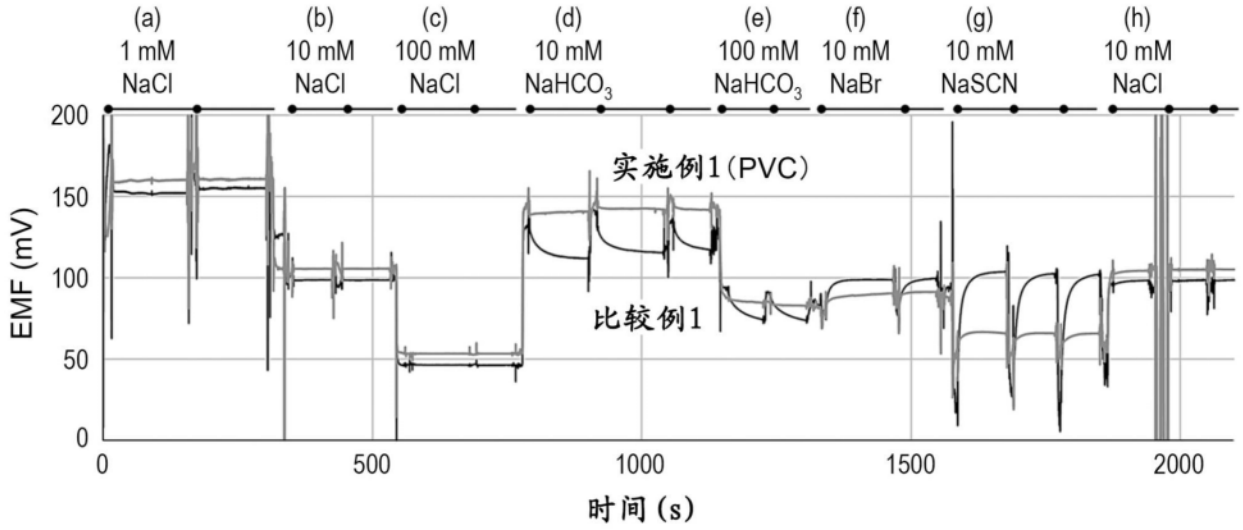

(a)
1 mM
NaCl
(b)
10 mM
NaCl
(c)
100 mM
NaCl
(d)
10 mM
NaHCO3
(e)
100 mM
NaHCO3
(f)
10 mM
NaBr
(g)
10 mM
NaSCN
(h)
10 mM
NaCl
实施例1(PVC)
比较例1
EMF (mV)
200
150
100
50
0
0
500
1000
1500
2000
时间 (s)

图10

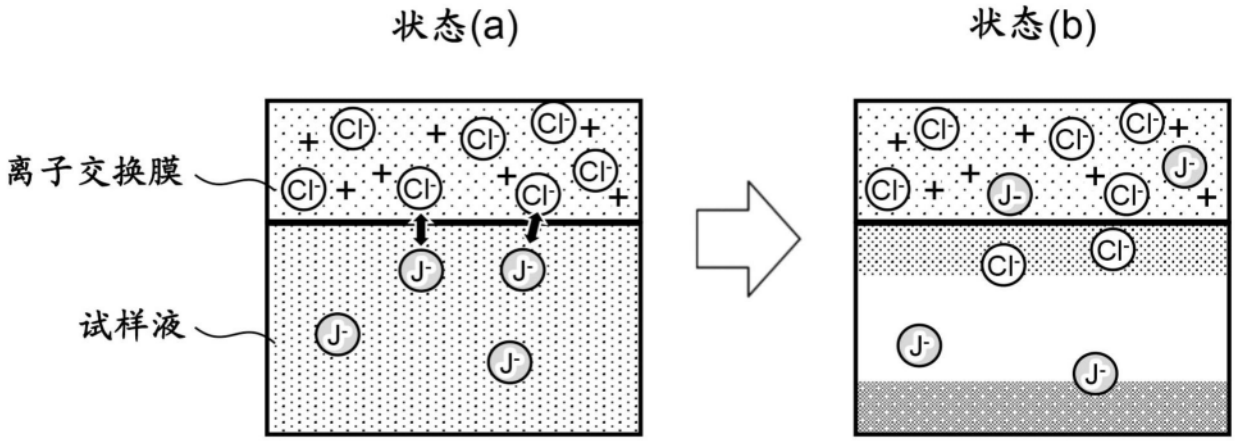


图11A

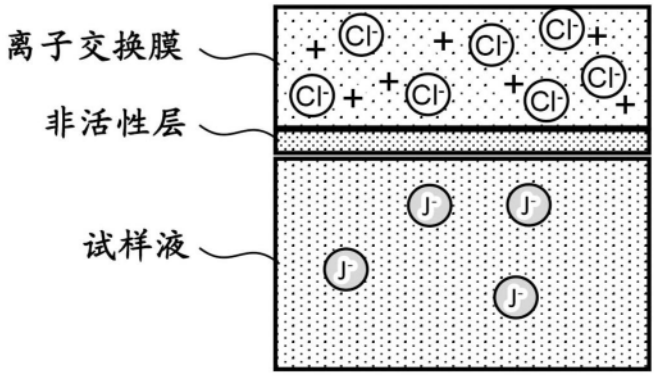


图11B

	离子选择系数($K^{pot}_{cl,j}$)			斜率灵敏度 (mV/decade)
	HCO_3^-	Br^-	SCN^-	
比较例1	0.51 (0.36)	1.0	0.86	-58.8
实施例1(PVC)	0.23 (0.34)	1.9	4.8	-58.1

图12

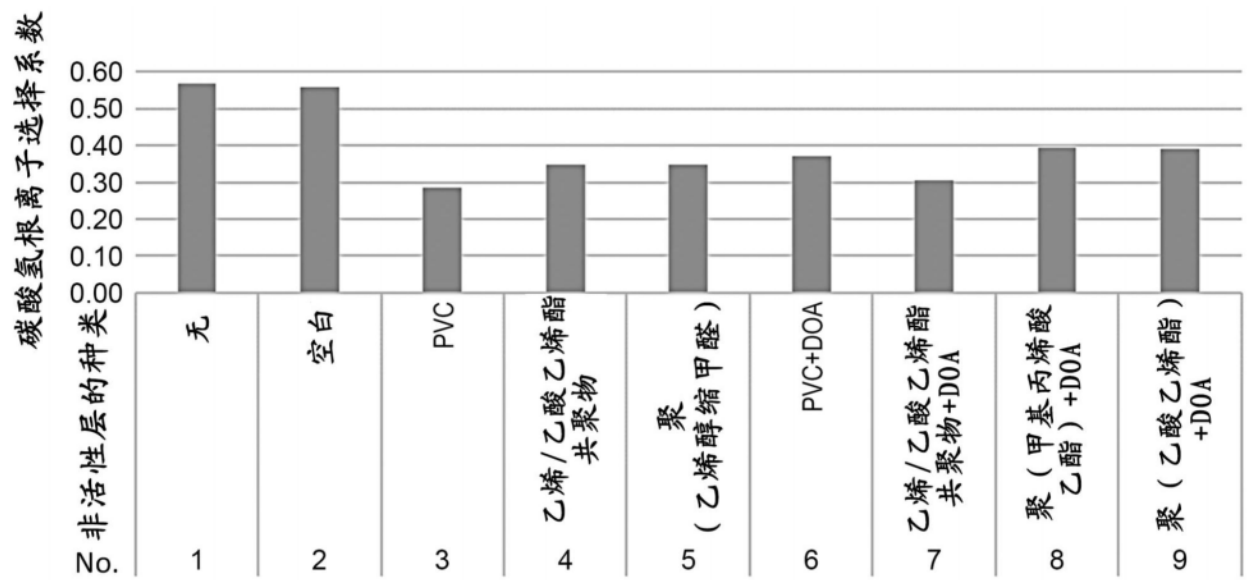

碳酸氢根离子选择系数
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
非活性层的种类
No.
1 无
2 空白
3 PVC
4 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物
5 聚（乙烯醇缩甲醛）
6 PVC+DOA
7 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物+DOA
8 聚（甲基丙烯酸乙酯）+DOA
9 聚（乙酸乙烯酯）+DOA

图13

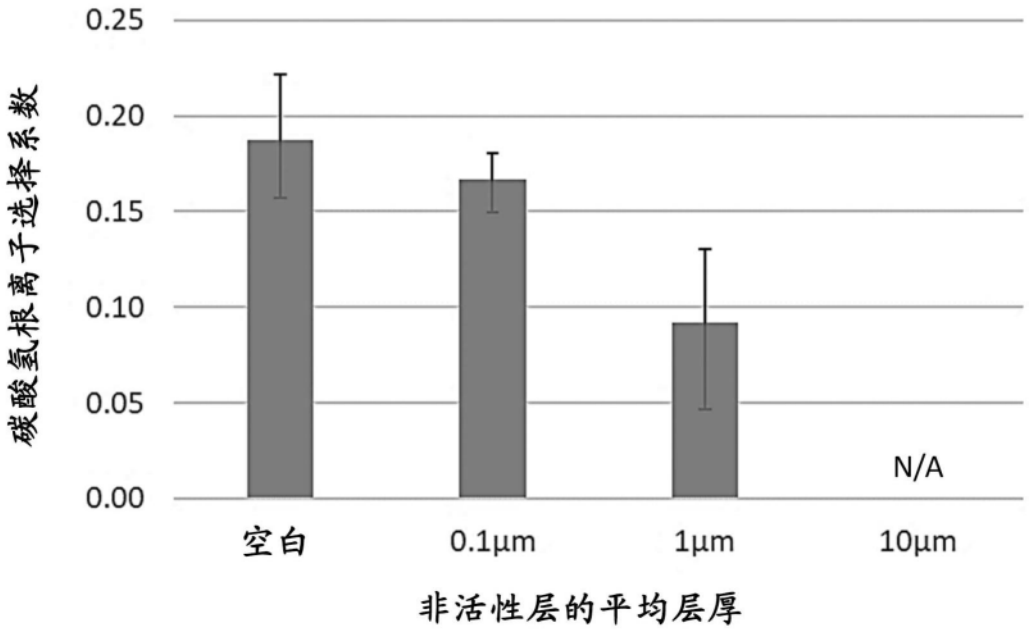

碳酸氢根离子选择系数
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
N/A
空白
0.1μm
1μm
10μm
非活性层的平均层厚

图14