



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103534588 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 22

(21) 申请号 201180070632. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 12. 02

G01N 27/48(2006. 01)

(30) 优先权数据

2011-148909 2011. 07. 05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/006771 2011. 12. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/005268 JA 2013. 01. 10

(71) 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 有本聪

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 周欣 陈建全

权利要求书4页 说明书13页 附图4页

(54) 发明名称

通过置换式溶出法对化学物质进行定量的方法

(57) 摘要

本发明的一个目的在于提供通过置换式溶出法以高精度对化学物质进行定量的方法。提供对试料溶液中含有的化学物质进行定量的方法。该方法包含准备具备一对工作电极即第1工作电极以及第2工作电极、对电极、以及凝胶被覆电极的测定系的工序,其中,凝胶被覆电极具备电极面、溶出凝胶、以及保护凝胶,该保护凝胶被覆溶出凝胶。

1. 一种对试料溶液中含有的化学物质进行定量的方法,其是具备以下工序的方法:

准备测定系的工序 (a),其中,

所述测定系具备一对工作电极、对电极、以及凝胶被覆电极,

所述一对工作电极由第 1 工作电极以及第 2 工作电极构成,

所述凝胶被覆电极具备电极面、溶出凝胶、以及保护凝胶,

所述电极面具备银,

所述溶出凝胶被覆所述电极面,

所述溶出凝胶含有基准电解质以及离子液体,

所述溶出凝胶不含水,

所述离子液体由阳离子以及阴离子构成,

所述基准电解质由所述阳离子以及卤离子构成,

所述保护凝胶被覆所述溶出凝胶,

所述保护凝胶含有疏水性离子液体,但不含有所述基准电解质和水,

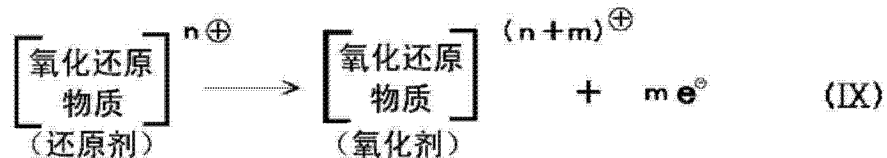
所述凝胶被覆电极、所述第 1 工作电极、所述第 2 工作电极、以及所述对电极与所述试料溶液相接,

所述试料溶液含有所述化学物质以及氧化还原物质、或者含有被氧化还原物质修饰的化学物质;

在将所述第 2 工作电极与所述凝胶被覆电极电连接的状态下,通过恒电位装置对所述第 1 工作电极施加电位,使在所述第 1 工作电极、所述第 2 工作电极、以及所述电极面中分别发生用以下的化学式 (IX) ~ (XI) 表示的反应的工序 (b),

所述第 1 工作电极:

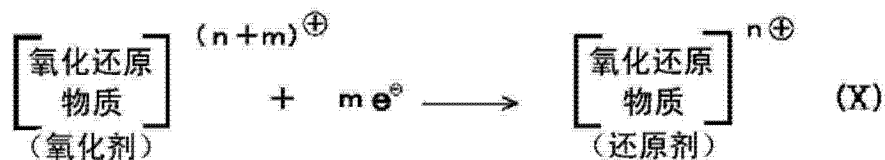
[化学式 3A]



式中, n 表示整数, m 表示正整数;

所述第 2 工作电极:

[化学式 3B]



式中, n 表示整数, m 表示正整数;

所述电极面:

[化学式 3C]



其中, X 表示碘原子、溴原子、或氯原子,

其中,所述卤化银在所述电极面析出;

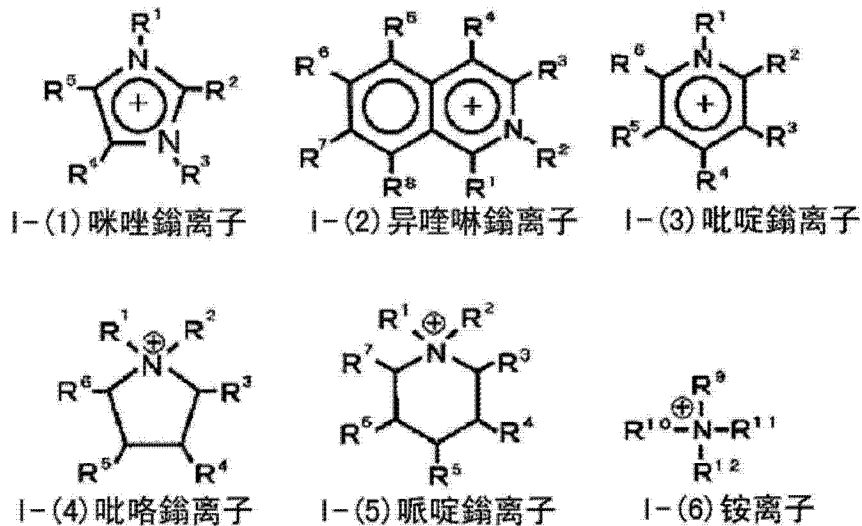
在没有对所述第 1 工作电极以及所述第 2 工作电极施加电位的状态下对所述凝胶被覆电极施加电位,测定流过所述凝胶被覆电极的电流量的工序 (c);以及

基于所述电流量算出所述氧化还原物质即还原剂的浓度,基于所述算出的浓度对所述化学物质进行定量的工序 (d)。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述溶出凝胶含有疏水性离子液体。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述疏水性离子液体由阳离子以及阴离子构成,所述阳离子选自由下述式 I-(1) ~ I-(6)、即

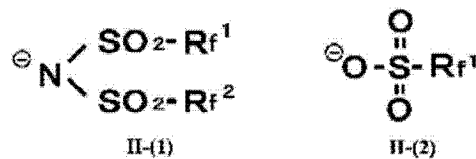
[化学式 1]



组成的组,式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 相同或不同,表示氢原子、可含有杂原子的直链或支链状烷基、芳烷基、或芳基, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 以及 R^{12} 相同或不同,表示可含有杂原子的直链或支链状脂肪族烃基、芳烷基或芳基;

所述阴离子通过下述式 II-(1) 或者 II-(2) 表示,即,

[化学式 2]

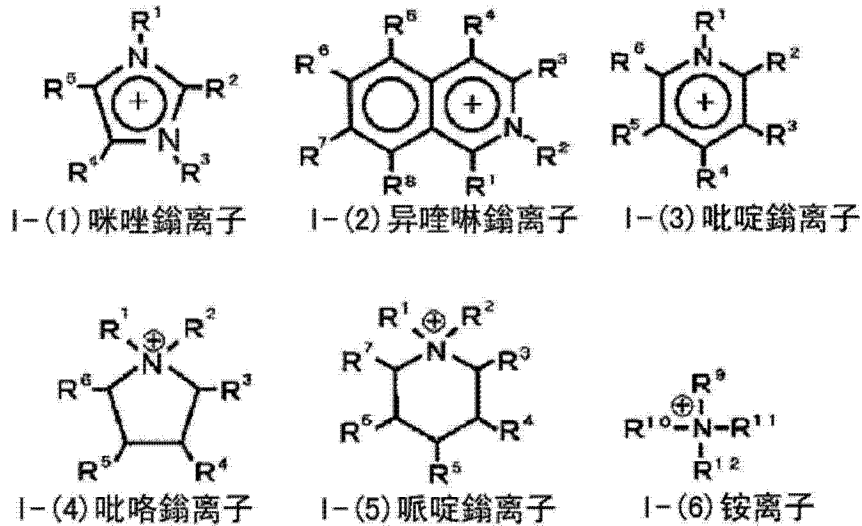


式中, Rf^1 以及 Rf^2 相同或相互不同,表示碳原子数为 1 ~ 4 的全氟烷基。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述溶出凝胶含有亲水性离子液体。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,所述亲水性离子液体由阳离子以及阴离子构成,所述阳离子选自由下述式 I-(1) ~ I-(6)、即

[化学式 1]



组成的组,式中, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 以及 R^8 相同或不同,表示氢原子、可含有杂原子的直链或支链状烷基、芳烷基、或芳基, R^9, R^{10}, R^{11} 以及 R^{12} 相同或不同,表示可含有杂原子的直链或支链状脂肪族烃基、芳烷基或芳基,

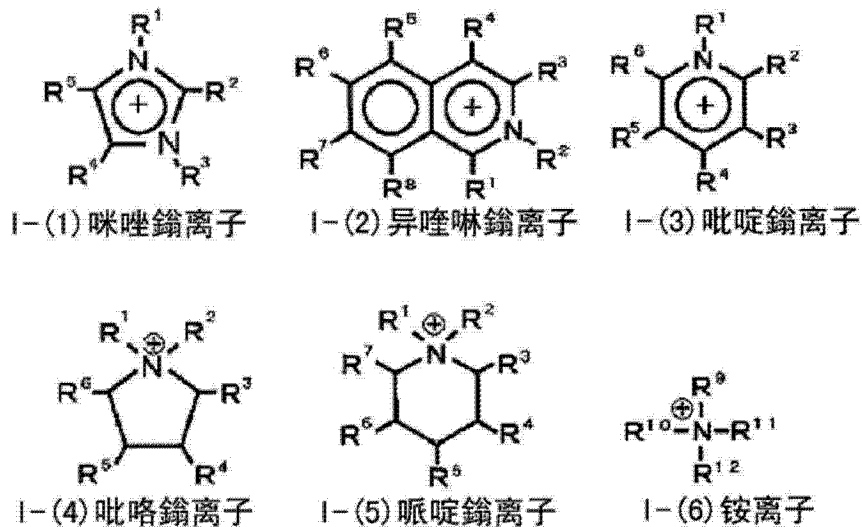
所述阴离子通过下述式 III-(1) 或者 III-(2) 表示,即,

III-(1) 四氟硼酸根离子

III-(2) 卤离子。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述基准电解质由阳离子以及卤离子构成,所述阳离子选自由下述式 I-(1) ~ I-(6)、即

[化学式 1]

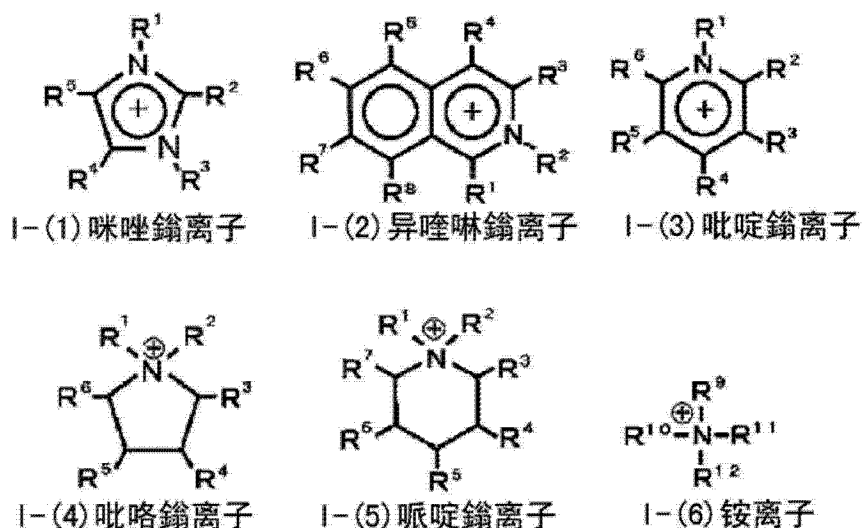


组成的组,式中, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 以及 R^8 相同或不同,表示氢原子、可含有杂原子的直链或支链状烷基、芳烷基、或芳基, R^9, R^{10}, R^{11} 以及 R^{12} 相同或不同,表示可含有杂原子的直链或支链状脂肪族烃基、芳烷基或芳基。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述保护凝胶中含有的疏水性离子液体由阳离子以及阴离子构成,

所述阳离子选自由下述式 I-(1) ~ I-(6)、即

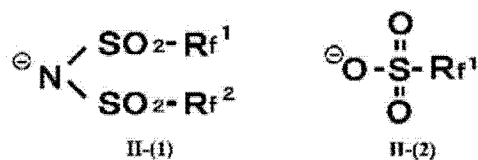
[化学式 1]



组成的组,式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 相同或不同,表示氢原子、可含有杂原子的直链或支链状烷基、芳烷基、或芳基, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 以及 R^{12} 相同或不同,表示可含有杂原子的直链或支链状脂肪族烃基、芳烷基或芳基,

所述阴离子通过下述式 II-(1) 或者 II-(2) 表示,即,

[化学式 2]



式中, Rf^1 以及 Rf^2 相同或相互不同,表示碳原子数为 1 ~ 4 的全氟烷基。

通过置换式溶出法对化学物质进行定量的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过置换式溶出法 (substitutional stripping) 对化学物质进行定量的方法。

背景技术

[0002] 背景技术

[0003] 专利文献 1 公开了置换式溶出法。置换式溶出法可以对溶液中含有的化学物质电化学地进行高精度的定量。

[0004] 图 1 表示专利文献 1 所公开的用于置换式溶出法的系统。

[0005] 该系统具备一对梳型工作电极 1a 以及 1b、溶出电极 2、参比电极 3、对电极 4、溶液 5、溶出液 6、盐桥 7、离子导体 8、恒电位装置 9、记录仪 10 和开关箱 11。

[0006] 溶液 5 含有待定量的化学物质以及氧化还原物质。溶出液 6 含有基准电解质以及支持电解质。

[0007] 图 2 表示专利文献 1 中公开的置换式溶出法中所用的传感器芯片 101a。

[0008] 传感器芯片 101a 在表面具备多个电极 2~4。进而,容器 64 覆盖传感器芯片 101a 的表面。容器 64 具备第 1 贯通开口部 64a 以及第 2 贯通开口部 64b。溶液 5 以及溶出液 6 分别供给到第 1 贯通开口部 64a 以及第 2 贯通开口部 64b。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1: 日本专利第 3289059 号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 溶出液 6 的蒸发使基准电解质的浓度发生变化。这使得化学物质的定量精度下降。

[0014] 本发明的一个目的在于,提供通过置换式溶出法以高精度对化学物质进行定量的方法。

[0015] 解决问题的手段

[0016] 1、一种对试料溶液中含有的化学物质进行定量的方法,其是具备以下工序的方法:

[0017] 准备测定系的工序 (a),其中,

[0018] 所述测定系具备一对工作电极、对电极、以及凝胶被覆电极,

[0019] 所述一对工作电极由第 1 工作电极以及第 2 工作电极构成,

[0020] 所述凝胶被覆电极具备电极面、溶出凝胶、以及保护凝胶,

[0021] 所述电极面具备银,

[0022] 所述溶出凝胶被覆所述电极面,

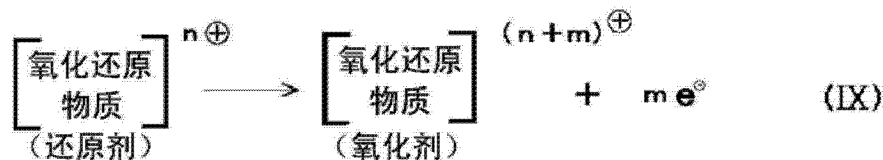
- [0023] 所述溶出凝胶含有基准电解质以及离子液体，
 [0024] 所述溶出凝胶不含水，
 [0025] 所述离子液体由阳离子以及阴离子构成，
 [0026] 所述基准电解质由所述阳离子以及卤离子构成，
 [0027] 所述保护凝胶被覆所述溶出凝胶，
 [0028] 所述保护凝胶含有疏水性离子液体，但不含有所述基准电解质和水，
 [0029] 所述凝胶被覆电极、所述第 1 工作电极、所述第 2 工作电极、以及所述对电极与所述试料溶液相接，
 [0030] 所述试料溶液含有所述化学物质以及氧化还原物质、或者含有被氧化还原物质修饰的化学物质，

[0031] 在将所述第 2 工作电极与所述凝胶被覆电极电连接的状态下，通过恒电位装置对所述第 1 工作电极施加电位，使在所述第 1 工作电极、所述第 2 工作电极、以及所述电极面中分别发生用以下的化学式 (IX) ~ (XI) 表示的反应的工序 (b)，

[0032] 所述第 1 工作电极

[0033] [化学式 3A]

[0034]

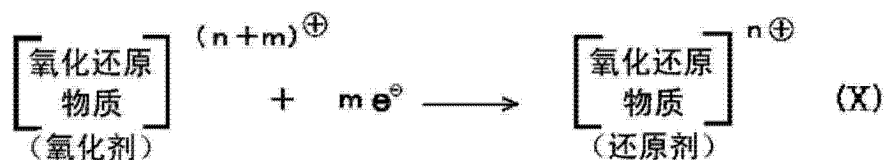


[0035] (式中, n 表示整数, m 表示正整数。)

[0036] 所述第 2 工作电极

[0037] [化学式 3B]

[0038]



[0039] (式中, n 表示整数, m 表示正整数。)

[0040] 所述电极面

[0041] [化学式 3C]

[0042]



[0043] (其中, X 表示碘原子、溴原子、或氯原子)

[0044] 其中, 所述卤化银在所述电极面析出,

[0045] 在没有对所述第 1 工作电极以及所述第 2 工作电极施加电位的状态下, 对所述凝胶被覆电极施加电位, 测定流过所述凝胶被覆电极的电流量的工序 (c), 以及

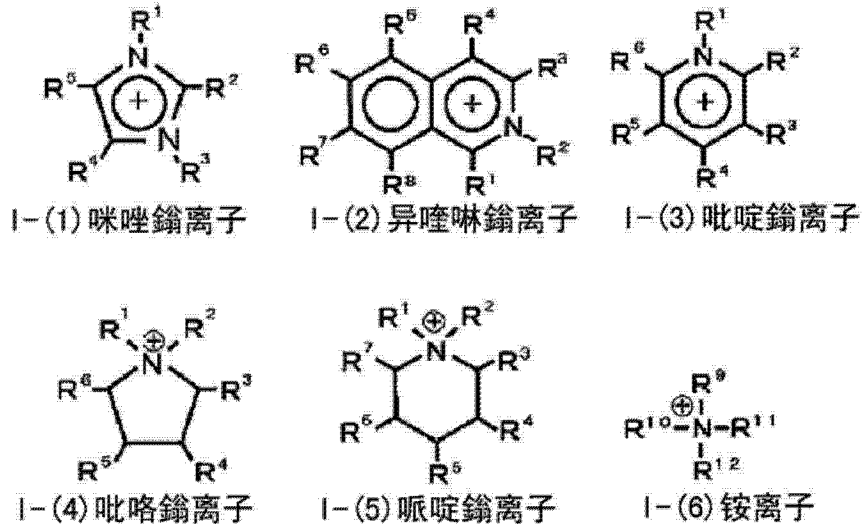
[0046] 基于所述电流算出所述氧化还原物质 (还原剂) 的浓度, 基于所述算出的浓度对所述化学物质进行定量的工序 (d)。

[0047] 2、根据项目 1 所述的方法,其中,所述溶出凝胶含有疏水性离子液体。

[0048] 3、根据项目 2 所述的方法,其中,所述疏水性离子液体由阳离子以及阴离子构成,所述阳离子选自由下述式 I-(1) ~ I-(6)、即

[0049] [化学式 1]

[0050]

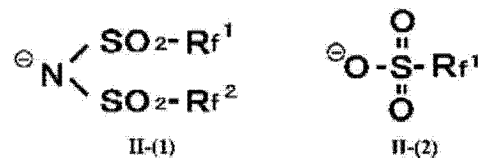


[0051] 组成的组,(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 相同或不同,表示氢原子、可含有杂原子的直链或支链状烷基、芳烷基、或芳基, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 以及 R^{12} 相同或不同,表示可含有杂原子的直链或支链状脂肪族烃基、芳烷基或芳基。)

[0052] 所述阴离子通过下述式 II-(1) 或者 II-(2) 表示,即,

[0053] [化学式 2]

[0054]



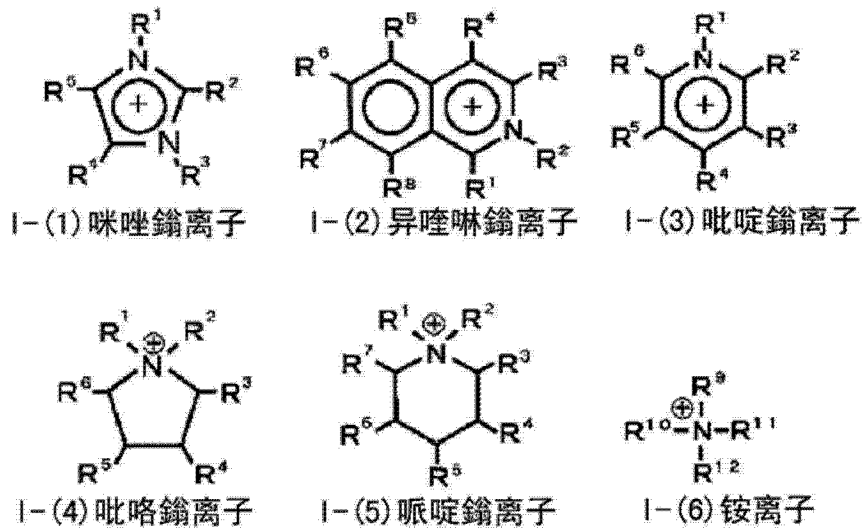
[0055] (式中, Rf^1 以及 Rf^2 相同或相互不同,表示碳原子数为 1 ~ 4 的全氟烷基)。

[0056] 4、根据项目 1 所述的方法,其中所述溶出凝胶含有亲水性离子液体。

[0057] 5、根据项目 4 所述的方法,其中,所述亲水性离子液体由阳离子以及阴离子构成,所述阳离子选自由下述式 I-(1) ~ I-(6)、即

[0058] [化学式 1]

[0059]



[0060] 组成的组, (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 相同或不同, 表示氢原子、可含有杂原子的直链或支链状烷基、芳烷基、或芳基, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 以及 R^{12} 相同或不同, 表示可含有杂原子的直链或支链状脂肪族烃基、芳烷基或芳基。)

[0061] 所述阴离子通过下述式 III-(1) 或者 III-(2) 表示, 即,

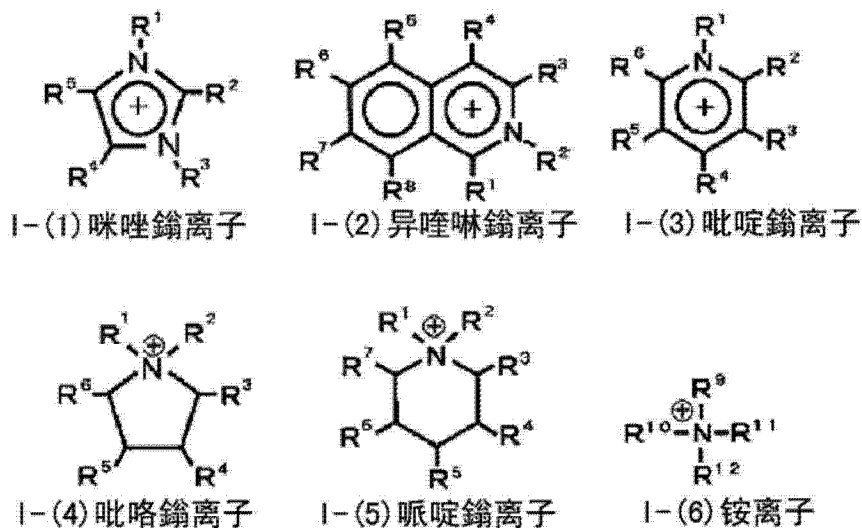
[0062] III-(1) 四氟硼酸根离子

[0063] III-(2) 卤离子。

[0064] 6、根据项目 1 所述的方法, 其中, 所述基准电解质由阳离子以及卤离子构成, 所述阳离子选自由下述式 I-(1) ~ I-(6)、即

[0065] [化学式 1]

[0066]



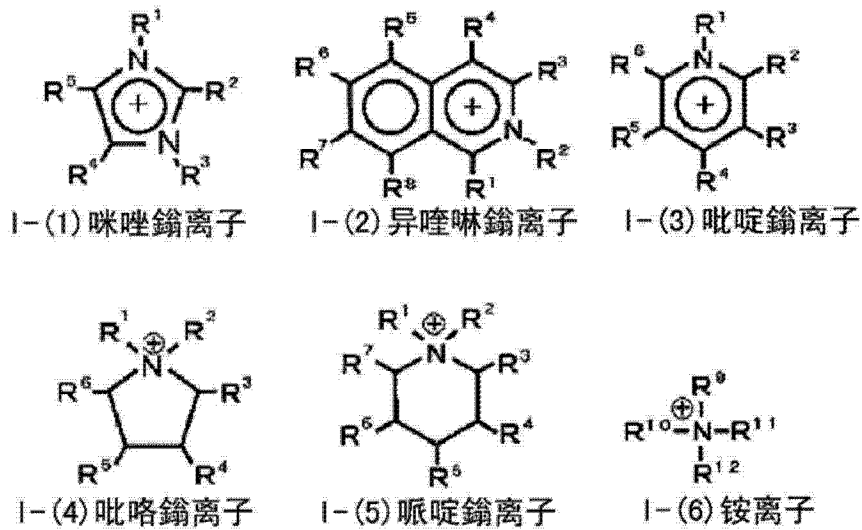
[0067] 组成的组, (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 相同或不同, 表示氢原子、可含有杂原子的直链或支链状烷基、芳烷基、或芳基, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 以及 R^{12} 相同或不同, 表示可含有杂原子的直链或支链状脂肪族烃基、芳烷基或芳基)。

[0068] 7、根据项目 1 所述的方法, 其中, 所述保护凝胶中含有的疏水性离子液体由阳离子以及阴离子构成,

[0069] 所述阳离子选自由下述式 I-(1) ~ I-(6)、即

[0070] [化学式 1]

[0071]

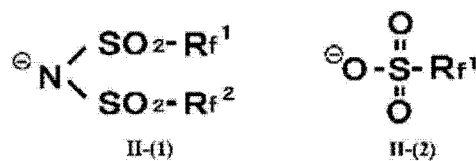


[0072] 组成的组, (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 相同或不同, 表示氢原子、可含有杂原子的直链或支链状烷基、芳烷基、或芳基, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 以及 R^{12} 相同或不同, 表示可含有杂原子的直链或支链状脂肪族烃基、芳烷基或芳基)。

[0073] 所述阴离子通过下述式 II-(1) 或者 II-(2) 表示, 即,

[0074] [化学式 2]

[0075]



[0076] (式中, Rf^1 以及 Rf^2 相同或相互不同, 表示碳原子数为 1 ~ 4 的全氟烷基。)

[0077] 发明效果

[0078] 本发明提供通过置换式溶出法以高精度对化学物质进行定量的方法。

附图说明

[0079] [图 1] 图 1 表示专利文献 1 所公开的、用于置换式溶出法的测定系。

[0080] [图 2] 图 2 表示专利文献 1 所公开的、置换式溶出法中所用的传感器芯片。

[0081] [图 3A] 图 3A 表示实施例中所用的凝胶被覆电极 44。

[0082] [图 3B] 图 3B 表示比较例中所用的凝胶被覆电极。

[0083] [图 4] 图 4 表示例示的实施例以及比较例中所用的电化学单电池 40。

[0084] [图 5] 图 5 表示例示的实施例中得到的线性扫描伏安图。

[0085] [图 6] 图 6 表示比较例中得到的线性扫描伏安图。

具体实施方式

[0086] 以下, 参照图 3 以及图 4 对本发明的实施形态进行说明。

[0087] (工序 (a))

[0088] 首先,准备图 4 所示的测定系。图 4 表示本实施例以及后述的比较例中所用的电化学单电池 40。

[0089] 该测定系具备一对工作电极 41、对电极 43、和凝胶被覆电极 44。测定系优选进一步具备参比电极 42。

[0090] (工作电极 41)

[0091] 一对工作电极 41 由第 1 工作电极 41a 以及第 2 工作电极 41b 构成。第 1 工作电极 41a 以及第 2 工作电极 41b 优选相互对置且咬合。即,各第 1 工作电极 41a 以及第 2 工作电极 41b 优选为梳型。

[0092] 如图 4 所示,第 1 工作电极 41a 以及第 2 工作电极 41b 优选形成在基板上。

[0093] 从相对于电化学反应的稳定性的观点出发,第 1 工作电极 41a 以及第 2 工作电极 41b 的材料的例子为金、铂、或者玻璃碳。

[0094] (参比电极 42)

[0095] 参比电极 42 的例子是银 / 氯化银电极。

[0096] (对电极 43)

[0097] 与一对工作电极 41 相同,从相对于电化学反应的稳定性的观点出发,对电极 43 的材料的例子为金、铂、或者玻璃碳。

[0098] (凝胶被覆电极 44)

[0099] 凝胶被覆电极 44 具备电极面 21、溶出凝胶 22、以及保护凝胶 23。如图 3A 所示,凝胶被覆电极 44 优选在棒状的绝缘部 24 的一端具备这些。棒状的绝缘部 24 的另一端可以设置导线部 25。导线部 25 介由绝缘部 24 的内部与电极面 21 电连接。

[0100] (电极面 21)

[0101] 电极面 21 由银形成。

[0102] (溶出凝胶 22)

[0103] 溶出凝胶 22 覆盖电极面 21。溶出凝胶 22 优选为薄膜。溶出凝胶 22 含有基准电解质以及离子液体。离子液体可以是疏水性或者亲水性中的任一种。

[0104] 离子液体作为支持电解质而发挥功能。

[0105] 溶出凝胶 22 可以通过以下的方式形成。

[0106] 首先,在密闭容器中将疏水性聚合物通过超声波一边冰冷却一边溶解于丙酮这样的溶剂中,调制溶液。该疏水性聚合物的例子为偏二氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、或聚丙烯酸丁酯。

[0107] 接着,将 1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓碘化物这样的基准电解质以及 1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓双三氟甲磺酰亚胺这样的离子液体添加到该溶液中。然后,搅拌该溶液,然后,滴加到电极面 21 上。最后,使溶剂蒸发。这样,可以在电极面 21 上形成溶出凝胶 22。

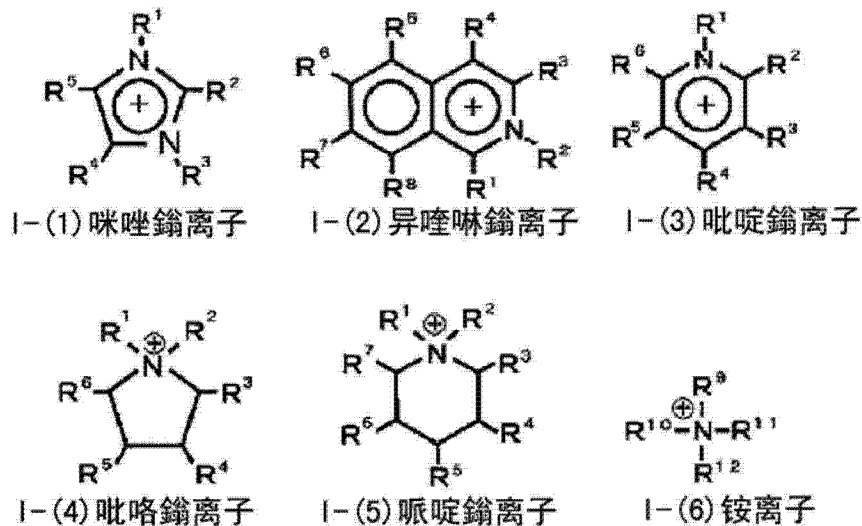
[0108] 溶出凝胶 22 实质上不含水。其理由如后所述。

[0109] 疏水性的离子液体由以下所记载的阳离子以及阴离子构成。具体而言,该阳离子选自组 I。此外,该阴离子选自组 II。

[0110] 组 I 由下述式 I-(1) ~ I-(6) 所示的阳离子构成:

[0111] [化学式 1]

[0112]



[0113] (式中, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 以及 R^8 相同或不同, 表示氢原子、可含有杂原子的直链或支链状烷基、芳烷基、或芳基, R^9, R^{10}, R^{11} 以及 R^{12} 相同或不同, 表示可含有杂原子的直链或支链状脂肪族烃基、芳烷基、或芳基。)

[0114] 用式 I-(1) 表示的咪唑鎓离子中, 优选地, R^1 选自由甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、以及叔丁基组成的组, R^2 为氢原子或甲基, R^3 为可含有杂原子的具有 1 ~ 6 的碳原子数的烷基, R^4 以及 R^5 为氢原子。

[0115] 用式 I-(2) 表示的异喹啉鎓离子中, 优选地, R^2 为碳原子数为 1 ~ 6 的可含有杂原子的碳原子, $R^1, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 以及 R^8 为氢原子。

[0116] 用式 I-(3) 表示的吡啶鎓离子中, 优选地, R^1 为可含有杂原子的碳原子数为 1 ~ 6 的烷基, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 为氢原子。

[0117] 用式 I-(4) 表示的吡咯鎓离子中, 优选地, R^1 选自由甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、以及叔丁基组成的组, R^2 为碳原子数为 1 ~ 6 的烷基, 可含有杂原子, R^3, R^4, R^5 以及 R^6 为氢原子。

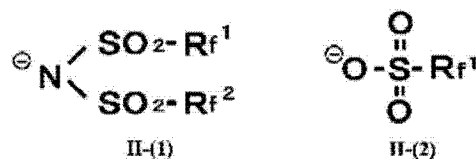
[0118] 用式 I-(5) 表示的哌啶鎓离子中, 优选地, R^1 选自由甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、以及叔丁基组成的组, R^2 为碳原子数为 1 ~ 6 的可含有杂原子的碳原子, R^3, R^4, R^5, R^6 以及 R^7 为氢原子。

[0119] 用式 I-(6) 表示的铵离子中, 优选地, R^9, R^{10}, R^{11} 以及 R^{12} 相同或不同, 为可含有杂原子的碳原子数为 1 ~ 6 的烷基、苯基或苄基。

[0120] 上述的组 II 由下述式 II-(1) 以及 II-(2) 所表示的阴离子构成:

[0121] [化学式 2]

[0122]



[0123] (式中, Rf^1 以及 Rf^2 相同或相互不同, 表示碳原子数为 1 ~ 4 的全氟烷基)。

[0124] 用式 II-(1) 表示的阴离子中, 优选地, Rf^1 以及 Rf^2 均为全氟甲基、或全氟乙基。

[0125] 用式 II-(2) 表示的阴离子中, 优选 Rf^1 为三氟甲基。

- [0126] 更具体而言,疏水性离子液体的材料的例子如以下所记载:
- [0127] 1,3-二甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰亚胺),
- [0128] 1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲烷磺基)酰亚胺,
- [0129] 1-乙基-3-甲基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐,
- [0130] 1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(五氟乙烷磺基)酰亚胺,
- [0131] 1,3-二乙基咪唑鎓双(三氟甲烷磺基)酰亚胺,
- [0132] 1,3-二乙基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐,
- [0133] 1-丁基-3-乙基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐,
- [0134] 1,2-二甲基-3-乙基咪唑鎓双(三氟甲烷磺基)酰亚胺,
- [0135] 1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲烷磺基)酰亚胺,
- [0136] 1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐,
- [0137] 1-异丙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲烷磺基)酰亚胺,
- [0138] 1,2-二甲基-3-丙基咪唑鎓双(三氟甲烷磺基)酰亚胺,
- [0139] N,N-丙基甲基吡咯鎓双(三氟甲烷磺基)酰亚胺,
- [0140] 丙基三甲基铵双(三氟甲烷磺基)酰亚胺,
- [0141] N,N-甲基丙基哌啶鎓双(三氟甲烷磺基)酰亚胺以及
- [0142] N-丁基吡啶鎓双(三氟甲烷磺基)酰亚胺。
- [0143] 亲水性的离子液体由上述阳离子以及以下的阴离子构成。具体而言,该阳离子选自组 I。此外,该阴离子选自组 III。
- [0144] 组 III 由通过下述式 III-(1) 以及 III-(2) 表示的阴离子构成:
- [0145] III-(1) 四氟硼酸根离子,以及
- [0146] III-(2) 卤离子。
- [0147] 更具体而言,亲水性离子液体的材料的例子如以下记载:
- [0148] 1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐,
- [0149] 1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐,
- [0150] 1-甲基-3-丙基咪唑鎓四氟硼酸盐,
- [0151] 1-丁基-3-甲基咪唑鎓碘化物,
- [0152] 1-己基-3-甲基咪唑鎓溴化物,
- [0153] 1-己基-3-甲基咪唑鎓氯化物,
- [0154] 1-辛基-3-甲基咪唑鎓氯化物以及
- [0155] N-己基吡啶鎓氯化物。
- [0156] 基准电解质由上述阳离子以及卤离子构成。具体而言,该阳离子选自组 I。而且,所谓卤离子,是氯离子、溴离子或者碘离子。
- [0157] 从溶解度的观点出发,基准电解质优选与离子液体具有相同的阳离子。例如,在基准电解质的阳离子用上述式 I-(1) 表示的情况下,优选离子液体的阳离子也用式 I-(1) 表示。更具体而言,在离子液体为 1-丁基-3-甲基咪唑鎓双三氟甲磺酰亚胺的情况下,基准电解质优选为 1-丁基-3-甲基咪唑鎓卤化物。
- [0158] 其次,对保护凝胶 23 进行详细说明。
- [0159] 保护凝胶 23 覆盖溶出凝胶 22。即,溶出凝胶 22 夹在保护凝胶 23 以及电极面 21

之间。如图 3A 所示,优选保护凝胶 23 覆盖溶出凝胶 22 的全体,以使得通过保护凝胶 23 将溶出凝胶 22 完全掩盖。

[0160] 保护凝胶 23 含有疏水性离子液体,但不含有基准电解质。与溶出凝胶 22 同样地,疏水性离子液体作为支持电解质而发挥功能。保护凝胶 23 以疏水性离子液体不与试料溶液混合的方式形成。

[0161] 保护凝胶 23 可以通过以下的方式形成。

[0162] 与溶出凝胶 22 的情况相同,在密闭容器中,偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物这样的疏水性聚合物通过超声波一边被冰冷却一边溶解于丙酮这样的溶剂中,调制溶液。将 1-丁基-3-甲基咪唑鎓双三氟甲磺酰亚胺这样的疏水性离子液体添加在丙酮溶液中。然后,搅拌溶液,滴加到溶出凝胶 22 上。最后,溶剂被蒸发。这样,形成保护凝胶 23。

[0163] 凝胶被覆电极 44、第 1 工作电极 41a、第 2 工作电极 41b、以及对电极 43 与试料溶液 45 相接。更具体而言,如图 4 所示,各电极的至少一部分浸渍在试料溶液 45 中。

[0164] 试料溶液 45 中含有被定量的化学物质以及氧化还原物质。该化学物质的例子有抗原、抗体、核酸、细胞、细菌、病毒、半抗原、糖类。本发明中,试料溶液 45 含有还原状态的氧化还原物质。被定量的化学物质以及氧化还原物质可以是不同的物质。例如,被定量的化学物质为酶,且氧化还原物质为氰亚铁酸钾这样的电子介体。或者,被定量的化学物质也可以被氧化还原物质修饰。被氧化还原物质修饰的这样的化学物质的例子为被二茂铁羧酸(以下记为“FcCOOH”)修饰的蛋白质。

[0165] (工序 (b))

[0166] 在根据工序 (a) 准备了测定系后,进行工序 (b)。

[0167] 在工序 (b) 中,在第 2 工作电极 41b 与凝胶被覆电极 44 电连接的状态下,通过恒电位装置 47 向第 1 工作电极 41a 施加电位。具体而言,图 4 所示的开关 46a 连接在端子 A 上。开关 46b 也连接在端子 A 上。

[0168] 这样,在一对梳型工作电极 41 之间形成了氧化还原循环。

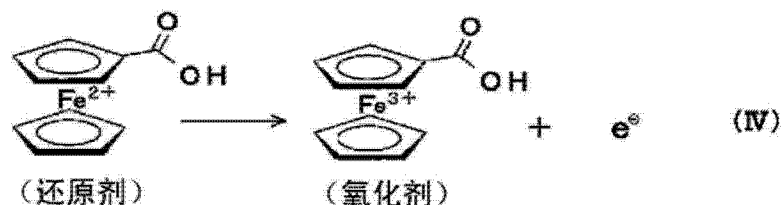
[0169] 在氧化还原物质为二茂铁羧酸的情况下,在第 1 工作电极 41a、第 2 工作电极 41b、以及凝胶被覆电极 44 上,发生以下的化学式 (IV) ~ (VI) 所示的反应。

[0170] 卤化银在由银形成的电极面 21 的表面上析出。

[0171] 第 1 工作电极 41a:

[0172] [化学式 4]

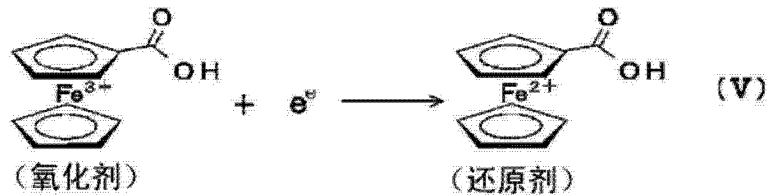
[0173]



[0174] 第 2 工作电极 41b:

[0175] [化学式 5]

[0176]



[0177] 凝胶被覆电极 44:

[0178] [化学式 6]

[0179]



[0180] (式中, X 表示碘原子、溴原子、或者氯原子。)

[0181] (工序 (c))

[0182] 工序 (b) 之后, 进行工序 (c)。

[0183] 在工序 (c) 中, 在第 1 工作电极 41a 以及第 2 工作电极 41b 上不施加电位。该状态下, 对凝胶被覆电极 44 施加电位。优选使用恒电位装置 47, 凝胶被覆电极 44 被扫描。更具体而言, 图 4 中, 开关 46a 连接在端子 B 上。开关 46b 也连接在端子 B 上。如以下的化学式 (VII) 所示, 工序 (b) 中析出的卤化银在工序 (c) 中被电分解, 生成的卤离子溶解于溶出凝胶 22 中。在电极面 21 上生成银。

[0184] 凝胶被覆电极 44:

[0185] [化学式 7]

[0186]



[0187] (式中, X 表示碘原子、溴原子、或氯原子。)

[0188] 万一溶出凝胶 22 中含有水, 则该水会抑制式 (VI) 所示的反应。这是因为水与卤离子具有亲和性。因此, 溶出凝胶 22 中不含水。但是, 只要对定量精度没有不良影响, 则溶出凝胶 22 可以含有微量的水。由于离子液体为不挥发性, 因此在工序 (b) 以及工序 (c) 中, 与现有技术不同, 溶出凝胶 22 的蒸发被抑制。由此, 基准电解质的浓度被维持。其结果是, 化学物质的定量变得更准确。这构成了本发明的特征。

[0189] 工序 (b) 中, 施加一定电位的时间越长, 卤化银的析出量越增加, 可以达到更高的感度。

[0190] (工序 (d))

[0191] 工序 (c) 的溶解时中所流过的电流量与卤化银的析出量成比例。卤化银的析出量与氧化还原物质 (还原剂) 的浓度和工序 (b) 中施加电位的的时间的乘积成比例。即, 满足以下的等式。

[0192] [数学式 1]

[0193]

$$\left(\begin{array}{c} \text{卤化银的} \\ \text{析出量} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{氧化还原物质} \\ \text{(还原剂)} \\ \text{的浓度} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{工序 (b) 中施加} \\ \text{电位的时间} \end{array} \right)$$

[0194] 因此, 从工序 (c) 中流过的电流量可以算出氧化还原物质 (还原剂) 的浓度。基于

这样算出的氧化还原物质（还原剂）的浓度，化学物质被定量。当然，与一般的方法相同，在从电流将化学物质定量时，使用预先准备的校正曲线。

[0195] （实施例）

[0196] 以下，对本发明的例示的实施例进行说明。

[0197] （凝胶被覆电极 44 的制作）

[0198] 图 3A 表示实施例中所用的凝胶被覆电极 44。凝胶被覆电极 44 通过以下的方式制作。

[0199] 在密闭容器中，50 毫克的偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物（Aldrich 制）通过超声波一边冰冷却一边溶解于 1 毫升的丙酮中，调制了丙酮溶液。该共聚物具有 47 万的平均分子量。

[0200] 将含有 100mM 的 1-丁基-3-甲基咪唑鎓碘化物（和光纯药工业制）的 50 微升的 1-丁基-3-甲基咪唑鎓双三氟甲磺酰亚胺（东京化成工业制）添加到丙酮溶液中，充分搅拌。这样调制了第 1 原料溶液。

[0201] 与第 1 原料溶液的情况相同，将 50 微升的 1-丁基-3-甲基咪唑鎓双三氟甲磺酰亚胺添加到丙酮溶液中，充分搅拌。这样，调制了第 2 原料溶液。

[0202] 将 10 微升的第 1 原料溶液滴加到电极面 21 上。电极面 21 由具有 3.0mm 的直径的银板构成。使丙酮干燥，在电极面 21 的表面形成溶出凝胶 22。接着，以第 2 原料溶液覆盖溶出凝胶 22 的方式，滴加 40 微升的第 2 原料溶液。使丙酮干燥，形成了保护凝胶 23。这样，得到凝胶被覆电极 44。

[0203] （电化学测定）

[0204] 电化学测定以下述方式进行。

[0205] 准备图 4 所示的电化学测定系。该测定系具备一对梳型工作电极 41a/41b、参比电极 42、对电极 43、凝胶被覆电极 44、试料溶液 45、开关箱 46、以及恒电位装置 47。恒电位装置 47 从 BAS 公司以商品名“ALS-660A”得到。

[0206] 参比电极 42 为银/氯化银电极。对电极 43 为铂丝。试料溶液 45 为含有二茂铁羧酸的杜氏（Dulbecco）磷酸缓冲生理盐水（D-PBS：7mM NaCl, 2.7mM KCl, 10mM Na_2HPO_4 , 1.8mM KH_2PO_4 ）。

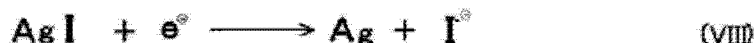
[0207] 首先，将开关 46a 以及 46b 的任一个都与各端子 A 连接，向第一工作电极 41a 施加 60 秒的 0.4V (vs. Ag/AgCl) 的电压（工序 (b)）。在此期间，第二工作电极 41b 与凝胶被覆电极 44 电连接，碘化银在电极面 21 上析出。

[0208] 其次，开关 46a 以及 46b 中的任一个均与端子 B 连接。利用恒电位装置 47，对凝胶被覆电极 44 进行扫描（工序 (c)）。电位扫描范围从 -0.42V 到 -0.52V (vs. Ag/AgCl)。扫描速度为 20mV/s。

[0209] 图 5 表示使用含有 10^{-5}M （参照符号：51）、 10^{-6}M （参照符号：52）、 10^{-7}M （参照符号：53）、 10^{-8}M （参照符号：54）、以及 0M（参照符号：55）的 FcCOOH 的各试料溶液在工序 (c) 中得到的线性扫描伏安图。图 5 所示的电流 51 ~ 54 意味着工序 (b) 中析出的碘化银的电解如以下的化学式 (VIII) 所示地发生。电流伴随着 FcCOOH 的浓度的增加而增大。连在具有 10^{-8}M 的浓度的 FcCOOH 下也可检出电流（请参看具有参照符号 54 的电流）。

[0210] [化学式 8]

[0211]



[0212] (比较例)

[0213] 以下,对本发明的比较例进行说明。

[0214] 在比较例中,除了没有形成保护凝胶 23 以外,制作了与实施例 1 的凝胶被覆电极 44 相同的凝胶被覆电极。图 3B 表示比较例中所用的凝胶被覆电极。使用该凝胶被覆电极,进行了与实施例 1 相同的实验。

[0215] 图 6 表示使用含有 10^{-5}M (参照符号:61)、 10^{-6}M (参照符号:62)、 10^{-7}M (参照符号:63)、以及 0M (参照符号:64) 的 FcCOOH 的试料溶液在工序 (c) 中得到的线性扫描伏安图。只要 FcCOOH 的浓度为 10^{-6}M 以上,则与实施例的情况相同,可观测到来自化学式 (VIII) 的还原电流。但是,具有 10^{-7}M 的浓度的 FcCOOH 没有检出电流(请参看具有参照符号 63 的电流)。

[0216] 溶出凝胶 22 通过保护凝胶 23 而不与试料溶液直接接触。因此,溶出凝胶 22 中含有的碘离子的溶出被抑制。由此,溶出凝胶 22 中含有的碘离子的浓度可以维持一定,提高了检出限。这构成了本发明的特征。

[0217] 产业上的可利用性

[0218] 本发明提供通过置换式溶出法以高精度对化学物质进行定量的方法。

[0219] 符号说明

[0220] 1: 梳型工作电极

[0221] 2: 溶出电极

[0222] 3: 参照电极

[0223] 4: 对电极

[0224] 5: 溶液

[0225] 6: 溶出液

[0226] 7: 盐桥

[0227] 8: 离子导体

[0228] 9: 恒电位装置

[0229] 10: 记录仪

[0230] 11: 开关箱

[0231] 101a: 传感器芯片

[0232] 2a: 溶出电极

[0233] 47a: 梳型工作电极

[0234] 64: 容器

[0235] 21: 电极面

[0236] 22: 溶出凝胶

[0237] 23: 保护凝胶

[0238] 24: 绝缘部

[0239] 25: 导线部

[0240] 40: 电化学单电池

- [0241] 41: 梳型工作电极
- [0242] 41a: 第 1 工作电极
- [0243] 41b: 第 2 工作电极
- [0244] 42: 参比电极
- [0245] 43: 对电极
- [0246] 44: 凝胶被覆电极
- [0247] 45: 试料溶液
- [0248] 46: 开关箱
- [0249] 47: 恒电位装置
- [0250] 51 ~ 55 线性扫描伏安图
- [0251] 61 ~ 64 线性扫描伏安图
- [0252] W 恒电位装置的工作极
- [0253] R 恒电位装置的参比电极
- [0254] C 恒电位装置的对电极

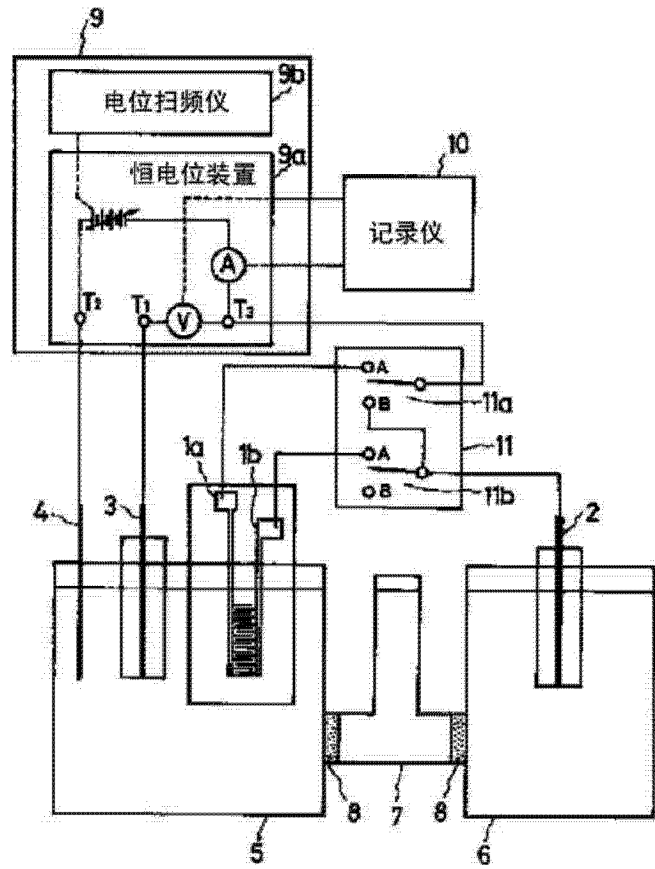


图 1

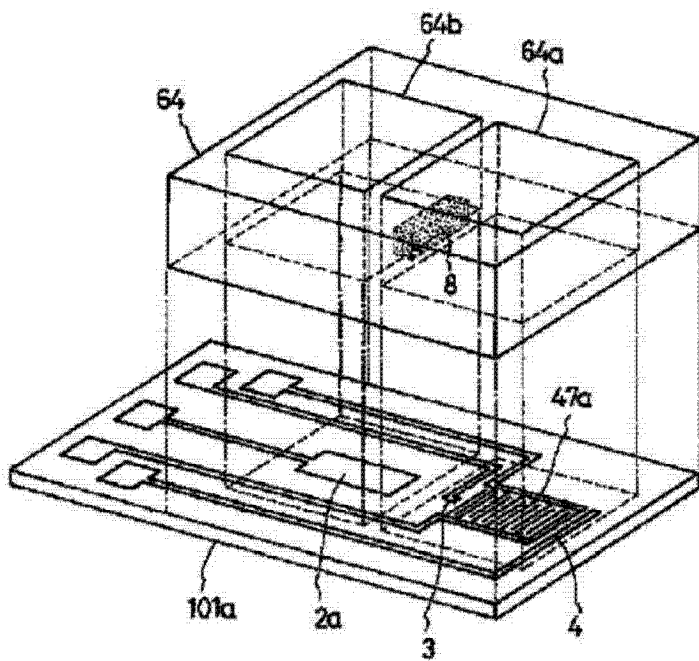


图 2

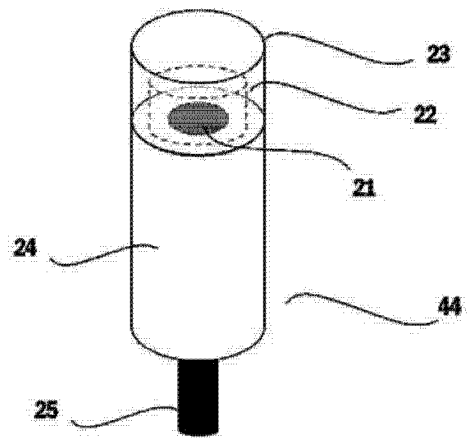


图 3A

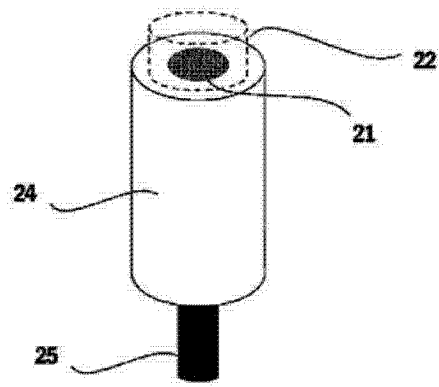


图 3B

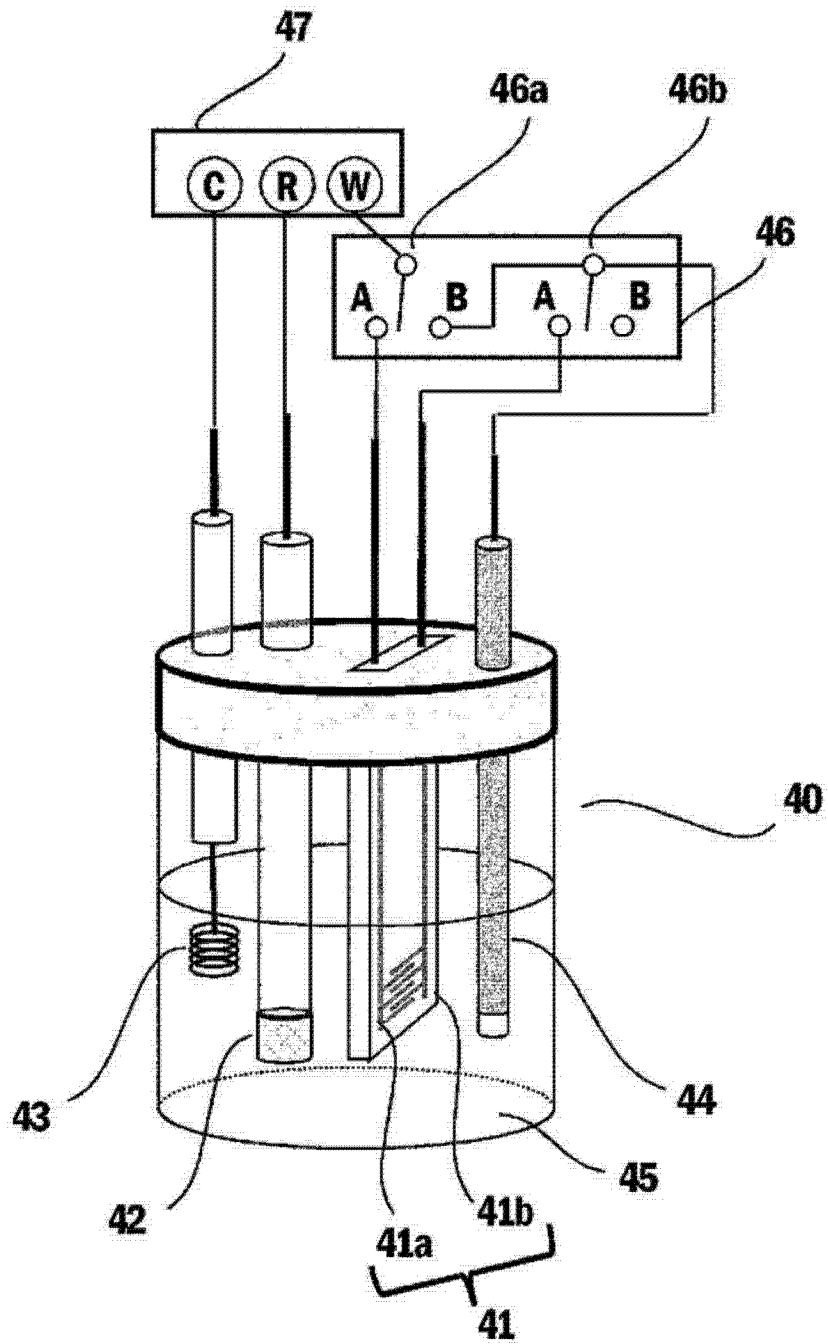


图 4

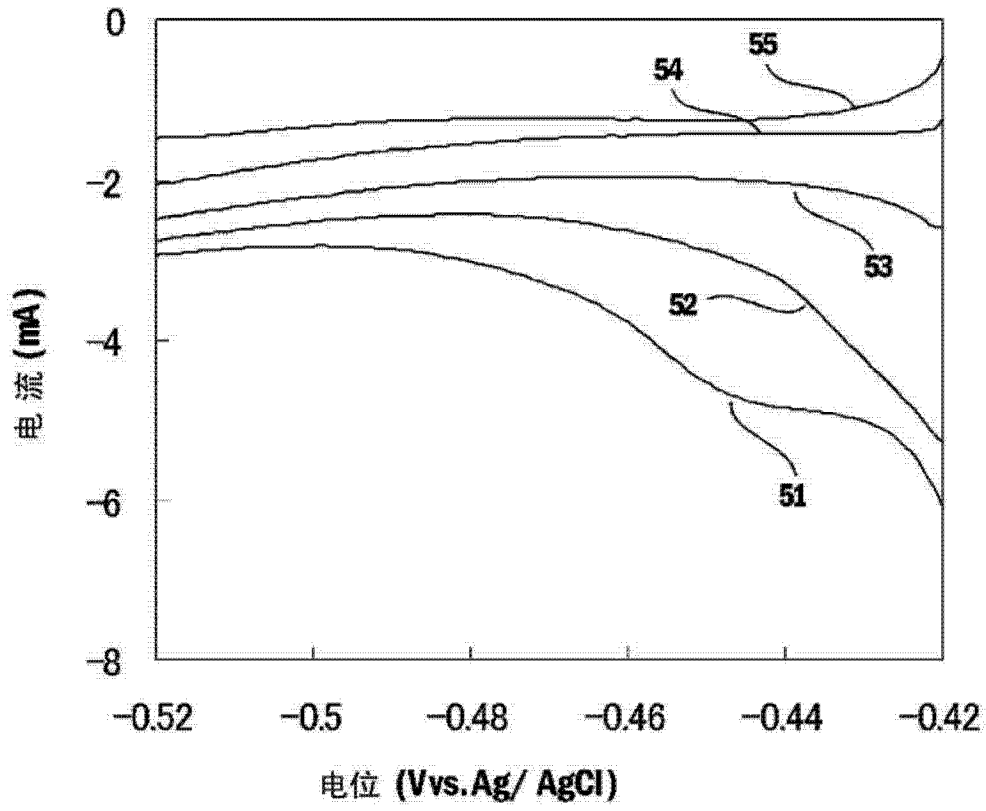


图 5

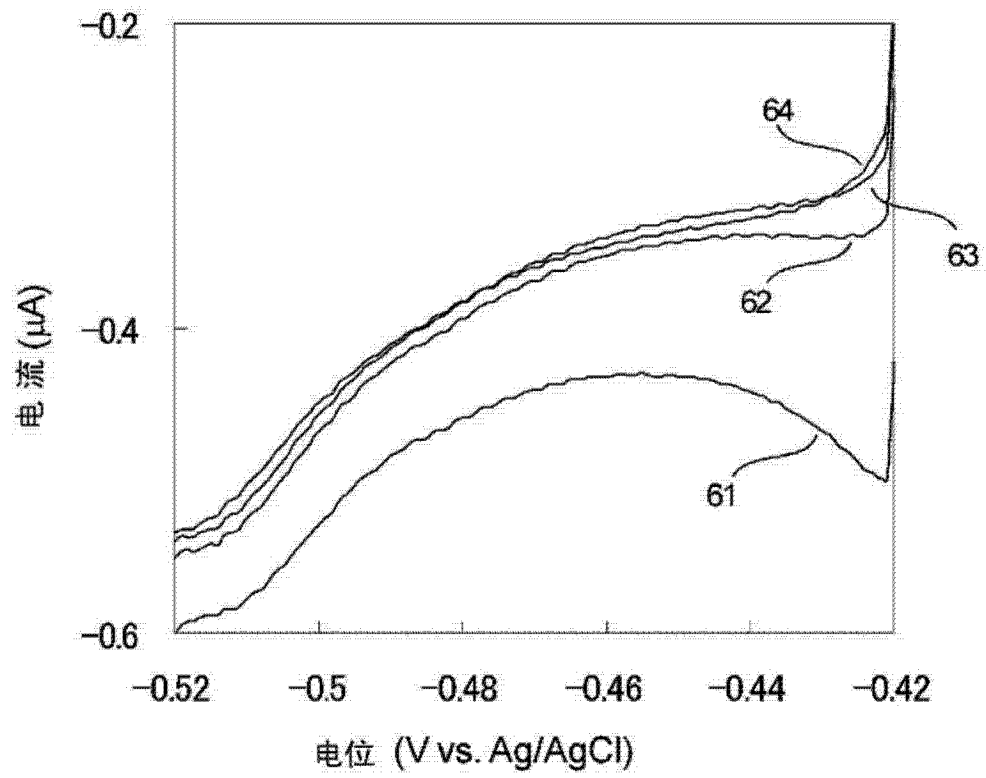


图 6