



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114787618 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 22

(21) 申请号 202080085990.7

(22) 申请日 2020.12.01

(30) 优先权数据

2019-238756 2019.12.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.06.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/044585 2020.12.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/131521 JA 2021.07.01

(71) 申请人 株式会社堀场先进技术

地址 日本京都府京都市

(72) 发明人 宫村和宏

(74) 专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司

公司 11286

专利代理师 包跃华 金玉兰

(51) Int.Cl.

G01N 27/403 (2006.01)

G01N 27/28 (2006.01)

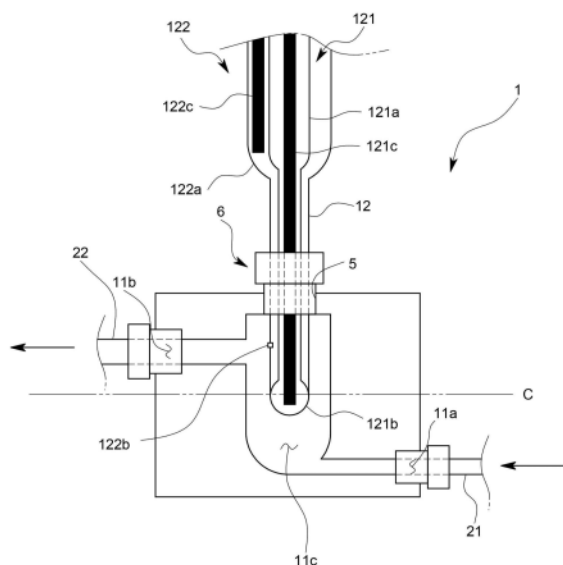
权利要求书2页 说明书12页 附图15页

(54) 发明名称

电化学测定单元、电化学测定装置及电化学测定方法

(57) 摘要

在流动型的测定装置中,即使是例如微量的样品液体,也以简单的构成精度良好地测定其pH等电化学特性值。一种电化学测定单元,其特征在于,设置于供样品液体流动的流路,所述电化学测定单元具备:贮存部,其具有导入所述样品液体的导入口和导出所述样品液体的导出口,并贮存所述样品液体;以及复合电极,其测定贮存于所述贮存部的样品液体的电化学特性,所述导入口以位于所述导出口下方的方式设置,所述复合电极的敏感部在所述贮存部中以位于所述导出口下方的方式设置。



1. 一种电化学测定单元,其特征在于,设置于供样品液体流动的流路,
所述电化学测定单元具备:
贮存部,其具有导入所述样品液体的导入口和导出所述样品液体的导出口,并贮存所述样品液体;以及
复合电极,其对贮存于所述贮存部的样品液体的电化学特性进行测定,
所述导入口以位于所述导出口下方的方式设置,
所述复合电极的敏感部在所述贮存部中以位于所述导出口下方的方式设置。
2. 根据权利要求1所述的电化学测定单元,其特征在于,
所述导入口以位于所述敏感部下方的方式设置。
3. 根据权利要求1或2所述的电化学测定单元,其特征在于,
所述电化学测定单元具备安装机构,所述安装机构以使所述敏感部位位于所述导出口下方的方式安装所述复合电极。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的电化学测定单元,其特征在于,
所述复合电极以所述复合电极的液络部与所述导出口对置的方式安装于所述贮存部。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的电化学测定单元,其特征在于,
所述导出口的直径比所述导入口的直径大。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的电化学测定单元,其特征在于,
所述贮存部具有贮存样品液体的贮存空间,
所述敏感部的下端配置于从所述贮存空间的底壁向上方分离1mm以上的位置。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的电化学测定单元,其特征在于,
所述复合电极为圆顶型。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的电化学测定单元,其特征在于,
所述复合电极为筒状,所述复合电极的浸渍于样品液体的部分的外径被成形为比所述复合电极的其他部分的外径细。
9. 根据权利要求8所述的电化学测定单元,其特征在于,
所述复合电极的浸渍于样品液体的部分的外径为5mm以内。
10. 一种电化学测定装置,其特征在于,具备:
权利要求1所述的电化学测定单元;
流路,其与所述流出口和所述流入口连接,并使样品在该电化学测定单元流通;以及
计算部,其基于由所述复合电极测定的测定值来计算样品的电化学特性值。
11. 一种电化学特性测定方法,其特征在于,使用电化学测定单元,
所述电化学测定单元具备:
贮存部,其具有导入样品液体的导入口和导出所述样品液体的导出口,并贮存所述样品液体;以及
复合电极,其对贮存于所述贮存部的所述样品液体的电化学特性进行测定,
所述导入口设置于所述导出口的下方,
将所述复合电极的敏感部设置于所述导出口的下方来测定所述样品液体的电化学特性。
12. 一种电化学测定单元,其特征在于,设置于供样品液体流动的流路,

所述电化学测定单元具备：
导入所述样品液体的导入口和导出所述样品液体的导出口；
贮存空间，其贮存所述样品液体；以及
电极插入口，其用于将测定样品液体的电化学特性的复合电极插入到所述贮存空间，
所述导入口以位于所述导出口下方的方式设置。

电化学测定单元、电化学测定装置及电化学测定方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于例如pH测定装置等的电化学测定单元、电化学测定装置以及电化学测定方法。

背景技术

[0002] 以往,作为流动型的pH测定装置,如专利文献1和专利文献2所述,有在供样品液体流动的流路内分别独立地配置有具备敏感部的测定电极、以及具备液络部的参比电极的装置。

[0003] 在这样的流动型的测定装置中,由于在流路内分别独立地配置有测定电极和参比电极,因此在pH测定时上述敏感部和上述液络部会与在不同的位置流动的样品液体接触,存在测定产生误差这样的问题。

[0004] 此外,在流动型的测定装置中,如果气泡混入样品液体中并且气泡附着于上述敏感部和/或液络部,则存在对pH测定造成不良影响这样的问题。特别是在样品为微量的情况下,气泡相对于样品液体所占的体积变大,气泡对测定的影响会显著地显现。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平4-012262号公报

[0008] 专利文献2:日本实公平7-036277号公报

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明是鉴于上述那样的问题而做出的,其主要目的在于,在流动型的测定装置中,即使是例如微量的样品液体,也以简单的构成精度良好地测定其pH等电化学特性值。

[0011] 技术方案

[0012] 即,本发明的电化学测定单元的特征在于,设置于供样品液体流动的流路,所述电化学测定单元具备:贮存部,其具有导入所述样品液体的导入口和导出所述样品液体的导出口,并贮存样品液体;以及复合电极,其测定贮存于所述贮存部的样品的电化学特性,所述导入口位于所述导出口的下方,所述复合电极的敏感部以位于所述导出口下方的方式设置。

[0013] 应予说明,在本说明书中的上下方向是指沿着铅垂方向的上下方向。下方不仅包括铅垂方向上的下方,也包括相对于铅垂方向倾斜的下方。

[0014] 根据如此构成的电化学测定单元,由于使用复合电极,所以能够使敏感部与液络部的位置尽可能地接近。其结果为,敏感部和液络部能够与在大致相同的位置流动的样品液体接触,因此,能够在不使用芯片型等特殊的电极的情况下精度良好地测定pH等电化学特性。

[0015] 此外,由于使用复合电极,所以无需在贮存部内将测定电极和参比电极分开配置,

能够使贮存部尽可能地小型化。

[0016] 进一步地,所述导入口位于所述导出口的下方,所述复合电极的敏感部位于所述导出口的下方,因此,从所述导入口流入到所述贮存部内的样品液体从所述贮存部的下方朝向上方流动。

[0017] 其结果为,即使在样品液体中含有气泡的情况下,也容易将气泡从所述导出口向外部排出,因此,能够进一步抑制由气泡所引起的影响,从而更精度良好地测定pH等电化学特性。

[0018] 由于以所述敏感部位于所述导入口上方的方式设置,因此,所述敏感部位于比贮存部的底壁靠上的位置。

[0019] 因此,即使在从所述复合电极的液络部渗出的内部液体的比重大,内部液体滞留于所述贮存部的下部的情况下,也能够将内部液体对电化学测定的影响抑制得小。

[0020] 如果以所述复合电极所具备的液络部与所述导出口对置的方式设置,则容易将从液络部渗出的内部液体从该导出口向所述贮存部外排出。

[0021] 因此,能够抑制因内部液体滞留在所述贮存部内所引起的对样品液体的pH等的影响。

[0022] 如果所述导出口的直径比所述导入口的直径大,则能够抑制由样品液体向所述贮存部流入所引起的所述贮存部的内压上升。

[0023] 其结果为,能够抑制由样品液体从所述复合电极的液络部流入到该复合电极内部所引起的对测定的不良影响。

[0024] 作为具备本发明的电化学测定单元的电化学测定装置,例如能够列举具备:上述那样的电化学测定单元、与所述导入口和所述导出口连接并使样品液体在该电化学单元流通的流路、以及基于由所述复合电极测定的测定值来计算样品液体的电化学特性值的计算部的装置。

[0025] 通过如下电化学特性测定方法也能够同样地起到本发明的效果,该电化学特性测定方法的特征在于,使用电化学测定单元,将复合电极的敏感部设置于导出口的下方来测定样品液体的电化学特性,所述电化学测定单元具备:贮存部,其具有导入所述样品液体的导入口和导出所述样品液体的所述导出口,并贮存所述样品液体;以及所述复合电极,其测定贮存于所述贮存部的样品液体的电化学特性。

[0026] 发明效果

[0027] 根据本发明,在流动型的测定装置中,即使是例如微量的样品液体,也能够以简单的构成精度良好地测定其pH等电化学特性值。

附图说明

[0028] 图1是本发明的一个实施方式的电化学测定装置的整体示意图。

[0029] 图2是本实施方式的电化学测定装置的电化学测定单元部分的放大示意图。

[0030] 图3是从复合电极的轴向观察本实施方式的电化学测定单元而得的剖视图。

[0031] 图4是本实施方式的电化学测定单元的剖视图。

[0032] 图5是本发明的另一实施方式的电化学测定装置的整体示意图。

[0033] 图6是示出本发明的另一实施方式的电化学测定单元的示意图。

- [0034] 图7是本发明的另一实施方式的电化学测定单元部分的放大示意图。
- [0035] 图8是说明本发明的另一实施方式的上述电化学测定单元的固定方法的图。
- [0036] 图9是说明本发明的另一实施方式的上述电化学测定单元的固定方法的图。
- [0037] 图10是示出本发明的另一实施方式的复合电极的定位部件的示意图。
- [0038] 图11是示出本发明的另一实施方式电化学测定单元的示意图。
- [0039] 图12是示出使用实施例1的电化学测定单元而得的测定结果(响应速度)的图表。
- [0040] 图13是示出使用比较例1的电化学测定单元而得的测定结果(响应速度)的图表。
- [0041] 图14是示出使用实施例1的电化学测定单元而得的测定结果(使流量变化的情况)的图表。
- [0042] 图15是示出使用实施例2的电化学测定单元而得的测定结果(使流量变化的情况)的图表。
- [0043] 图16是示出使用比较例1的电化学测定单元而得的测定结果(使流量变化的情况)的图表。
- [0044] 图17是示出使用实施例1的电化学测定单元而得的测定结果(由泵脉动带来的影响)的图表。
- [0045] 图18是示出使用比较例1的电化学测定单元而得的测定结果(由泵脉动带来的影响)的图表。
- [0046] 图19是示出使用实施例1的电化学测定单元而得的测定结果(连续测定)的图表。
- [0047] 符号说明
- [0048] 100…电化学测定装置
- [0049] 1…电化学测定单元
- [0050] 11…贮存部
- [0051] 11a…导入口
- [0052] 11b…导出口
- [0053] 12…复合电极
- [0054] 121b…敏感部
- [0055] 122b…液络部
- [0056] 2…流路
- [0057] 6…安装机构

具体实施方式

[0058] 参照附图对本发明的一个实施方式电化学测定单元1以及电化学测定装置100进行说明。

[0059] 本实施方式电化学测定装置100例如如图1所示,是对从分析装置A流出的微量的样品液体的pH等进行测定的流动型的测定装置。

[0060] 应予说明,在本说明书中,微量是指向上述电化学测定单元1供给的样品液体的流速为2ml/分以下的情况。

[0061] 上述分析装置A例如为离子色谱仪等液相色谱仪。更具体而言,上述分析装置A是被称为例如纳米液相色谱仪、毛细管液相色谱仪、微量液相色谱仪等的低流量液相色谱装

置。

[0062] 该电化学测定装置100例如具备流通样品液体的流路2、设置于该流路内并对样品液体的电化学特性进行测定的电化学测定单元1、基于来自上述电化学测定单元1的测定信号而计算pH等电化学特性值的计算部3、以及显示由该计算部3计算出的电化学特性值的显示部4。

[0063] 上述流路2例如使从液相色谱装置等流出的微量的样品液体流通于上述电化学测定单元1,并具备向上述电化学测定单元1导入样品液体的导入流路21、以及从上述电化学测定单元1导出样品液体的导出流路22。

[0064] 上述导入流路21是例如将从液相色谱仪等流出的样品液体导入到上述电化学测定单元1的流路,能够列举例如由1/16英寸的氟树脂构成的管等通过通用的管形成的流路等。应予说明,在上述导入流路21的下游侧的端部设置有用于将该导入流路21与上述电化学单元连接的连接端口。

[0065] 上述导出流路22是将样品液体从上述电化学测定单元1导出到外部的流路,与上述导入流路21同样地,能够列举例如由1/16英寸的氟树脂构成的管等通过通用的管形成的流路等。应予说明,在上述导出流路22的上游侧的端部设置有用于将该导出流路22与上述电化学测定单元1连接的连接端口。

[0066] 上述计算部3基于来自上述电化学测定单元1的测定信号来计算pH等电化学特性值。该计算部3通过除了例如CPU、存储器、通信端口等数字电路之外,还具备模拟放大器、缓冲器等模拟电路、以及连接这些电路的ADC、DAC等的信息处理电路按照存储在上述存储器的预定的程序,使CPU和/或其周边设备进行协作,从而承担其功能。

[0067] 上述计算部3可以设置于上述电化学测定单元1内,也可以设置于在外部另外准备的通用的PC等。

[0068] 上述显示部4显示由上述计算部3计算出的pH值等电化学特性值,例如,可以利用通用的PC的显示器等,也可以使用安装于上述电化学测定单元1的外表面的显示器。

[0069] 上述电化学测定装置100可以还具备未图示的流量控制部,该流量控制部具备对样品液体的流动进行控制的阀和/或泵等。上述控制部不一定是必须的构成,也可以利用液相色谱装置等所具备的流量控制部。

[0070] 如图2所示,上述电化学测定单元1具备贮存部(也称为电化学测定用单元(cell))11、以及复合电极12,该贮存部11具有导入样品液体的导入口11a以及导出样品液体的导出口11b,并贮存样品液体,该复合电极12对贮存于上述贮存部11的样品液体的电化学特性进行测定。

[0071] 上述贮存部11具备将样品液体贮存于内部的贮存空间11c、与上述贮存空间连通而导入样品液体的导入口11a、以及与上述贮存空间连通而导出样品液体的导出口11b。

[0072] 如果更具体地进行说明,则上述贮存部11是在由例如玻璃、氯乙烯或PFA(全氟烷氧基氟树脂)等形成的长2cm、宽3cm、高1cm左右的长方体形状的树脂块的内部形成贮存空间11c。上述贮存空间11c例如是沿上下方向延伸的圆筒状的空间。该贮存空间11c设为与复合电极的浸渍于样品液体的部分的外径(例如5mm)相对应的空间的大小,并期望以能够以尽可能微量的样品进行准确的测定的方式进行小型化。该贮存空间11c的体积例如优选为 0.1cm^3 以上且 10cm^3 以下,更优选为 0.1cm^3 以上且 5cm^3 以下,特别优选为 0.1cm^3 以上且 2cm^3 以

下。在本实施方式中,该贮存空间11c为例如直径为5mm左右,上下方向的高度为1cm左右的空间。

[0073] 上述导入口11a与上述导入流路21连接,并将从上述导入流路21流入的样品液体供给到上述贮存空间11c。在本实施方式中,上述导入口11a例如是在上述树脂块的侧面开口而成,上述导入口11a的上端以位于比上述贮存空间11c的上下方向上的长度的中央C靠下侧的位置的方式形成。此外,上述导入口11a例如被形成为其下端与贮存部11的底壁成为相同高度。上述导入口11a例如通过沿水平方向形成的直径相同的连通路与上述贮存空间11c连通,且是该直径为0.8mm左右的圆形的开口。

[0074] 上述导出口11b与上述导出流路22连接,并将从上述贮存空间11c流出的样品液体导出到上述导出流路22。上述导出口11b形成于比上述导入口11a靠上侧的位置,在本实施方式中,上述导出口11b例如是在上述树脂块的侧面开口而成,上述导出口11b的下端以位于比上述贮存空间11c的上下方向上的长度的中央C靠上侧的位置的方式形成。上述导出口11b例如通过沿水平方向形成的直径相同的连通路而与上述贮存空间11c连通,且是该直径为1.0mm左右的圆形的开口。

[0075] 这些导入口11a和导出口11b例如如图3所示,以隔着上述贮存空间11c彼此对置的方式设置。

[0076] 如图2所示,上述复合电极12是pH电极121(以下,也称为测定电极)与参比电极122一体构成的电极,并在该复合电极12一体地设置有圆筒状的pH电极支承管121a、以及以包围pH电极支承管121a的外周的方式设置的参比电极支承管122a。应予说明,这些pH电极支承管121a和参比电极支承管122a均由相同组成的玻璃构成。

[0077] 在前端部比参比电极支承管122a的前端部稍微突出的pH电极支承管121a的前端部接合有作为敏感部121b的响应玻璃,在上述参比电极支承管122a的外侧周面以成为尽可能接近上述响应玻璃的位置的方式设置有液络部122b。应予说明,参比电极支承管122a的浸渍于样品液体的部分被成形为比未浸渍于样品液体的部分细。具体而言,参比电极支承管122a的浸渍于样品液体的部分设为外径为3mm左右的圆筒状,除此以外的未浸渍于样品液体的部分的参比电极支承管122a设为外径为10mm左右的圆筒状。上述响应玻璃使用大小控制在参比电极支承管122a的浸渍于样品液体的部分的外径的响应玻璃。在本实施方式中,采用上述参比电极支承管122a与pH电极支承管121a的前端部不形成收缩而作为同一面接合的圆顶型的复合电极12。

[0078] 在参比电极支承管122a和pH电极支承管121a分别收纳有均由Ag/AgCl构成的参比电极的内部电极122c和pH电极的内部电极121c。应予说明,作为这些内部电极,不限于由Ag/AgCl构成的内部电极,例如也能够使用由Ag/AgBr、Ag/AgI、Hg/Hg₂Cl₂等构成的内部电极。

[0079] 在参比电极支承管122a和pH电极支承管121a,还作为内部液体而填充有高浓度(3.33M~饱和)的KCl溶液。应予说明,作为参比电极支承管122a的内部液体,并不限于KCl溶液,例如也能够使用CaCl₂、NH₄Cl、LiCl、NaCl等的水溶液。

[0080] 上述复合电极12以使其敏感部121b和液络部122b浸渍于贮存在上述贮存部11的内部的样品液体的方式,介由形成于上述树脂块的电极插入口5以前端部朝向下方的方式插入到上述贮存部11内。上述电极插入口5以从上述树脂块的上壁连通到上述贮存部11的

方式形成。

[0081] <复合电极相对于贮存部的安装结构>

[0082] 接着,对上述复合电极12相对于上述贮存部11的安装结构进行说明。

[0083] 上述复合电极12以上述复合电极12的敏感部121b相对于上述贮存部11位于比上述导出口11b靠下方的位置的方式配置。在此,配置于下方包括上述敏感部121b的与样品液体接触的的部分的上下方向上的长度的一半以上位于比上述导出口11b的下端更靠下侧的位置,在本实施方式中,上述敏感部121b的与样品液体接触的部分整体位于比上述导出口11b的下端更靠下侧的位置。

[0084] 此外,上述复合电极12以上述复合电极12的敏感部121b相对于上述贮存部11位于比上述导入口11a靠上方的位置的方式配置。在此,配置于上方包括上述敏感部121b的与样品液体接触的的部分的上下方向上的长度的一半以上位于比上述导入口11a的上端更靠上侧的位置,在本实施方式中,上述敏感部121b的与样品液体接触的部分整体位于比上述导入口11a的上端更靠上侧的位置。如果以这样的位置关系将上述复合电极12安装于上述贮存部11,则上述复合电极12的敏感部121b的下端以与贮存部11的底壁分离的方式配置于比贮存部11的底壁靠上侧的位置。更具体地进行说明,上述复合电极12相对于上述贮存部11,以贮存空间11c空间的底壁与上述敏感部121b的下端之间的距离为1mm以上的方式安装。在本实施方式中,以上述复合电极12的敏感部121b的下端与贮存空间11c的底壁之间的距离为2mm左右的方式安装复合电极。

[0085] 进一步地,上述复合电极12以设置于比上述敏感部121b靠上方的位置的上述液络部122b朝向形成有上述导出口11b的一侧而进行对置的方式进行配置。此时的液络部122b的高度优选被配置为成为与上述导出口11b大致相同的高度。

[0086] 应予说明,在本实施方式中,上述复合电极12与上述贮存空间11c配置在同轴上。

[0087] 上述那样的位置关系是通过将上述复合电极12安装于上述贮存部11的安装机构6来实现的。

[0088] 上述安装机构6例如,如图4所示,具备保持上述复合电极12的保持部件61、以及将该保持部件61固定于上述贮存部11的固定部62。

[0089] 上述保持部件61具有供上述复合电极12嵌入其内部的电极保持孔,通过该电极保持孔的内侧周面与上述复合电极12的外侧周面接触来保持上述复合电极12。

[0090] 更详细地进行说明,上述电极保持孔的内侧周面与上述复合电极的外侧周面虽然相互接触但未相互紧贴,因此,能够在将上述复合电极12插入到上述电极保持孔的内部的状态下,使上述复合电极12上下移动或旋转。

[0091] 上述固定部62例如具备形成于上述保持部件61的外侧周面的外螺纹、以及形成于上述电极插入口5的内侧周面且与上述外螺纹螺合的内螺纹。

[0092] 在本实施方式中,在上述保持部件61与上述贮存部11之间例如配置有以与上述复合电极12的外侧周面嵌合的方式形成的能够变形的环状部件63。该环状部件63是由例如树脂等形成的O型环等。该环状部件63在其上表面与上述保持部件61抵接且下表面与上述树脂块抵接,上述上表面朝向周向外侧向下方倾斜。

[0093] 如果通过上述固定部62将上述保持部件61固定于上述贮存部11,则上述保持部件61的下端按压上述环状部件63的上表面,通过上述上表面的倾斜,上述环状部件63被按压

并紧贴于上述复合电极12的外侧周面。其结果为,上述复合电极12变得无法上下移动或转动,上述复合电极12相对于上述贮存部11被固定。

[0094] 根据如此构成的电化学测定单元1和电化学测定装置100,由于使用一体地形成具有敏感部121b的测定电极121和具有液络部122b的参比电极122的复合电极12,因此与将测定电极121和参比电极分开设置的情况相比,能够减小敏感部121b与液络部122b之间的距离。其结果为,即使在样品液体始终流动的情况下,敏感部121b和液络部122b也能够与在大致相同的位置流动的样品液体接触,因此,能够精度良好地测定pH等电化学特性。

[0095] 此外,由于使用复合电极,因此不需要在贮存部内将测定电极和参比电极分开配置,能够使贮存部的内部容积为例如 10cm^3 以下等能够尽可能地小型化。

[0096] 由于上述导入口11a以位于比上述导出口11b靠下方的位置的方式设置,因此从上述导入口11a流入到上述贮存部11内的样品液体从上述贮存部11的下方朝向上方流动。

[0097] 其结果为,即使在样品液体中含有气泡的情况下,也容易将气泡从上述导出口11b向外部排出,因此,气泡难以停留在敏感部121b和/或液络部122b的周边,能够进一步降低气泡对测定的不良影响。

[0098] 如果上述贮存部11由玻璃构成,则通过玻璃的亲水性防止气泡紧贴于贮存部11的壁,从而更容易将气泡向外部排出。或者,进行赋予亲水性的涂布等处理,也能够得到同样的效果。

[0099] 导入口11a、敏感部121b以及导出口11b从下方起以该顺序进行排列,因此,从导入口11a流入的样品液体可靠地在敏感部121b附近流动而流向导出口11b。

[0100] 如果液络部122b被配置为与导出口11b对置,则容易将从液络部122b渗出的内部液体从该导出口11b向上述贮存部11外排出。如果液络部122b的高度为与导出口11b相同的高度,则更容易将内部液体从导出口11b向外部排出。

[0101] 此外,导入口11a的下端以成为与贮存空间11c的底壁相同的高度的方式设置,因此,在使用比重重的液体作为内部液体的情况下,也容易将该内部液体从导入口11a向贮存空间外排出。

[0102] 因此,能够抑制因内部液体滞留在上述贮存部11内所引起的对样品液体的pH等的影响。

[0103] 由于使上述导出口11b的直径大于上述导入口11a的直径,因此能够抑制由样品液体向上述贮存部11流入所引起的上述贮存部11的内压上升。

[0104] 其结果为,能够抑制由样品液体从上述复合电极12的液络部122b流入到该复合电极12内部所引起的对测定的不良影响。

[0105] 由于以上述复合电极12的敏感部121b与贮存部11的底壁分离 1mm 以上的方式配置上述复合电极12,因此,即使比重大的高浓度KCl水溶液等内部液体滞留于贮存部11的底部,也能够避开积存有高浓度的KCL水溶液的部分来测定pH等。

[0106] 因此,与以使上述复合电极12的下端与上述贮存部11的最下方的底壁接触的方式插入上述复合电极12的情况相比,能够将测定精度保持得高。

[0107] 另一方面,如果上述复合电极12的敏感部121b的下端以上述复合电极12的前端不与上述贮存部11的最下方的底壁接触的方式使上述复合电极12的敏感部121b的下端的位置过高,则上述贮存空间11c的容积变得过大,在样品为微量的情况下,会导致测定值相对

于样品的pH等电化学特性的变化的响应变差。

[0108] 关于这一点,根据本实施方式的电化学测定单元1,由于将上述敏感部121b的下端与上述贮存空间11c的底壁分离2mm左右,因此上述贮存空间11c的容积不会变得过大,能够抑制测定值相对于样品的pH等电化学特性的变化的响应变差。

[0109] 应予说明,在上述贮存部11安装了上述复合电极12之后的贮存空间11c的容积虽然也取决于上述贮存空间11c的大小、上述复合电极12的安装位置,但大致为 0.1cm^3 以上且 10cm^3 以下。

[0110] 上述树脂块由耐药性高的氯乙烯、PFA等形成,因此不易引起由样品液体引起的贮存部11的劣化。

[0111] 上述贮存空间11c为圆筒状,因此容易收纳圆筒状的复合电极12,此外,能够抑制样品液体的流动在上述贮存空间11c的内部淤滞。

[0112] 在上述树脂块的内部形成的贮存空间11c为直径5mm左右,上下方向的高度1cm左右比较小的空间,因此,与贮存空间11c的体积大的情况相比,能够提高针对样品液体的流动的测定的响应。

[0113] 由于上述复合电极12为圆顶型电极,因此能够使复合电极12进一步小型化,对于收纳该复合电极的贮存空间11c,也能够进一步小型化。

[0114] 本发明的电化学测定单元和电化学测定装置并不限于上述实施方式。

[0115] 分析装置不限于液相色谱仪,但优选为具备分析装置主体、以及调配试剂而使试剂的pH等随时间经过而变化的试剂调配机构的分析装置。

[0116] 如果在这样的具备试剂调配机构的分析装置的后级配置本发明的电化学测定单元,则能够通过测定来确认通过上述试剂调配机构调配的试剂的pH等是否偏离所期望的值。

[0117] 进一步地,也能够使分析装置的分析结果与实际测定的pH等对应。

[0118] 在上述分析装置主体与上述试剂调配机构介由流路连接的情况下,也可以将本发明的电化学测定单元配置于上述试剂调配机构的后级且上述分析装置主体的前级。

[0119] 不限于将从上述分析装置或上述试剂调配机构流出的液体全部导入到上述电化学测定装置,例如,如图5所示,也可以使用例如T字接头(チーズ接手)等使将上述分析装置或上述试剂调配机构与上述电化学测定装置连接的流路分支。

[0120] 如此,也能够在与从上述分析装置或者上述试剂调配机构流出的液体所流动的主流路不同的旁通流路上设置上述电化学测定装置。

[0121] 关于使液体在分支的流路中的哪一个中流动,例如可以通过各流路的内径来调节,也可以在各个分支流路设置针阀和/或孔等来调节,还可以设置切换流路的三通阀等。

[0122] 此外,如图5所示,对于从上述电化学测定装置流出的流路也可以使其分支而与电化学测定装置的前级的流路同样地切换流路。特别是在使从上述电化学测定装置流出的液体返回到样品流路的情况、使从上述电化学测定装置流出的液体流入到设置于后级的其他分析装置的情况下,如果如此使后级的流路分支,则能够选择是将从上述电化学测定装置流出的液体导入到样品流路或者分析装置还是从排水管排出。

[0123] 上述导入口和上述导出口不限于以隔着上述贮存空间彼此对置的方式设置,例如,如图6的(a)、(b)以及(c)所示,也可以相对于上述贮存空间而设置在同一侧,还可以分

别设置于形成上述贮存空间的壁中的彼此相邻的壁。此外,图6所示的电化学测定用单元只要以上述导出口位于比上述导入口靠上侧的位置的方式安装于流路,则可以任意的朝向进行安装。上述导入口不限于上述导入口的下端的高度处于与上述贮存部的底壁相同的高度的导入口,例如,也可以设置为位于比上述贮存部的底壁高的位置等上述导入口的下端的高度成为与上述贮存部的底壁不同的高度。

[0124] 上述导出口被设为比上述导入口大,但不限于此,例如,也可以使上述导出口与上述导入口的大小相等。

[0125] 上述液络部不一定需要配置于与上述导出口相同的高度,也可以配置于比上述导出口高的位置或比上述导出口低的位置。

[0126] 在上述实施方式中,上述树脂块以上述导出口和上述导入口位于上述树脂块的侧面的朝向连接于上述流路,但例如如图7所示,也可以以上述导出口和上述导入口分别配置于上述树脂块的上表面和下表面的方式将上述树脂块连接于上述流路,还可以以与它们不同的任意的角度将上述树脂块连接于上述流路。

[0127] 应予说明,与将上述树脂块连接于上述流路时的上述树脂块的角度无关,上下方向是指沿着铅垂方向的上下方向,上述贮存部的底壁是指在将上述贮存部连接于流路的状态下形成上述贮存空间的铅垂方向的最下表面的壁。

[0128] 将上述流路与上述导入口或上述导出口连接的连接端口可以隔着O型环通过螺纹进行连接,但不限于此,例如,可以将上述流路粘接或熔接于上述导入口或上述导出口,也可以使用密封带等进行连接,还可以通过套圈(ferrule)等拧入,又可以使用快速接头等进行连接。

[0129] 上述的树脂块、贮存部、导入口、导出口、复合电极、流路直径等的大小能够根据测定的样品的流量等适当变更。

[0130] 上述贮存部的形状也可以根据复合电极的形状而适当变更。

[0131] 上述复合电极的形状不限于圆筒形状,可以是棱柱状,也可以是异形筒状。

[0132] 上述贮存空间的形状可以根据上述复合电极的形状而变更,也可以是棱柱状、异形筒状。

[0133] 导入口和导出口的形状不限于圆形,可以是多边形,也可以是异形。

[0134] 在上述实施方式中,记载了测定电极为pH电极的情况,但测定电极不限于pH电极,也可以是离子选择性电极,还可以是用于测定氧化还原电位的测定电极。

[0135] 在测定氧化还原电位的测定电极的情况下,可以不使用响应玻璃,而使用使内部电极的一部分在样品液体侧露出的部分作为敏感部即可。

[0136] 上述复合电极不限于从上述树脂块的上表面插入,例如,如图7所示,也可以从上述树脂块的侧面插入,还可以在上述树脂块从倾斜方向插入到上述贮存部。

[0137] 在上述复合电极从上述树脂块的侧面插入的情况、相对于上述树脂块从倾斜方向插入的情况下,如果以使上述液络部朝向上方的方式配置上述复合电极,则能够将从上述液络部渗出到样品液体中的内部液体的量抑制得少。

[0138] 上述安装结构可以设为上述保持部件具有与上述树脂块抵接的接触面,通过该接触面与上述树脂块抵接,从而对上述复合电极的上下位置进行定位。

[0139] 上述树脂块可以设为例如如图8所示,固定于将这些树脂块11和复合电极12收纳

在内部的壳体CS、从背后支承这些树脂块11的背板。

[0140] 更具体而言,上述树脂块11例如也可以通过利用螺栓等将形成于该树脂块11的螺纹孔H和设置于上述壳体CS的螺纹孔H紧固从而固定于上述壳体CS。但是,并不限于这样的安装方法。

[0141] 上述复合电极12既可以例如如图8所示那样利用由树脂构成的一个或多个带(band)B等将上述复合电极12的未浸渍于样品液体的部分的一部分固定于上述壳体CS或上述背板,也可以如图9所示那样将设置于未浸渍于上述样品液体的部分的钩(hook)F挂在设置于上述壳体CS或上述背板的钩座FH而进行固定。

[0142] 此外,上述复合电极12也可以通过如图10所示那样的定位部件V相对于上述树脂块11定位。上述定位部件V以不仅覆盖上述复合电极12的浸渍于样品液体的部分的侧面,还覆盖上述复合电极12的未浸渍于样品液体的部分的侧面的方式将上述复合电极12收纳于内部,例如,是在长方体状的块形成有按照上述复合电极12的外形的贯通孔的部件。上述定位部件V通过将上述复合电极12收纳于上述贯通孔的内部来保持在上述复合电极12的未浸渍于样品液体的部分与除此以外的部分之间形成的肩的部分,并对上述复合电极12的高度进行定位。定位部件V可以与上述树脂块11分体形成,也可以与上述树脂块11一体形成。

[0143] 如以上说明的那样,如果支撑上述复合电极的未浸渍于样品液体的部分,则与仅将外径细的上述复合电极的浸渍于样品液体的部分通过上述安装结构固定于上述树脂块的情况相比,能够将上述复合电极折断的危险性抑制得低。

[0144] 上述电化学测定单元不限于仅使用一个,例如,如图11所示,也可以连接多个电化学测定单元来使用。在该情况下,多个单元可以是相同种类的单元,也可以是不同种类的单元。

[0145] 例如,也可以将具有测定电导率等的电磁传感器的测定单元、测定除pH以外的离子浓度的测定单元、测定氧化还原电位的测定单元等排列并经由O型环等液密地进行连接。在该情况下,例如如图11所示,优选将各个电化学测定单元的电化学测定单元彼此以下游侧的单元的导出口位于比上游侧的单元的导出口靠下方的位置的方式连接,以使得在任一个单元中样品液体都从下向上流动。

[0146] 上述那样的多个电化学测定单元也可以一体地形成一个树脂块。这些电化学测定单元不一定限于插入有上述的复合电极那样的杆状的电极的电化学测定单元,例如,也可以是在内部的贮存空间和/或流路内嵌入有面状的传感器那样的电化学测定单元。

[0147] 此外,能够在不违反本发明的主旨的范围内进行各种变更、组合。

[0148] 实施例

[0149] 以下,对本发明的实施例详细地进行描述,但显然本发明不限于这些实施例。

[0150] 在该实施例中,调查了在贮存部内的样品液体的流动方向对测定结果的影响。进一步地,还调查了在贮存部内的敏感部的位置对测定结果的影响。

[0151] (实施例1)

[0152] 使用电化学测定装置来测定样品液体的pH,该电化学测定装置具备与在上述实施方式中说明的电化学测定单元相同(将导出口的位置配置于比敏感部靠上方的位置,将导入口配置于比敏感部靠下方的位置,将配置于复合电极的前端的敏感部配置为位于距贮存部的底壁为2mm左右的上方)的电化学测定单元。

[0153] (实施例2)

[0154] 使用具备除了将配置于复合电极的前端的响应玻璃配置于与贮存部的底壁抵接的位置以外,与实施例1相同的电化学测定单元的电化学测定装置来测定样品液体的pH。

[0155] (比较例1)

[0156] 使用具备除了将导出口的位置配置于比敏感部靠下方的位置,配置于比敏感部靠上方的位置以外,与实施例1相同的电化学测定单元的电化学测定装置来测定样品液体的pH。

[0157] <响应速度>

[0158] 使用这些实施例1或比较例1的电化学测定装置,调查将样品液体从pH4的标准液体切换为自来水时的响应速度(T95)。将结果表示于图12和图13。图12示出在样品液体的流速为450 μ l/分的情况下的结果,图13示出在样品液体的流速为2000 μ l/分的情况下的结果。

[0159] 根据图12和图13的结果可知,在使用实施例1的电化学测定装置的情况下,流速为2000 μ l/分时的T95为70秒,能够充分地用于流动型的pH测定。另一方面,在使用比较例1的电化学测定装置的情况下,测定值发生漂移,无法确定响应速度。

[0160] 在样品液体从贮存部的上方向下方流动的比较例1中,测定值发生漂移的原因考虑是否由内部液体引起。在比较例1的测定装置中,由于样品液体从贮存部的上方朝向下方流动,因此考虑是否从液络部渗出的内部液体(3.3M的KCl水溶液)也随着该流动而向配置于比液络部靠下方的位置的敏感部的方向流动,从而对在响应玻璃表面的pH响应造成影响。

[0161] <样品液体的流速对测定结果的影响>

[0162] 接着,调查了流速对pH测定的影响。作为样品液体使用pH4的标准液体,并将流速设为0 μ l/分、450 μ l/分、1000 μ l/分或2000 μ l/分的情况下的测定结果表示于图14~图16。

[0163] 图14是示出在以各流速将样品液体供给到实施例1的电化学测定装置的情况下的pH测定结果的图表。

[0164] 图15是示出在以各流速将样品液体供给到实施例2的电化学测定装置的情况下的pH测定结果的图表。

[0165] 图16是示出在以各流速将样品液体供给到比较例1的电化学测定装置的情况下的pH测定结果的图表。

[0166] 对这些结果中的流速为0 μ l/分以外的情况下的各图表进行对比可知,在实施例1和实施例2中,与流速无关,所测定的pH值稳定(± 0.01 pH以内),与此相对,在比较例1中,在流速为450 μ l/分的情况下,从测定开始起15分钟以后,pH值大幅波动。这考虑是由于在样品液体中混入了气泡所导致的。

[0167] 在实施例1、实施例2的情况下,考虑即使在样品液体中存在气泡,也由于样品液体从贮存部的下方朝向上方流动,所以与样品液体的流速无关地,气泡容易从导出口排出,基本没有气泡对pH测定的影响。

[0168] 另一方面,在比较例1中,考虑由于样品液体从贮存部的上方朝向下方流动,所以一旦气泡进入到贮存部,则气泡难以消除,特别是在样品液体的流速慢的情况下,气泡会附着于液络部和/或响应玻璃的表面,对pH测定也造成大的影响。

[0169] 然而,如果对流速为0 μ l/分的情况下的实施例1与实施例2的结果进行比较,则在

实施例2中,随着时间的经过,pH值逐渐降低。

[0170] 这考虑是因为由于样品没有流动,所以从液络部渗出的内部液体滞留于贮存部的底部,配置于复合电极的前端的响应玻璃位于该内部液体滞留的部分,因此该部分的pH随时间变化。

[0171] <泵脉动对测定值的影响>

[0172] 在实施例1和比较例1中,使用pH4的标准液体作为样品液体,并进一步减慢样品液体的流速的情况下的测定结果分别为图17和图18。可知如果样品液体的流速变慢,则显现出由渗出到样品液体中的内部液体所引起的对测定值的影响。

[0173] 根据图17,在使用实施例1的电化学测定装置的情况下,虽然pH值因泵脉动而变动,但变动是规则的,测定值比较稳定。

[0174] 与此相对,在图18的比较例1的情况下,可知由泵脉动所引起的pH值的变动大,测定值不稳定。

[0175] 这考虑是因为在比较例1中,样品液体在贮存部内从上向下流动,因此从液络部渗出的内部液体由于样品液体的流动而在位于比液络部靠下方的位置的敏感部的周围有内部液体流动。

[0176] <连续测定>

[0177] 将使用实施例1的电化学测定装置并连续长时间测定pH4的标准液体的pH而得的结果表示于图19。根据该结果可知,虽然看起来测定值因样品液体的温度而波动,但如果是实施例1的电化学测定装置,则能够进行 $\pm 0.01\text{pH}/24\text{小时}$ 这样的非常稳定的测定。

[0178] 在图19中,在样品液体中混入了气泡,但气泡对pH测定没有影响。

[0179] 工业上的可利用性

[0180] 根据本发明,在流动型的测定装置中,即使是例如微量的样品液体,也能够以简单的构成精度良好地测定其pH等电化学特性值。

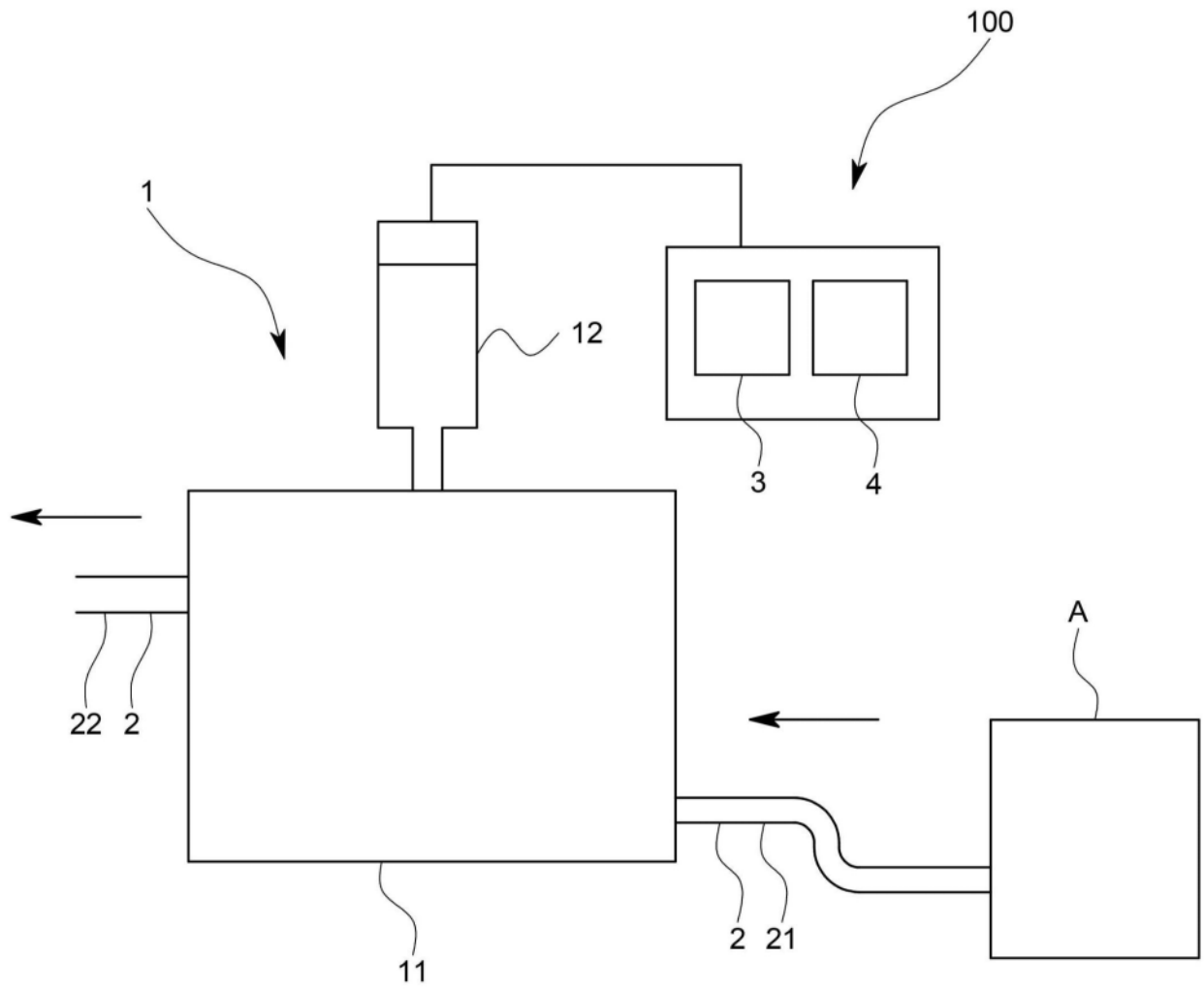


图1

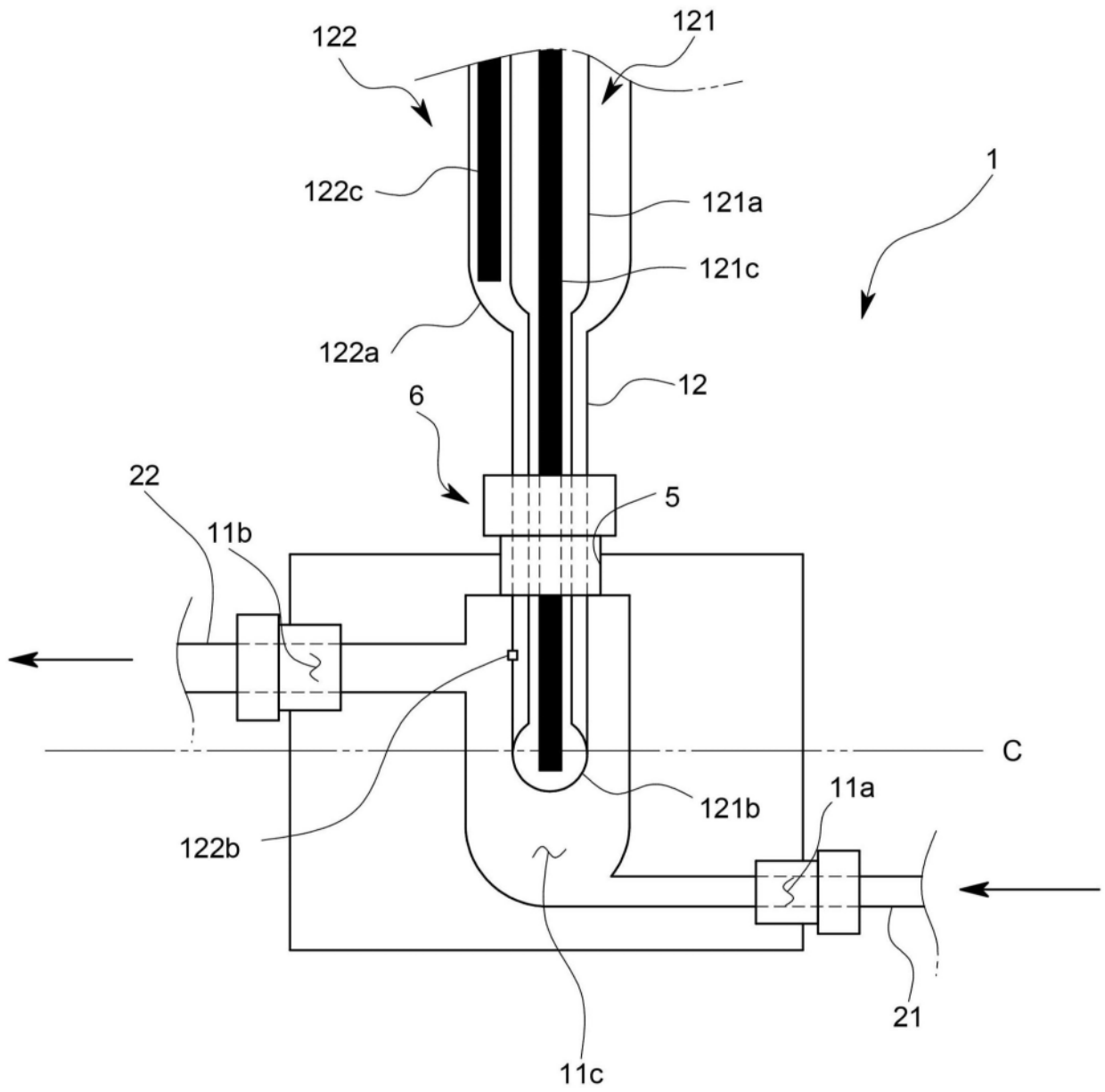


图2

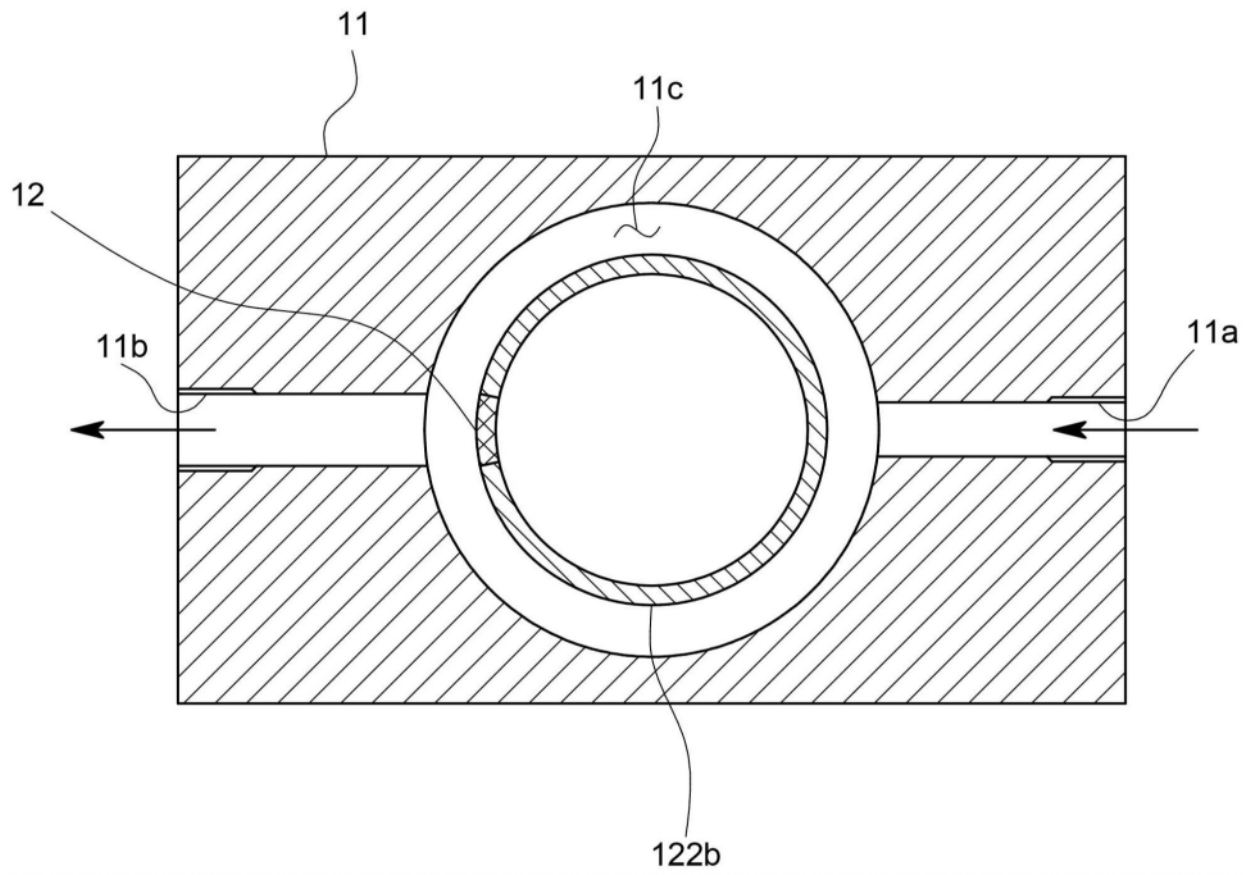


图3

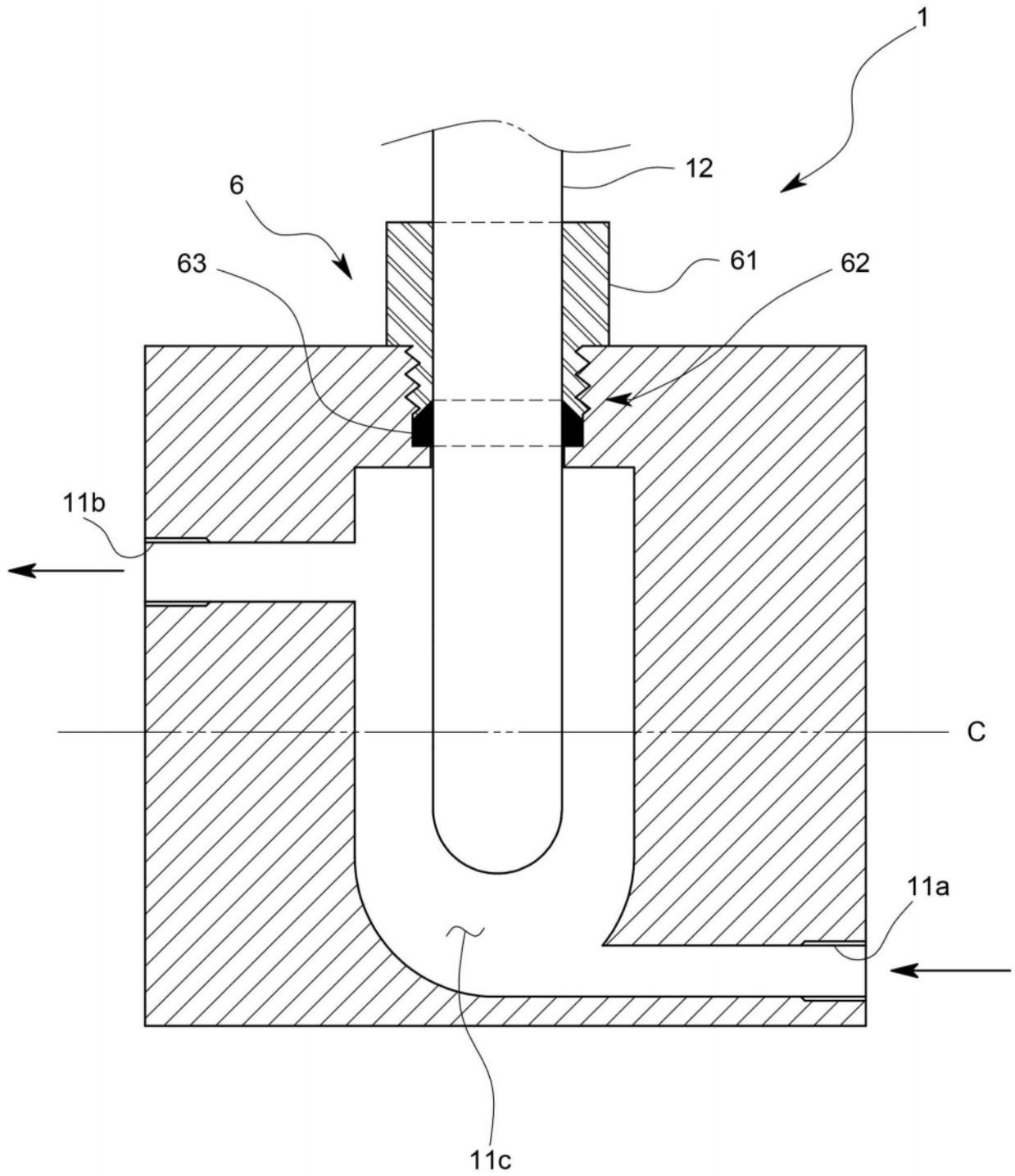


图4

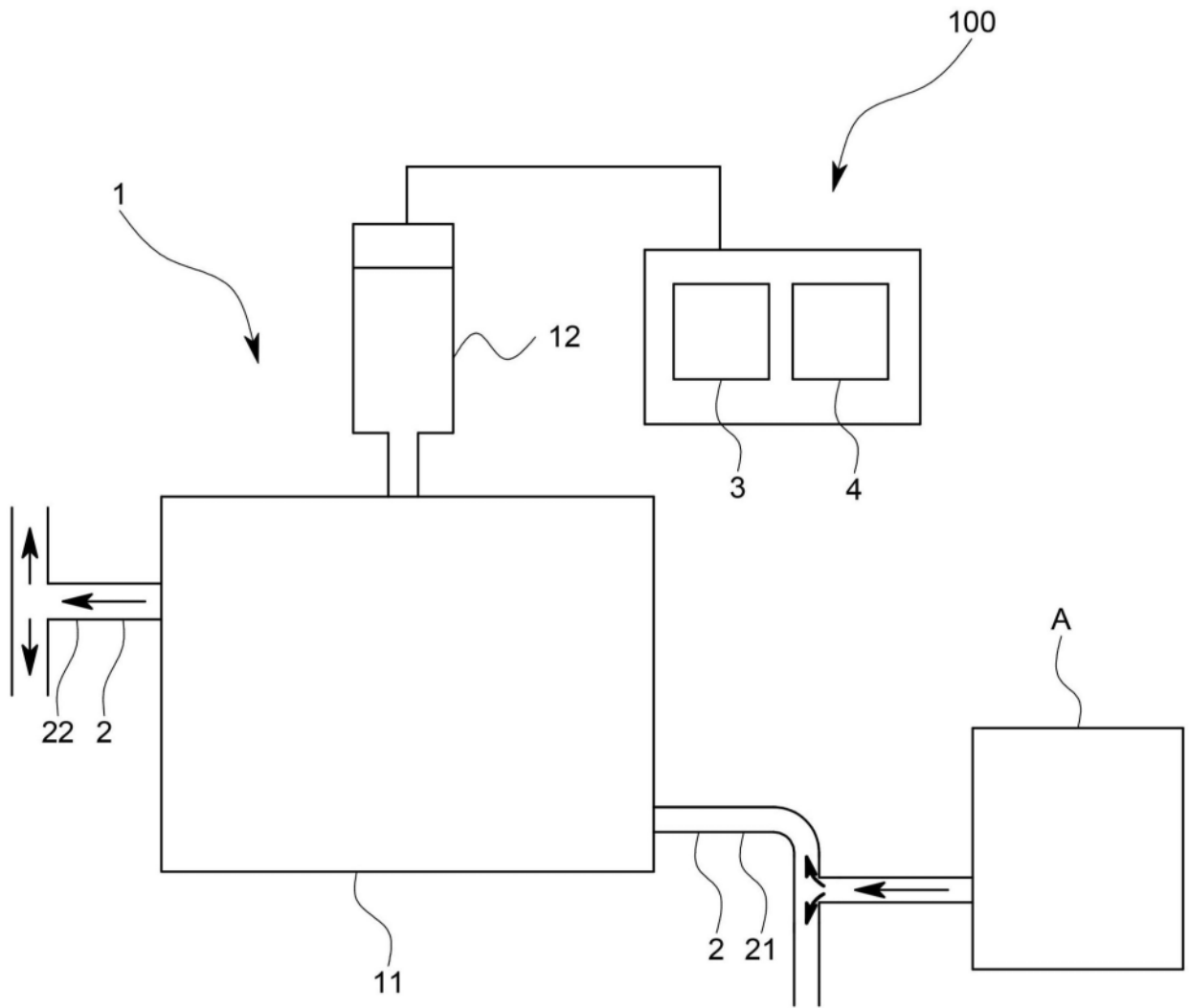


图5

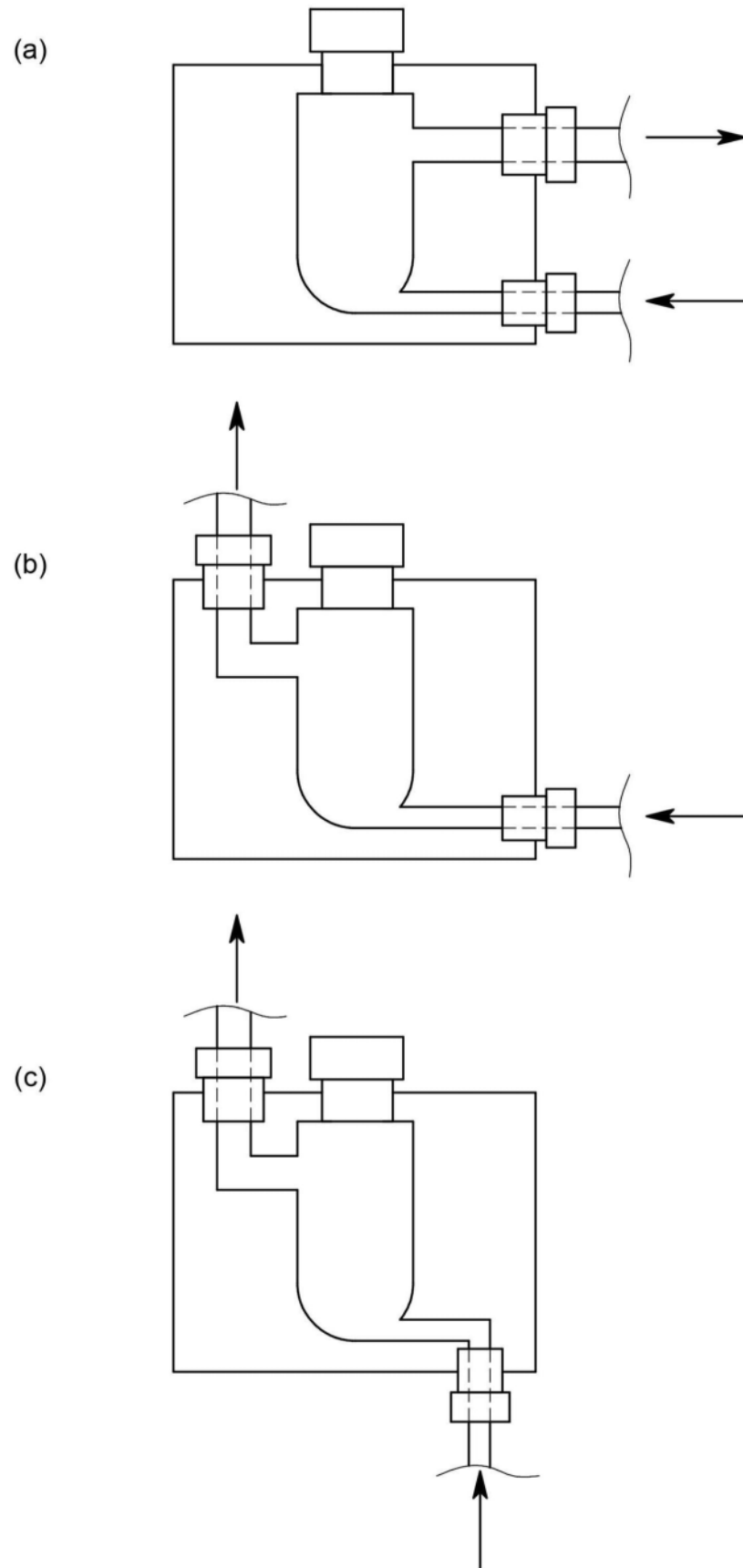


图6

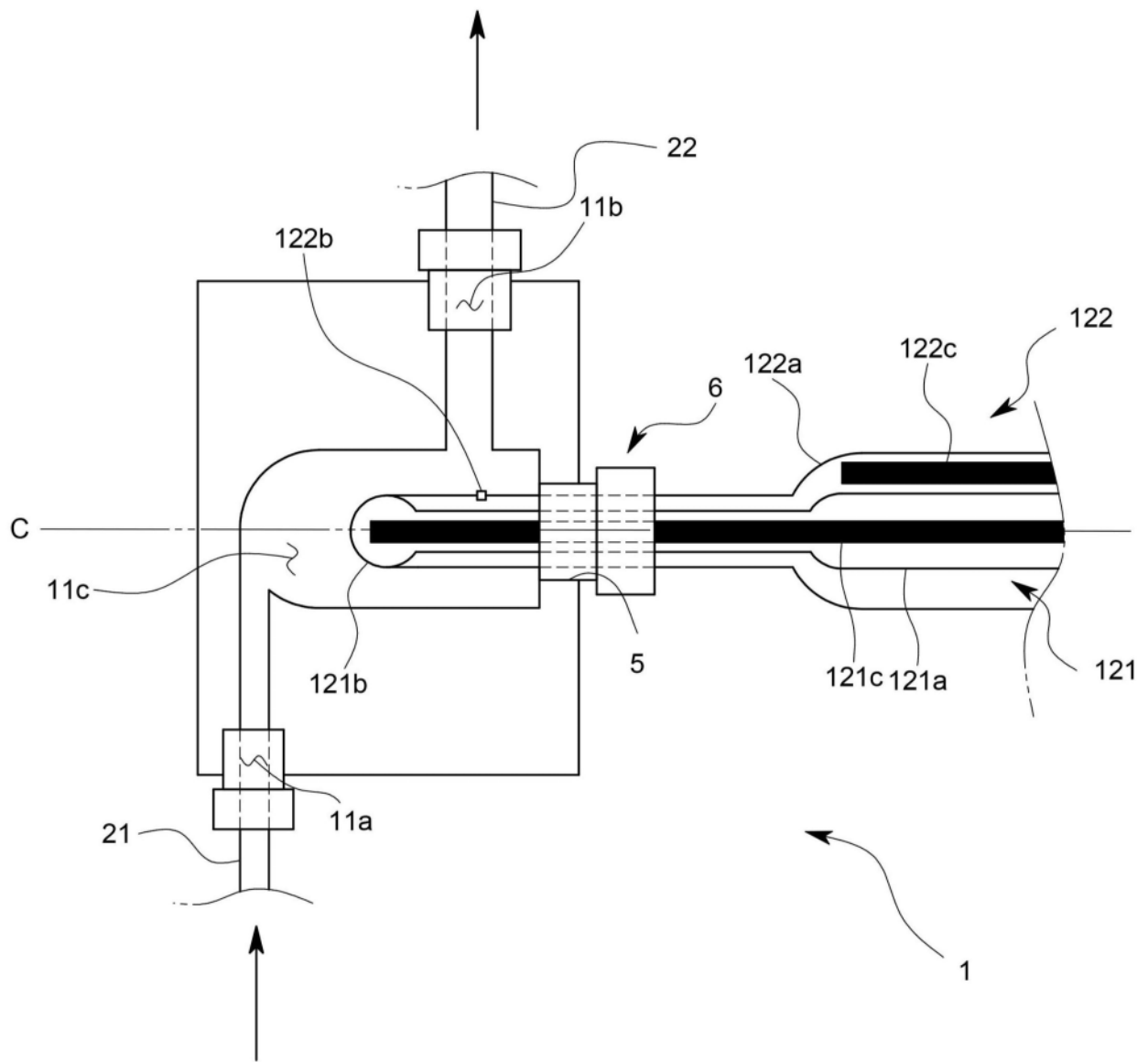


图7

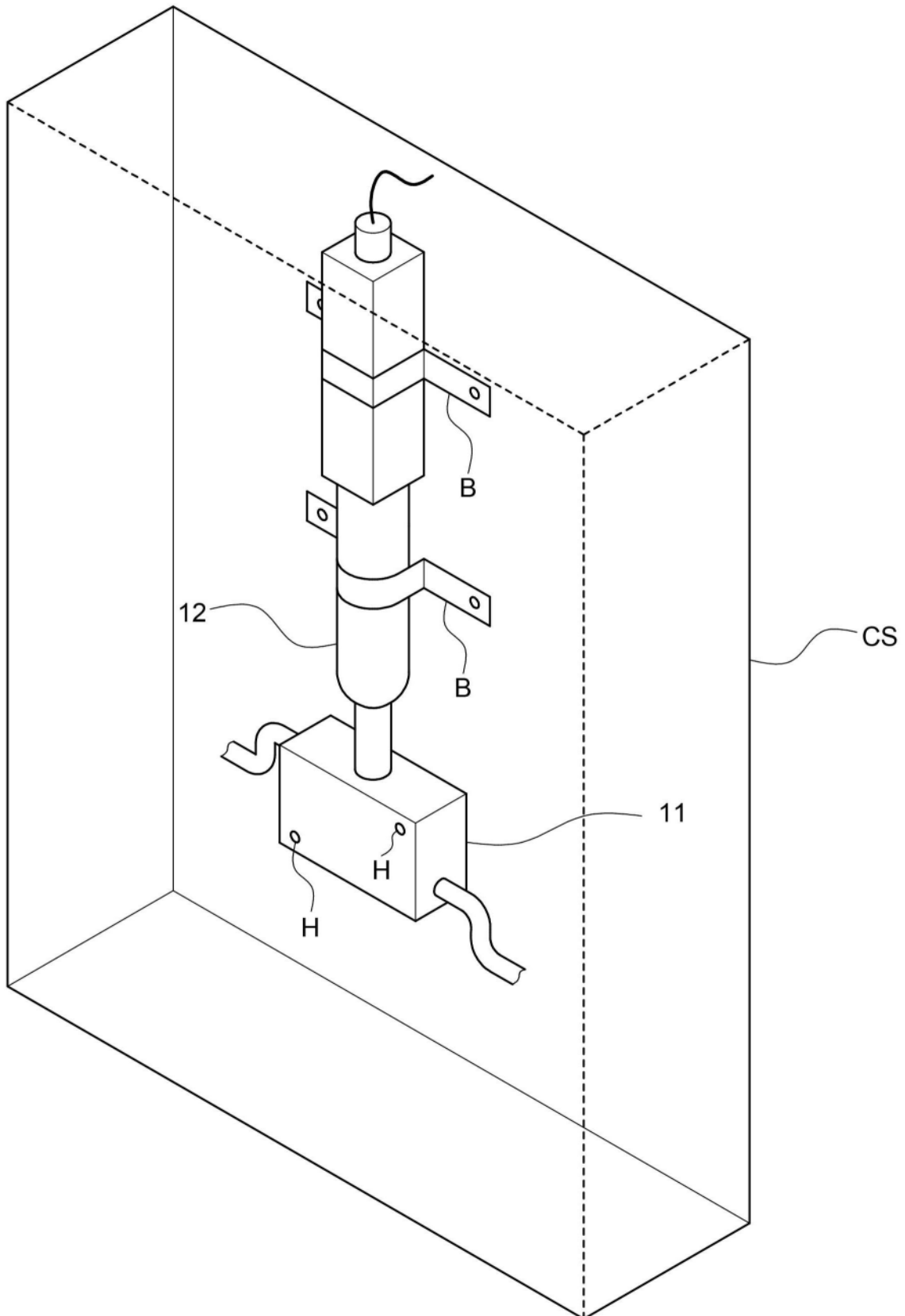


图8

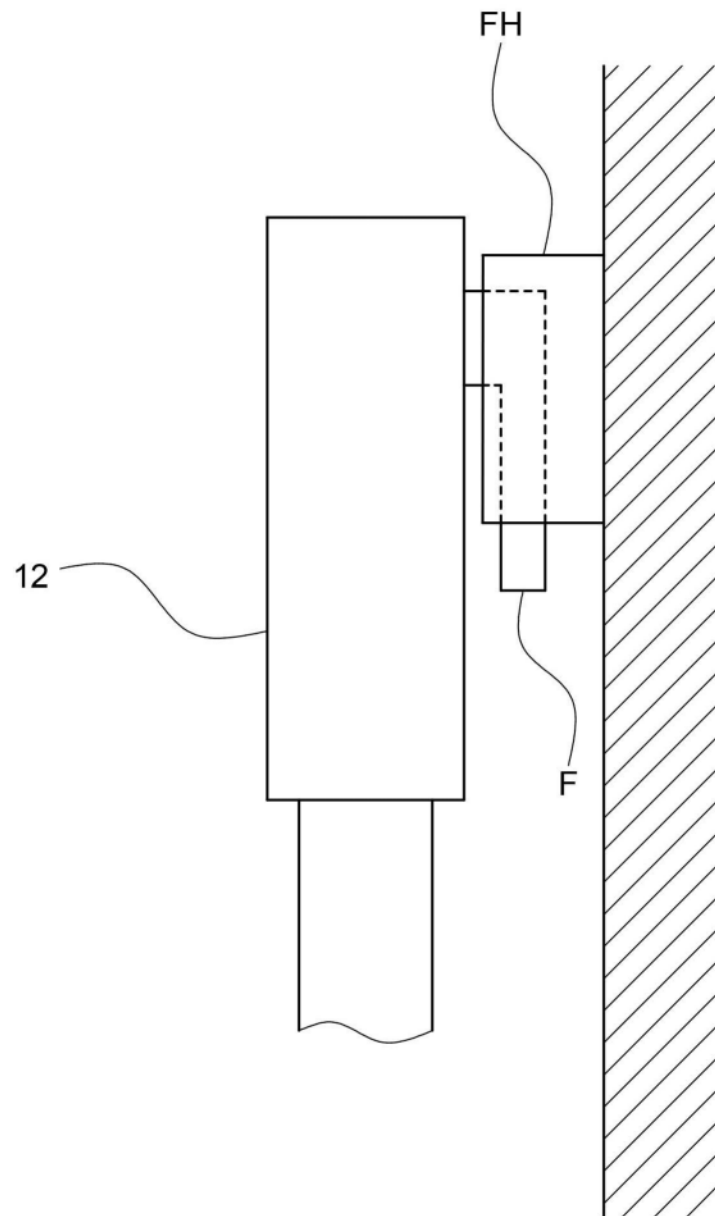


图9

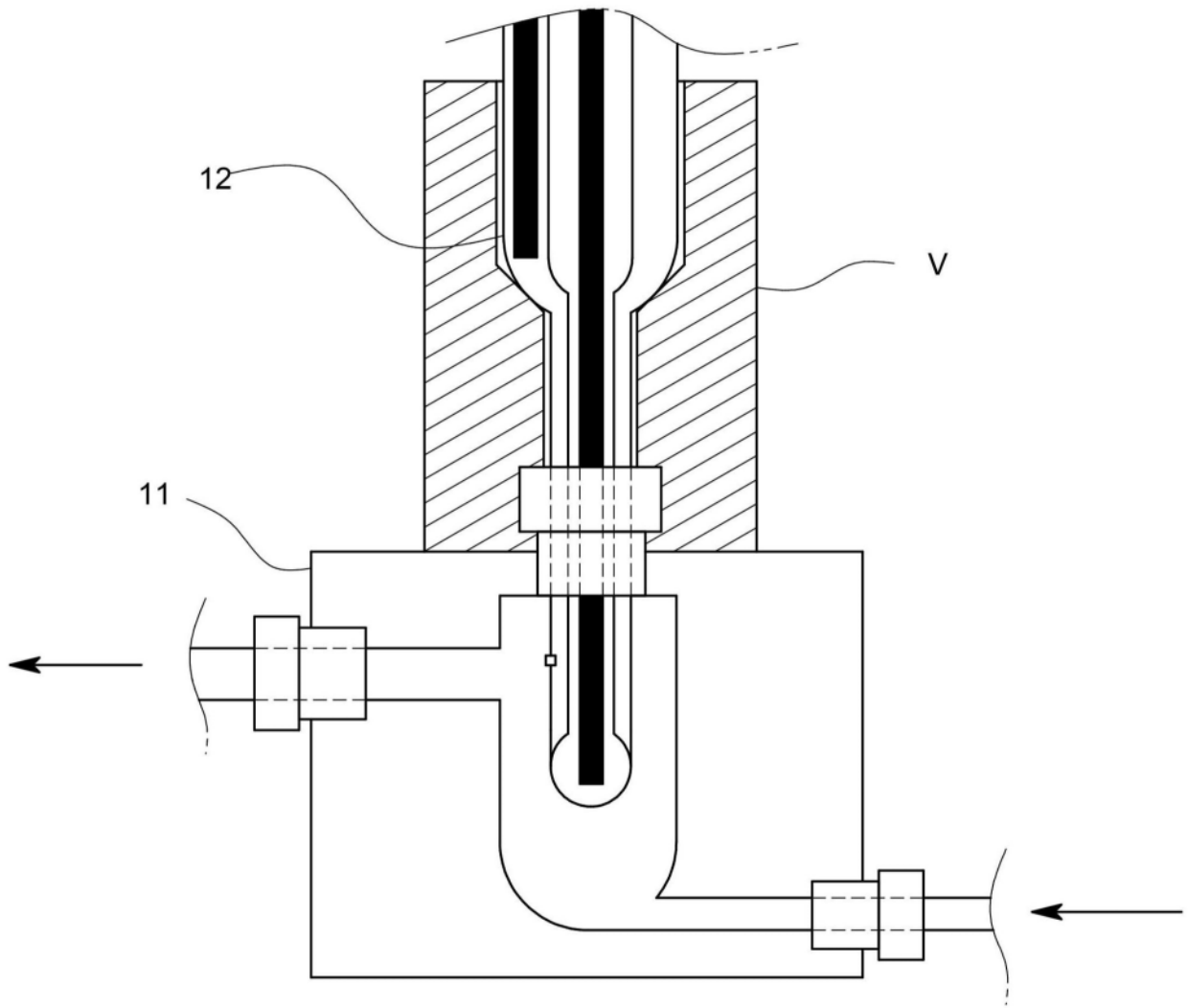


图10

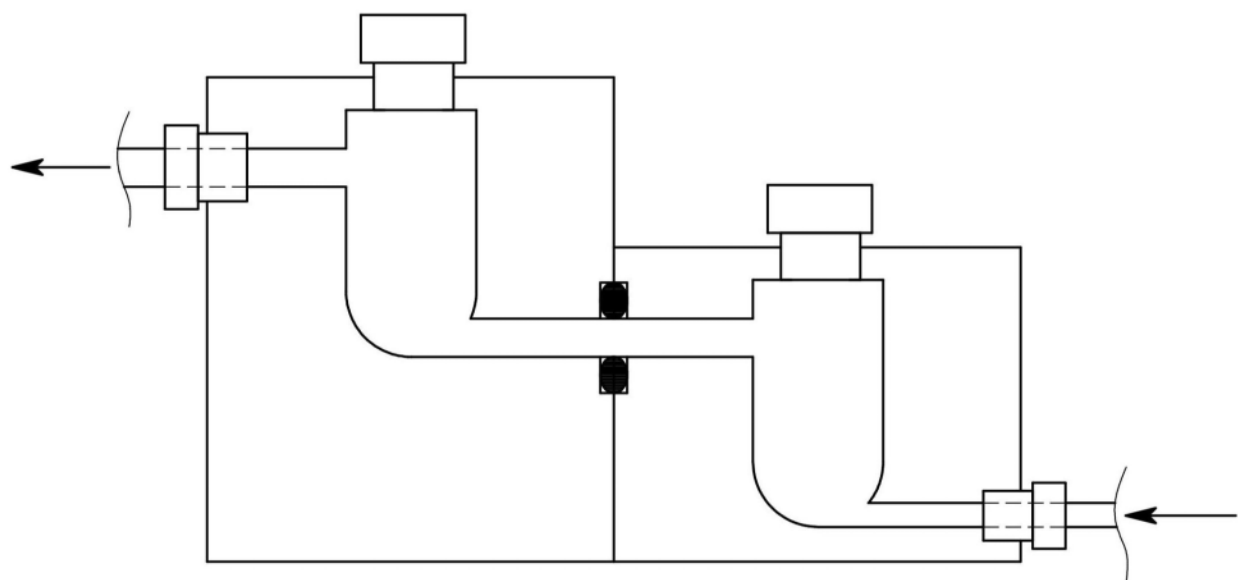


图11

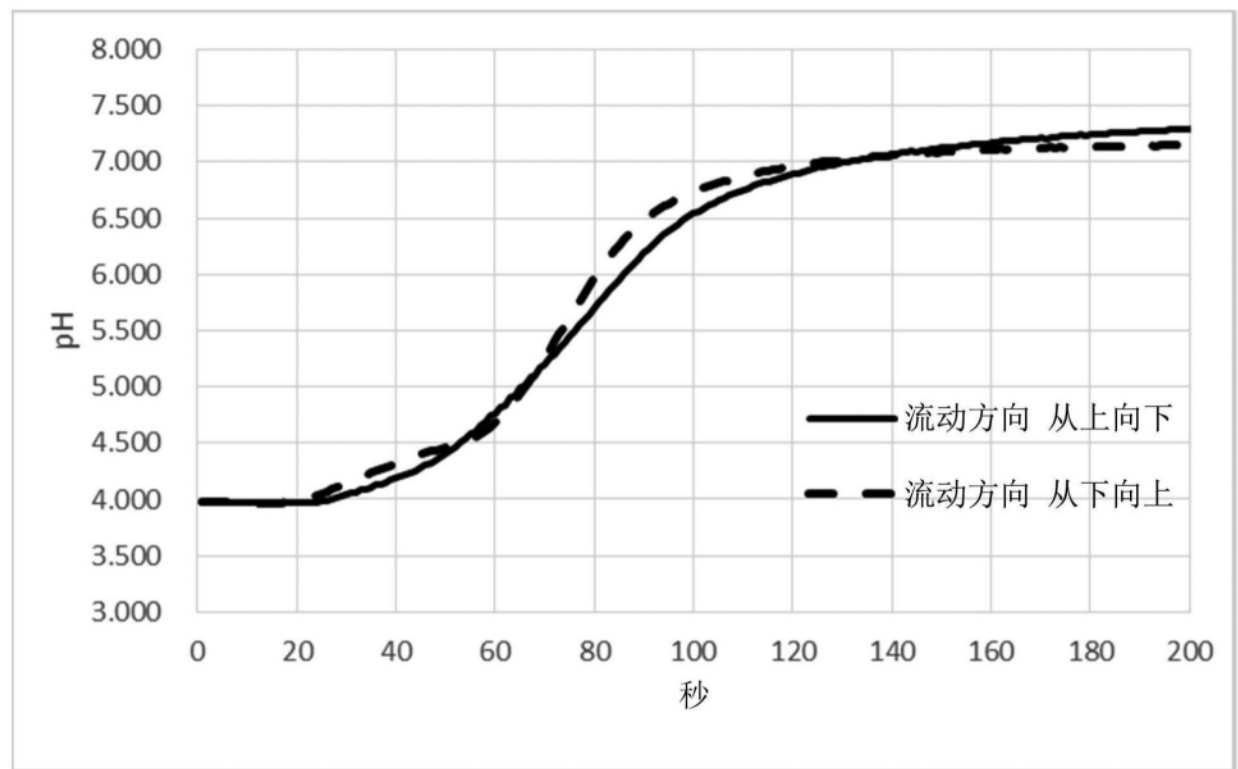


图12

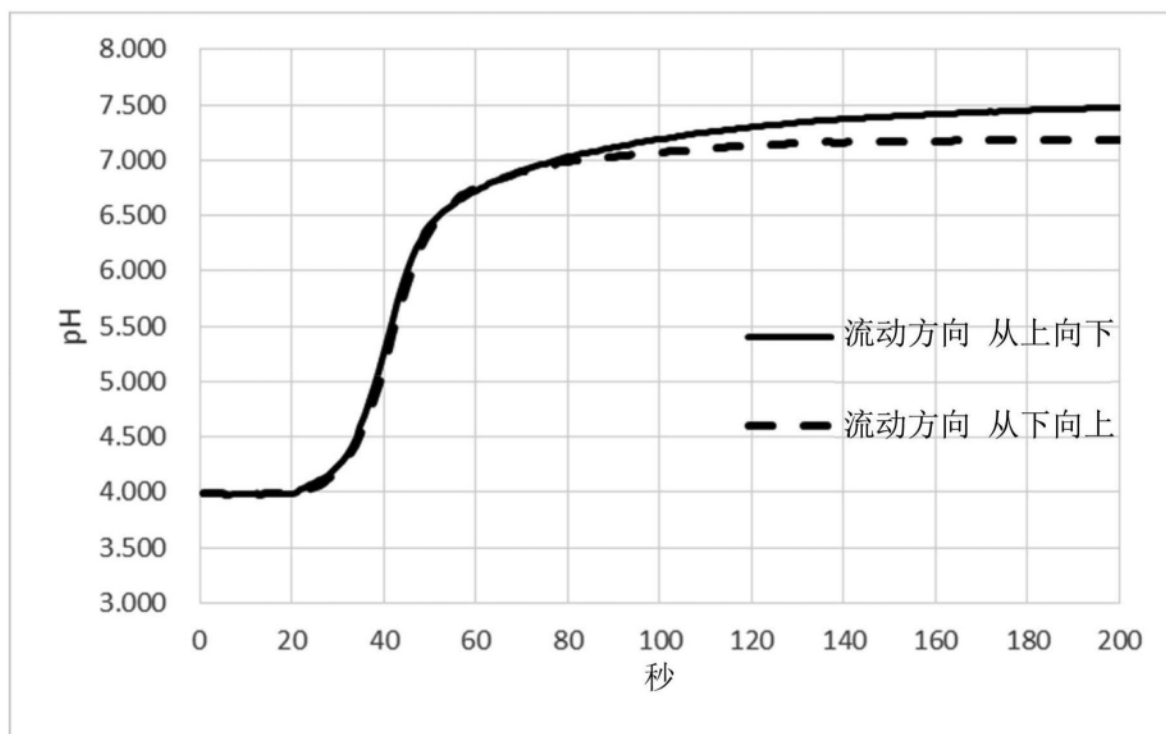


图13

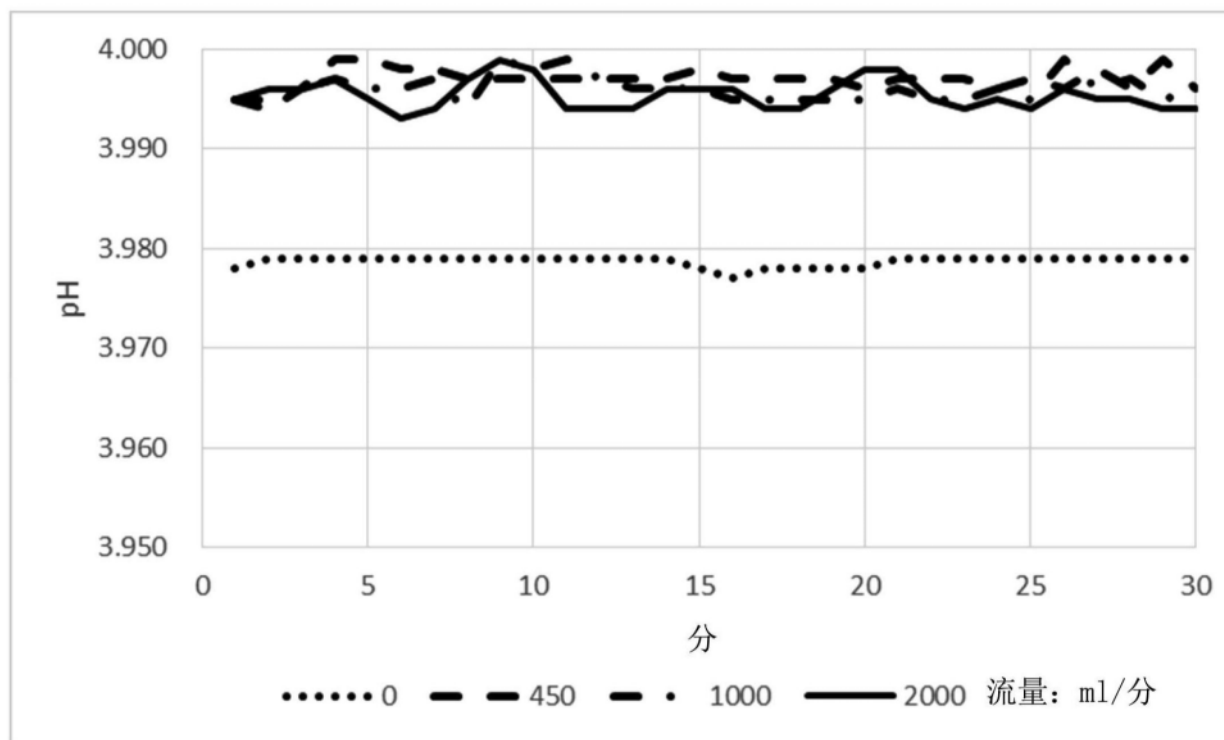


图14

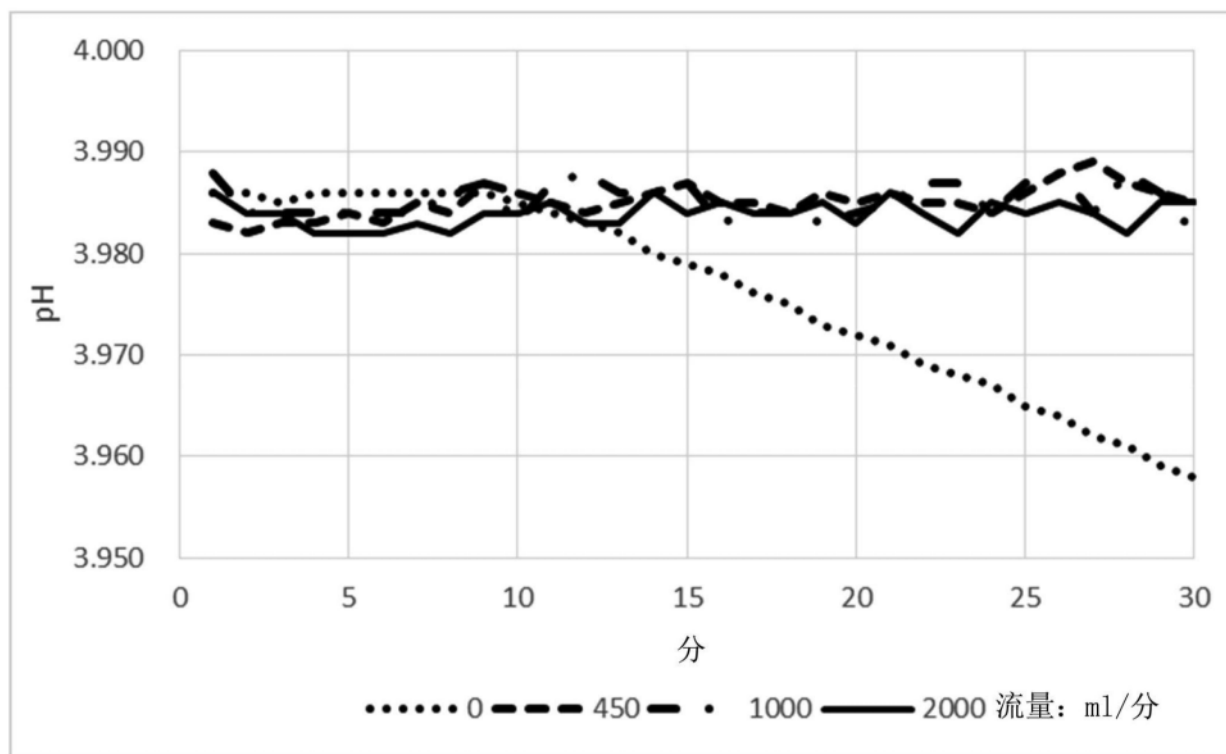


图15

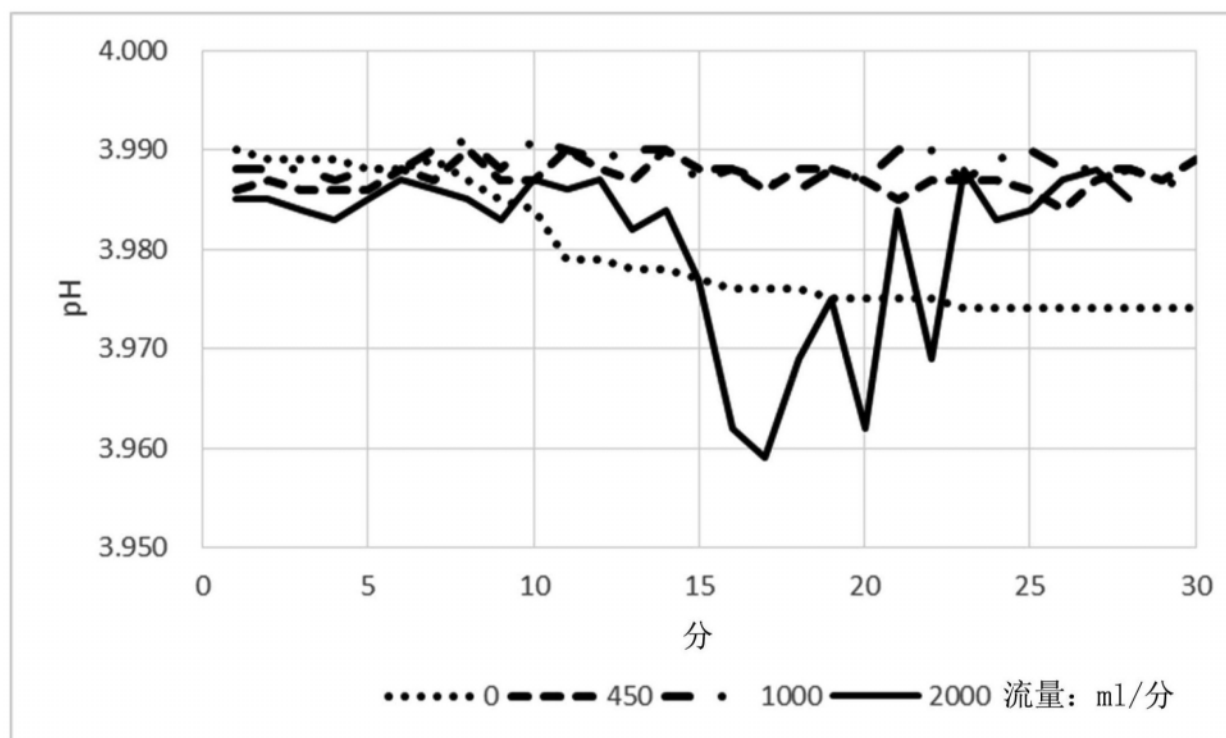


图16

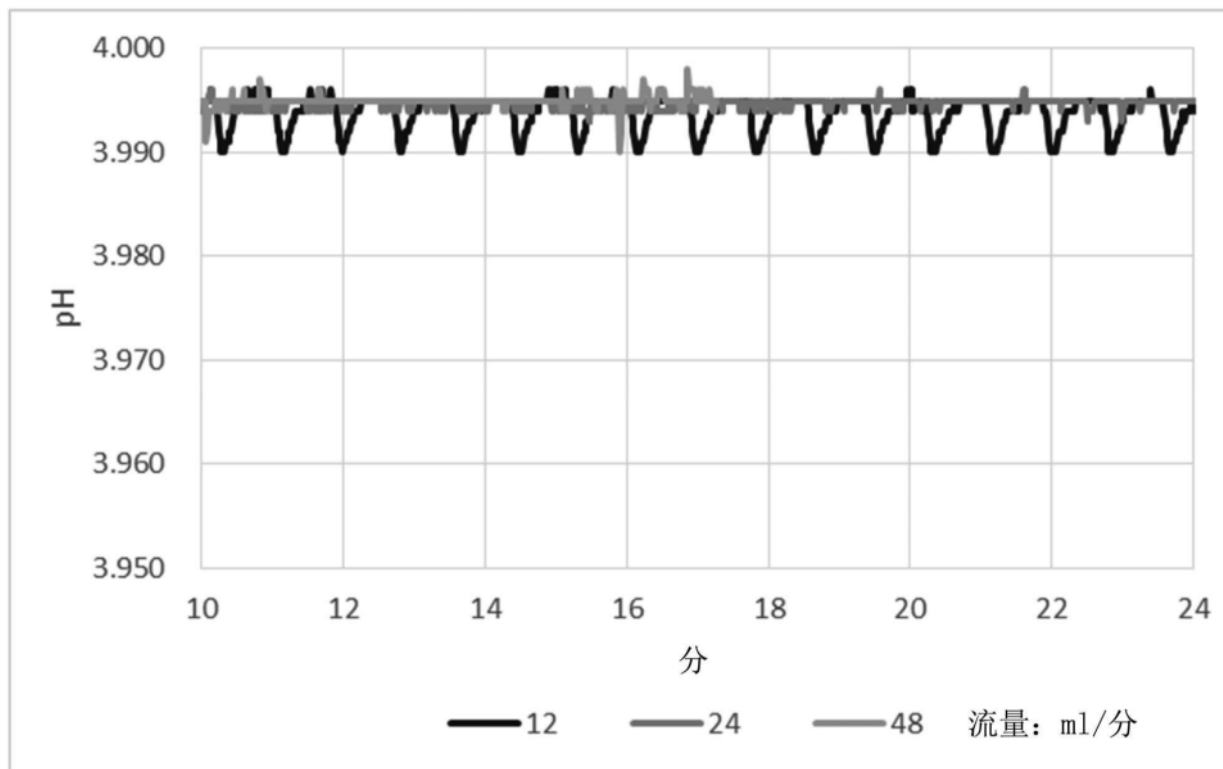


图17

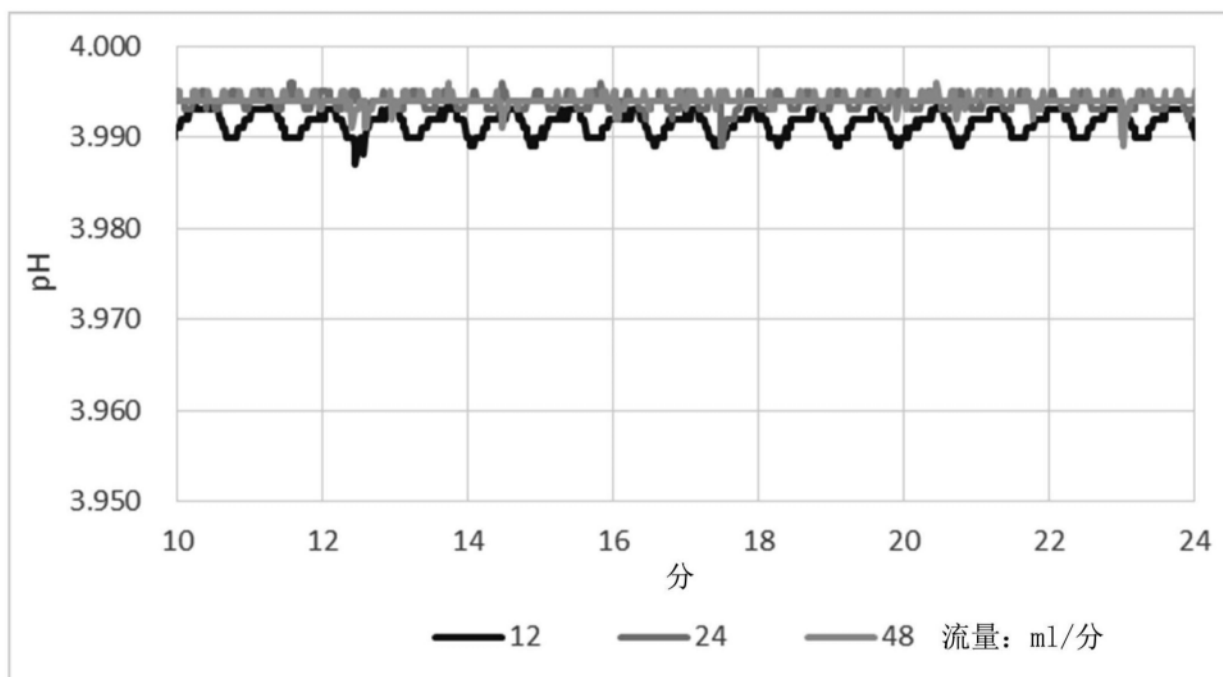


图18

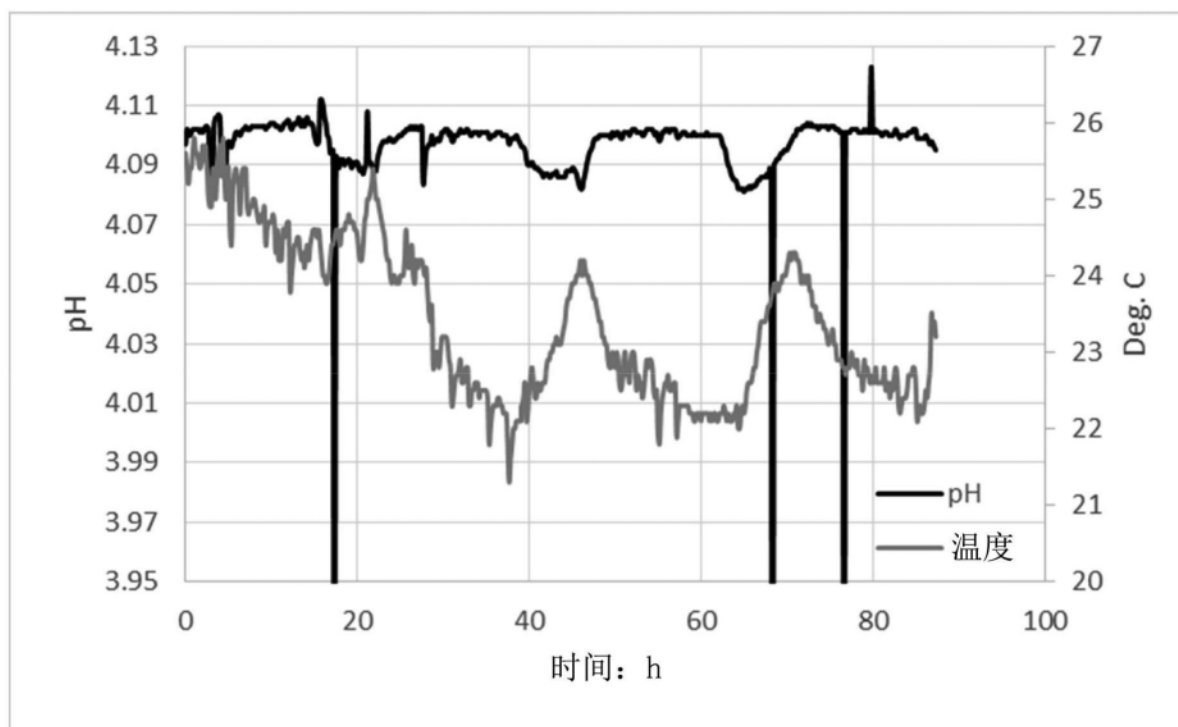


图19