



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103185741 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 03

(21) 申请号 201210564416. 7

(22) 申请日 2012. 12. 21

(30) 优先权数据

2011-287806 2011. 12. 28 JP

(71) 申请人 株式会社堀场制作所

地址 日本京都府

(72) 发明人 岩本惠和

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理

有限责任公司 11290

代理人 周善来 李雪春

(51) Int. Cl.

G01N 27/414(2006. 01)

G01N 27/333(2006. 01)

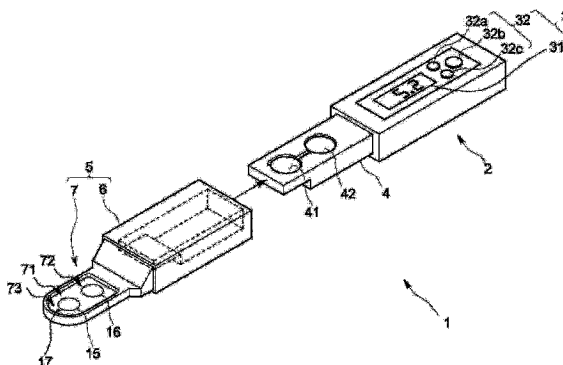
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

离子分析装置

(57) 摘要

本发明涉及一种离子分析装置,其是多传感器型离子分析装置,能进行高精度的分析并易于维护。离子分析装置包括:液膜型离子选择性电极(71)、(72),该液膜型离子选择性电极(71)、(72)包括多种离子感应膜(15)、(16),该多种离子感应膜(15)、(16)是通过把选择性地捕捉不同离子的多种离子载体分别承载在基材上而形成的;内部液体(14c);及液接部(17),所述内部液体(14c)从该液接部(17)渗出,所述多种离子感应膜(15)、(16)和所述液接部(17)设在同一支承体上,所述多种离子感应膜(15)、(16)中的至少一种离子感应膜(16)配置于浸渍在从所述液接部渗出的所述内部液体(14c)中的区域的外侧。



1. 一种离子分析装置,其特征在于,
所述离子分析装置包括:
液膜型离子选择性电极,该液膜型离子选择性电极包括多种离子感应膜,该多种离子感应膜是通过把选择性地捕捉不同离子的多种离子载体分别承载在基材上而形成的;
内部液体;以及
液接部,所述内部液体从该液接部渗出,
所述多种离子感应膜和所述液接部设在同一支承体上,
所述多种离子感应膜中的至少一种离子感应膜配置于浸渍在从所述液接部渗出的所述内部液体中的区域的外侧。
2. 根据权利要求1所述的离子分析装置,其特征在于,
所述多种离子感应膜和所述液接部配置成一列,
所述多种离子感应膜中的、承载有对所述内部液体中含有的离子的选择系数大的离子载体的离子感应膜,配置在远离所述液接部的位置。
3. 根据权利要求1所述的离子分析装置,其特征在于,形成有凹槽或凸壁,所述多种离子感应膜之间被所述凹槽或所述凸壁隔开。
4. 根据权利要求1所述的离子分析装置,其特征在于,
所述多种离子载体是钠离子载体和钾离子载体,
所述内部液体是铵盐的水溶液,
所述液接部、承载有所述钠离子载体的钠离子感应膜及承载有所述钾离子载体的钾离子感应膜,按照所述液接部、所述钠离子感应膜及所述钾离子感应膜的顺序配置成一列。

离子分析装置

技术领域

[0001] 本发明涉及以多种离子为分析对象的多传感器型离子分析装置。

背景技术

[0002] 以往公知的有能选择性地捕捉特定离子的各种离子载体(离子选择性配体),利用它们开发了包括通过承载离子载体而形成的液膜型离子感应膜的液膜型离子选择性电极(专利文献1)。该液膜型离子选择性电极通过根据目标离子不同而改变离子载体,可以把各种离子作为分析对象。因此,使用液膜型离子选择性电极,也可以构成以多种离子为分析对象的多传感器。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献1:日本专利公开公报特开2007-33333号

[0005] 专利文献2:日本专利公开公报特开昭63-138255号

[0006] 可是,因离子载体的种类,有时离子载体也与分析对象以外的离子具有高的亲和性,因此导致也捕捉分析对象以外的离子。此外,如果对比较电极的内部液体中含有的离子也具有高的亲和性的离子载体承载在离子感应膜上,则如专利文献2所记载的那样,在比较电极的液接部和离子感应膜设在同一支撑体上的情况下,承载在离子感应膜上的离子载体也会捕捉从液接部渗出的内部液体中含有的离子,有时会妨碍对目标离子的分析。

[0007] 以往,在液膜型离子感应膜被分析对象以外的离子污染了的情况(离子载体捕捉了分析对象以外离子的情况)下,用含有分析对象的离子的水溶液清洗离子感应膜,进行把离子载体的空孔内的离子置换成分析对象离子的所谓的时效处理(エイジング处理)。特别是在从液接部渗出的内部液体中含有的电解质结晶了的情况下,需要长时间的时效处理。

发明内容

[0008] 因此,本发明的目的是提供一种能进行高精度的分析并且易于维护的多传感器型离子分析装置。

[0009] 即,本发明提供一种离子分析装置,其包括:液膜型离子选择性电极,该液膜型离子选择性电极包括多种离子感应膜,该多种离子感应膜是通过把选择性地捕捉不同离子的多种离子载体(离子选择性配体)分别承载在基材上而形成的;内部液体;以及液接部,所述内部液体从该液接部渗出,所述多种离子感应膜和所述液接部设在同一支撑体上,所述多种离子感应膜中的至少一种离子感应膜配置于浸渍在从所述液接部渗出的所述内部液体中的区域的外侧。

[0010] 其中,优选的是,在所述多种离子感应膜和所述液接部配置成一系列的情况下,所述多种离子感应膜中的、承载有对所述内部液体中含有的离子的选择系数更大的离子载体的离子感应膜,配置在远离所述液接部的位置,更优选的是,将所述液接部、承载有对所述内部液体中含有的离子的选择系数更小(亲和性更低)的离子载体的离子感应膜、承载有对所述内部液体中含有的离子的选择系数更大(亲和性更高)的离子载体的离子感应膜,按照该

顺序配置成一列。

[0011] 按照所述的离子分析装置,可以防止承载有对内部液体中含有的离子的选择系数更大的离子载体的离子感应膜被所述内部液体中含有的离子污染。因此,可以进行高精度的分析,并且不需要繁杂的时效处理,即使内部液体从液接部渗出,只要用水或校准液对传感器面进行轻微的清洗就可以。

[0012] 为了形成液膜型离子感应膜,例如只要把作为基材的树脂、增塑剂及离子载体溶解在有机溶剂中,然后将溶液注入到形成在支承体上的规定的框内,然后使有机溶剂蒸发就可以。可是,在有机溶剂蒸发前的液体状态下,如果不同的离子感应膜之间蔓延接触,则不能确保相互的隔离。与此相对,如果形成有凹槽或凸壁,所述多种离子感应膜之间被所述凹槽或所述凸壁隔开,则即使不同的离子感应膜蔓延,也可以防止不同的离子感应膜接触。此外,如果在多种离子感应膜之间形成凹槽或凸壁,则即使内部液体从液接部渗出,也可以更有效地防止承载有对内部液体中含有的离子的选择系数更大的离子载体的离子感应膜被污染。

[0013] 作为所述的本发明的离子分析装置,可以例举的有:所述多种离子载体是钠离子载体和钾离子载体,所述内部液体是铵盐(アンモニウム塩)的水溶液,所述液接部、承载有所述钠离子载体的钠离子感应膜及承载有所述钾离子载体的钾离子感应膜,按照所述液接部、所述钠离子感应膜及所述钾离子感应膜的顺序配置成一列。

[0014] 按照所述的离子分析装置,即使在比较电极的内部液体中含有对双(12-冠醚-4)(Bis(12-crown-4))等钾离子载体的选择系数大的铵离子,也由于钾离子感应膜配置在远离液接部的位置,所以可以防止钾离子感应膜被铵离子污染。因此,即使是尿中微量的钾离子,也可以对其进行高精度的分析,适合用于作为测定尿中的钠离子浓度/钾离子浓度之比的分析装置。

[0015] 按照所述的本发明,由于能防止承载有对比较电极的内部液体中含有的离子的选择系数更大的离子载体的离子感应膜受到污染,所以能进行高精度的分析,并且易于维护。

附图说明

[0016] 图1是表示本发明一个实施方式的离子分析装置结构的分解立体图。

[0017] 图2是表示与图1为相同实施方式的平面传感器结构的纵剖视图。

[0018] 图3是表示与图1为相同实施方式的平面传感器主要部分的分解立体图。

[0019] 图4是表示其他实施方式的平面传感器主要部分的放大立体图。

[0020] 附图标记说明

[0021] 1...离子分析装置

[0022] 14c...比较电极的凝胶状内部液体

[0023] 15...钠离子感应膜

[0024] 16...钾离子感应膜

[0025] 17...液接部

[0026] 71...Na⁺电极

[0027] 72...K⁺电极

[0028] 73...比较电极

具体实施方式

[0029] 下面参照附图对本发明的一个实施方式进行说明。

[0030] 本实施方式的离子分析装置 1 用于测定例如尿中的钠离子和钾离子的浓度,如图 1 所示,离子分析装置 1 包括:合成树脂制的主体 2;微型计算机等计算处理部(图中没有表示),内置于主体 2 内;显示及操作部 3,形成于主体 2 的上侧的面;电源部 4,与显示及操作部 3 相邻形成;以及电极部 5,由合成树脂制成,并形成有防水结构。

[0031] 在主体 2 内设置有连接部 63,该连接部 63 连接后述的平面传感器 7 的引线部 21A、22A、23A、24A、25A 和具有计算处理部的电路板 62。此外,电路板 62 连接并支承在箱体上。

[0032] 显示及操作部 3 包括显示部 31 以及操作部 32,所述操作部 32 具有电源按钮 32a、校准按钮 32b 和保持按钮 32c 等各种操作按钮,电源部 4 具有钮扣电池 41、42。

[0033] 电极部 5 包括筒状部 6 和平面传感器 7,筒状部 6 的一端开口,使得可以收容电源部 4,平面传感器 7 与筒状部 6 的另一端连接设置,电极部 5 能以覆盖电源部 4 的方式安装在主体 2 上从而与主体 2 连接成一体,也能从主体 2 分离。

[0034] 如图 2 和图 3 所示,平面传感器 7 例如由聚对苯二甲酸乙二醇酯等具有电绝缘性的材料制成,具有相互层叠的基板 11、12、13。各个基板 11、12、13 的一部分形成为圆弧形,最上层的第三基板 13 和中层的第二基板 12 的平面形状(外形)相同,下层的第一基板 11 与基板 12、13 的圆弧形部分是相同的形状,第一基板 11 的圆弧形部分的相反一侧比基板 12、13 的圆弧形部分的相反一侧稍长。此外以包围第三基板 13 的周向边缘部的方式设置有被检测液体保持架(ホルダ)74,由此形成试样收容部。

[0035] 对第一基板 11 的上侧的面实施了规定的前处理后,例如通过对 Ag 浆料进行丝网印刷等在第一基板 11 上形成导电部 21、22、23、24、25,并且在第一基板 11 上形成圆形贯通孔 81。此外,对导电部 21、22、23、24、25 进行如下的加工。即,用 AgCl 覆盖一个外侧的导电部 21 的前端,形成 Na^+ 电极 71 的圆形内部电极 26;用 AgCl 覆盖导电部 21 的内侧的导电部 22 的前端,形成 K^+ 电极 72 的圆形内部电极 27。此外,用 AgCl 覆盖另一个外侧的导电部 25 的前端,形成位于基板 11 一侧端部的细长形的比较电极 73 的内部电极 28。此外,横跨内侧的两个导电部 23、24 的前端设置有热敏电阻等温度补偿元件 29。此外,各个导电部 21、22、23、24、25 的其他部分直接构成引线部 21A、22A、23A、24A、25A。

[0036] 在第二基板 12 上分别设置有:贯通孔 82,形成于与贯通孔 81 对应的位置,直径与贯通孔 81 的直径相同;贯通孔 83、84,分别形成于与内部电极 26 和内部电极 27 对应的位置,直径分别比内部电极 26 和内部电极 27 的直径稍大;以及贯通孔 85,形成于与温度补偿元件 29 对应的位置,是尺寸与温度补偿元件 29 的尺寸大体相同的矩形。此外,在与比较电极的内部电极 28 对应的侧端部形成有细长的缺口部 86。

[0037] 在第三基板 13 上分别设置有:贯通孔 87,位于与贯通孔 81、82 对应的位置,直径与贯通孔 81、82 的直径相同;贯通孔 88、89,分别形成于与贯通孔 83、84 对应的位置,直径分别比贯通孔 83、84 的直径稍大;以及贯通孔 91,形成于与贯通孔 85 对应的位置,尺寸与贯通孔 85 的尺寸相同。此外,在与缺口部 86 对应的位置形成有尺寸与缺口部 86 的尺寸相同的缺口部 92。

[0038] 把由聚乙烯制的多孔体构成的比较电极 73 的液接部 17 以贯通形成于基板 11、12、

13 的分别对应的位置上的贯通孔 81、82、87 的方式,装填在贯通孔 81、82、87 中。该液接部 17 被装填成与最上层的第三基板 13 的上侧的面大体在一个面上。

[0039] 在形成于第二基板 12 上的贯通孔 83、84 内,分别装填有凝胶状内部液体 14a、14b。该凝胶状内部液体 14a、14b 是通过下述方式得到的:在凝胶状内部液体 14a 的情况下,在含有 CaCl_2 的 pH 缓冲液中加入钠离子构成内部液体,在所述的内部液体中再添加凝胶剂和凝胶蒸发防止剂,形成为圆盘形;在凝胶状内部液体 14b 的情况下,在含有 CaCl_2 的 pH 缓冲液中加入钾离子构成内部液体,在所述的内部液体中再添加凝胶剂和凝胶蒸发防止剂,形成为圆盘形。此外,把内部液体的 Cl^- 浓度调整到 0.1M ~ 饱和浓度。所述的凝胶状内部液体 14a、14b 在它们的上侧的面比第二基板 12 的上侧的面稍稍突出的状态下分别装填在贯通孔 83、84 内,通过所述的贯通孔 83、84 分别与形成于第一基板 11 的上侧的面的内部电极 26 和内部电极 27 接触。

[0040] 把分别形成为圆盘形的钠离子感应膜 15 和钾离子感应膜 16 分别装填在形成于第三基板 13 的贯通孔 88、89 内,钠离子感应膜 15 和钾离子感应膜 16 分别与凝胶状内部液体 14a、14b 接触,并且钠离子感应膜 15 和钾离子感应膜 16 固定成与第三基板 13 的上侧的面大体在一个面上。

[0041] 钠离子感应膜 15 是通过下述方式形成的:在聚氯乙烯(PVC)中加入增塑剂,加入双(12-冠醚-4)作为钠离子载体,然后,用四氢呋喃(THF)等有机溶剂将上述物质溶解,然后把得到的溶液通过灌注或喷墨印刷法等填充到贯通孔 88 内,此后加热使 THF 蒸发,由此形成固态的钠离子感应膜 15。

[0042] 除了使用双(苯并-15-冠醚-5)(Bis(benzo-15-crown-5))作为钾离子载体以外,与钠离子感应膜 15 同样地形成了钾离子感应膜 16。

[0043] 把液接部 17、钠离子感应膜 15、钾离子感应膜 16 配置成一行,承载有对铵离子的选择系数更大的钾离子载体的钾离子感应膜 16 配置成更远离液接部 17。此外,钾离子载体(双(苯并-15-冠醚-5))和钠离子载体(双(12-冠醚-4))的选择系数如下。

[0044] • 钾离子载体的选择系数:

$$[0045] \quad \log k_{\text{K},\text{NH}_4}^{\text{pot}} = -2.1$$

[0046] • 钠离子载体的选择系数:

$$[0047] \quad \log k_{\text{Na},\text{NH}_4}^{\text{pot}} = -3$$

[0048] 在与筒状部 6 连接设置的外壳 61 中,从最下层的的第一基板 11 的下方到最上层的第三基板 13 的上方,设置有比较电极 73 的凝胶状内部液体 14c。凝胶状内部液体 14c 被装填成凝胶状内部液体 14c 的上部和下部通过基板 11 ~ 13 的比较电极 73 的内部电极 28 一侧的侧部与外壳 61 之间的间隙相互连通,并且凝胶状内部液体 14c 与比较电极 73 的内部电极 28 的表面及液接部 17 的下端部接触。比较电极 73 的凝胶状内部液体 14c 是通过在由 0.1M ~ 饱和浓度的 NH_4Cl 水溶液构成的内部液体中添加了凝胶剂和凝胶蒸发防止剂而形成的。

[0049] 为了利用离子分析装置 1 对尿中的钠离子和钾离子的浓度进行测定,首先,在钠离子感应膜 15 和钾离子感应膜 16 上滴上适量的尿。于是在钠离子感应膜 15 和钾离子感应膜 16 上产生电动势,该电动势对应于凝胶状内部液体 14a、14b 与尿之间的各离子浓度差。

将所述电动势作为 Na^+ 电极 71 的内部电极 26 与比较电极 73 的内部电极 28 的电位差(电压)以及 K^+ 电极 72 的内部电极 27 与比较电极 73 的内部电极 28 的电位差(电压)进行检测,然后通过计算处理部根据所述电位差计算出钠离子和钾离子的浓度,并在显示部 31 上显示。

[0050] 按照所述结构的本实施方式的离子分析装置 1,由于钾离子感应膜 16 配置成更远离液接部 17,所以即使比较电极 73 的内部液体从液接部 17 渗出,钾离子感应膜 16 也不会与该内部液体接触。其结果可以防止因所述内部液体中含有的铵离子导致钾离子感应膜 16 被污染。因此,即使是尿中微量的钾离子,也可以对其进行高精度的分析。此外,无需时效处理,即使比较电极 73 的内部液体从液接部 17 渗出,只要轻微地清洗平面传感器 7 就可以。

[0051] 此外,本发明不限于所述实施方式。

[0052] 例如,在形成各离子感应膜 15、16 时,为了防止在有机溶剂蒸发前的液体状态下不同的离子感应膜 15、16 之间蔓延接触而损害相互的隔离,此外为了有效地防止钾离子感应膜 16 被比较电极 73 的内部液体污染,如图 4 所示,也可以在钠离子感应膜 15 和钾离子感应膜 16 之间设置凸壁 75。此外,也可以设置凹槽来替代凸壁 75。

[0053] 此外,也可以使钠离子感应膜 15 和钾离子感应膜 16 的设置面成为台阶状或倾斜面,把钾离子感应膜 16 设置在比钠离子感应膜 15 更高的位置。此外,在把钠离子感应膜 15 和钾离子感应膜 16 设置在倾斜面上的情况下,无论钠离子感应膜 15 和钾离子感应膜 16 的高低,只要把钠离子感应膜 15 和钾离子感应膜 16 这两个感应膜设置在比液接部 17 更高的位置即可。

[0054] 本发明的离子分析装置不限于把钠离子感应膜和钾离子感应膜组合使用的装置,例如也可以是把铵离子感应膜和钾离子感应膜组合使用的装置。通过把铵离子感应膜和钾离子感应膜组合使用,可以构成能修正钾离子的影响而测定铵离子浓度的离子分析装置。此外,作为铵离子载体例如可以使用 TD19C6,作为钾离子载体例如可以使用双(苯并-15-冠醚-5)。

[0055] 此外,也可以把前述的实施方式和变形实施方式的一部分或全部适当组合,在不脱离本发明技术思想的范围内可以进行各种变形。

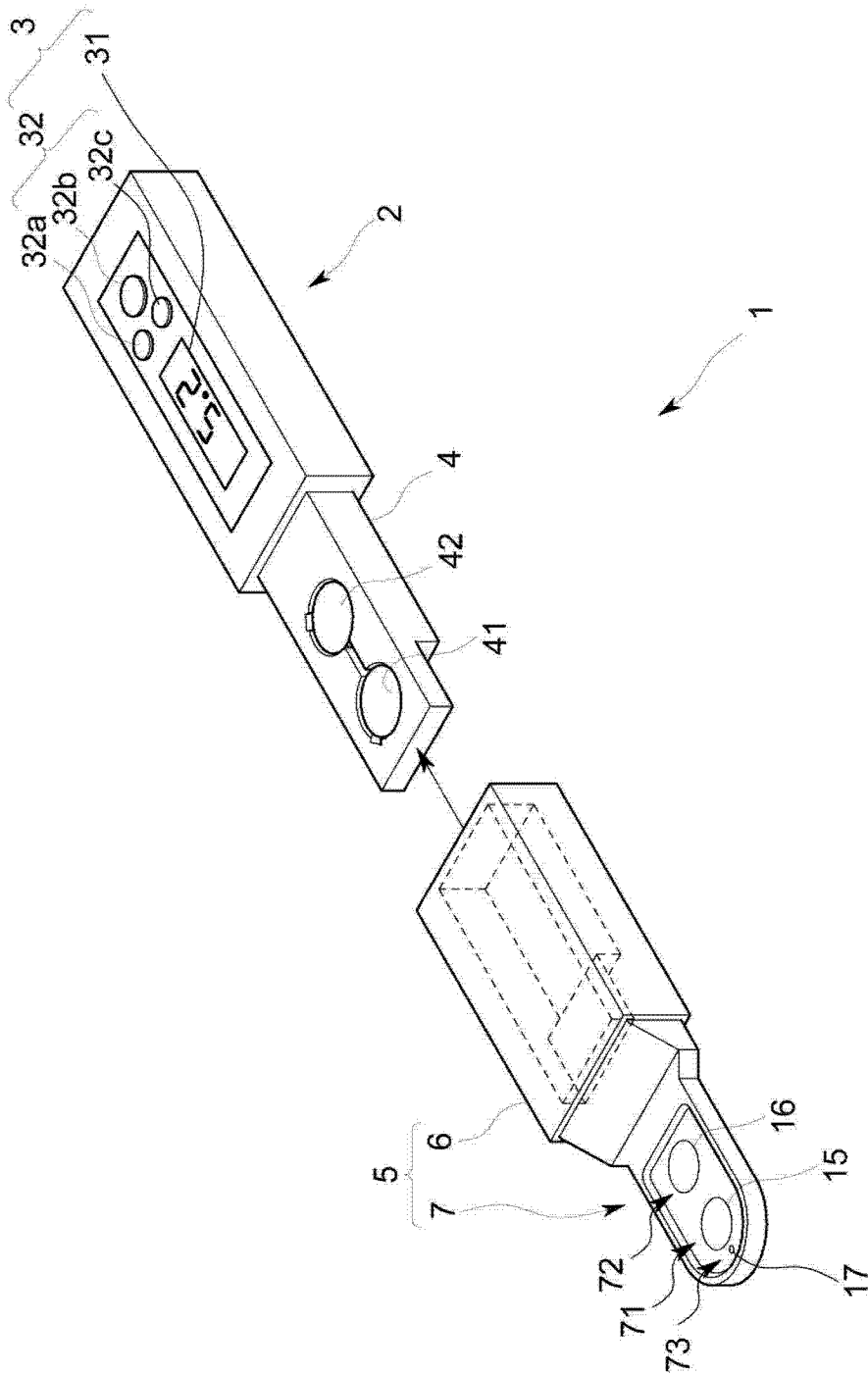


图 1

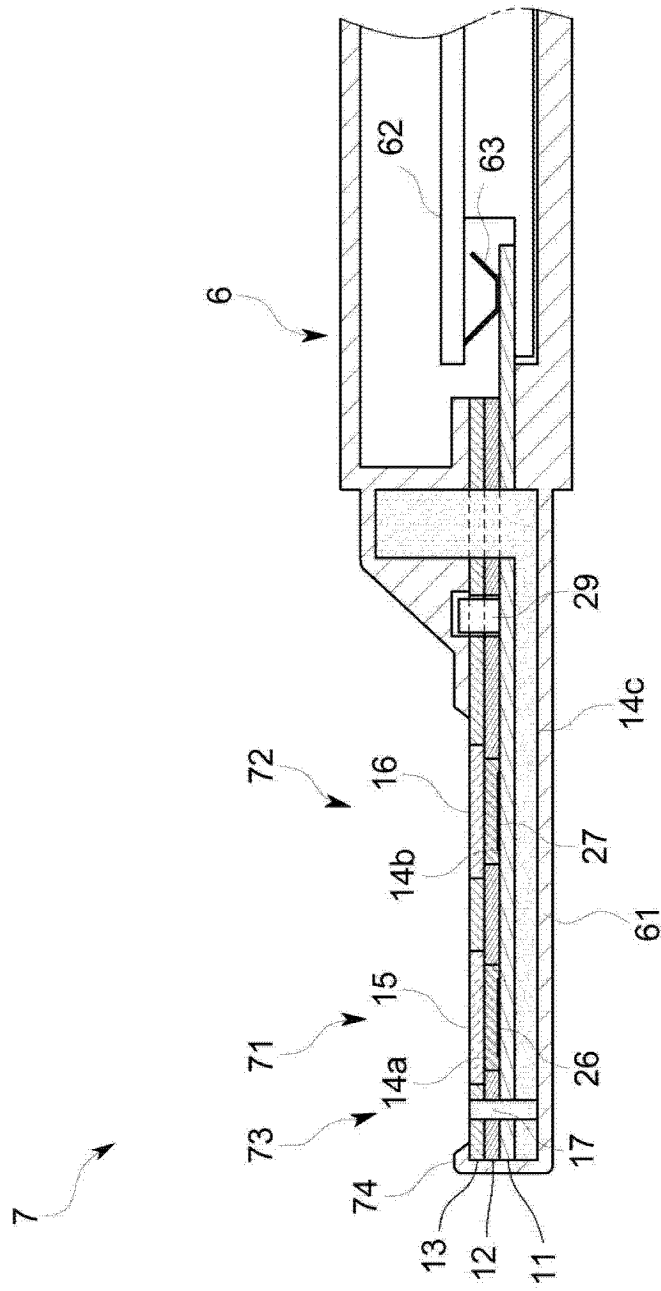


图 2

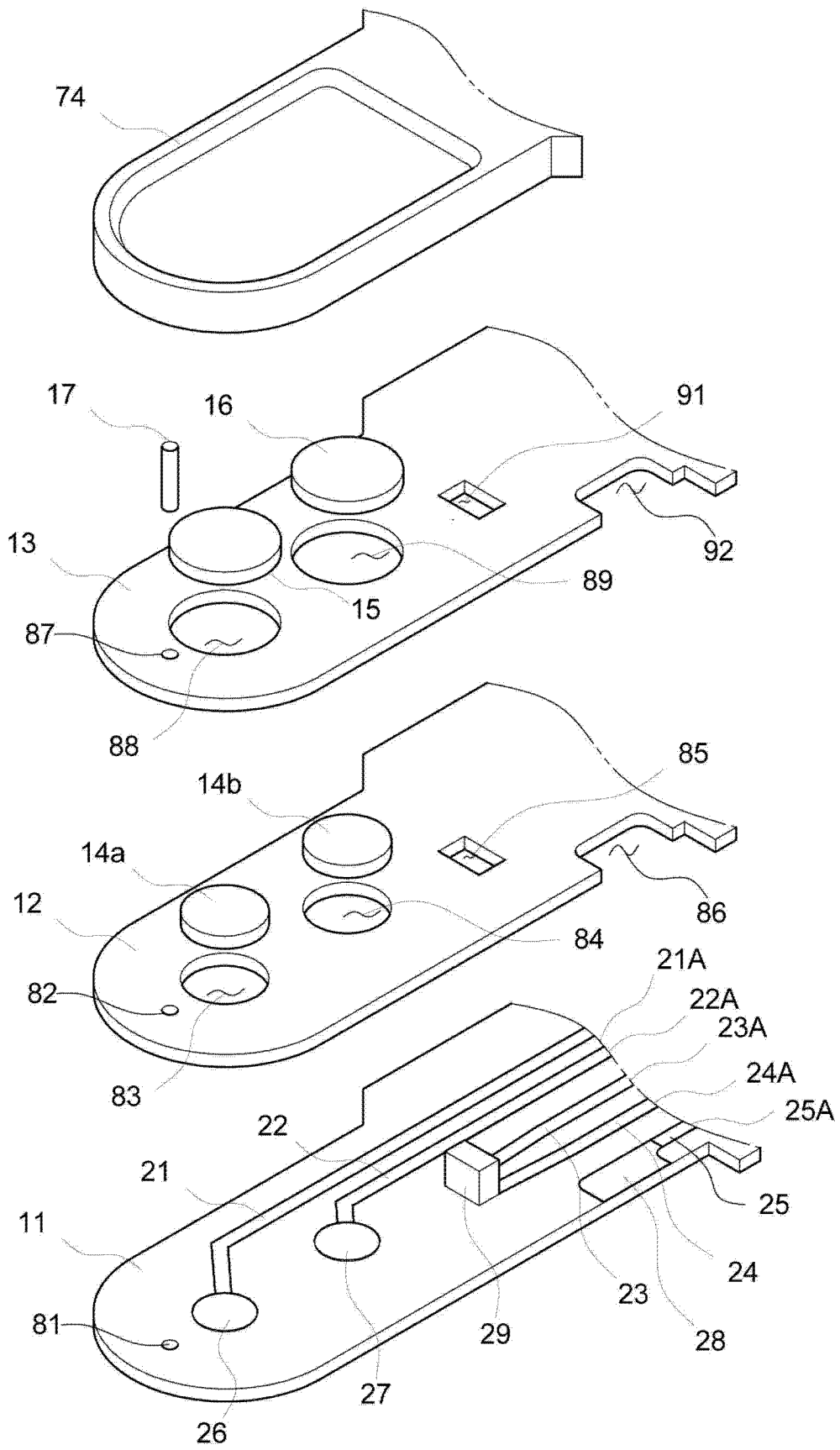


图 3

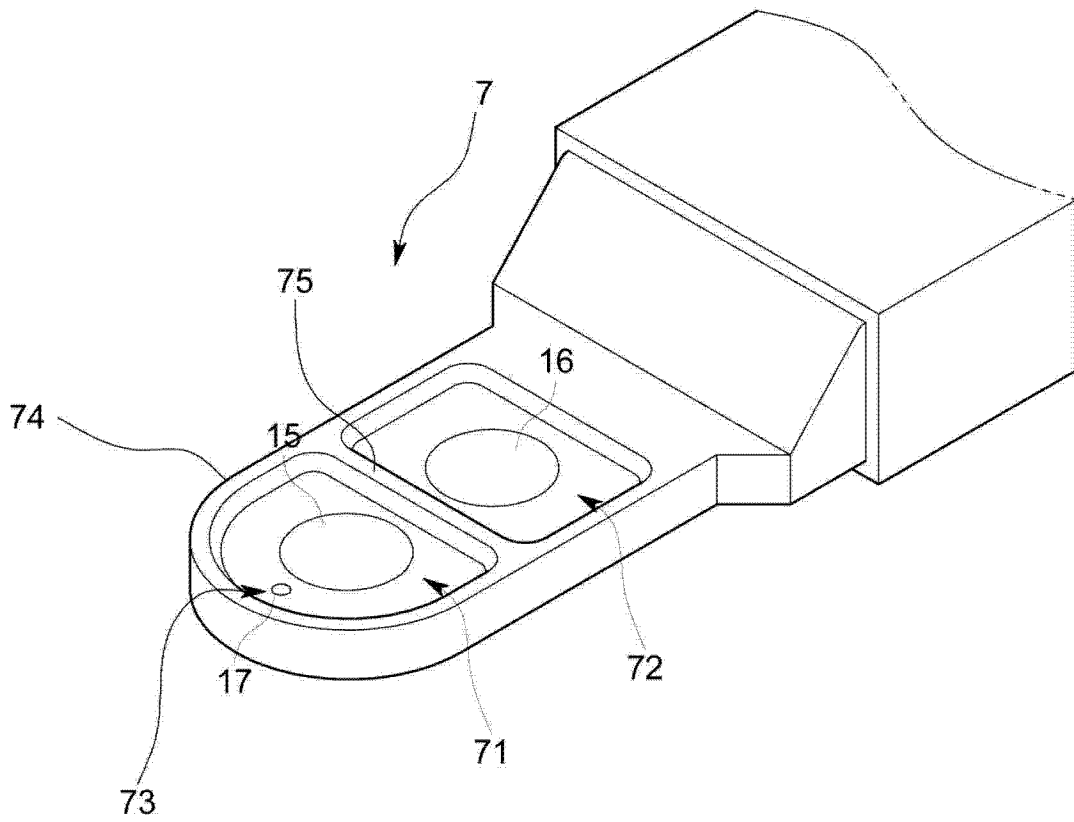


图 4