(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102788773 A
(43)申请公布日 2012.11.21

(21)申请号 201210149699.9

(22)申请日 2012.05.15

(30)优先权数据
13/112,123 2011.05.20 US

(71)申请人 膜康公司
地址 美国明尼苏达

(72)发明人 T·A·阿谢曼 D·W·迈耶

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 王会卿

(51)Int.Cl.
G01N 21/64(2006.01)

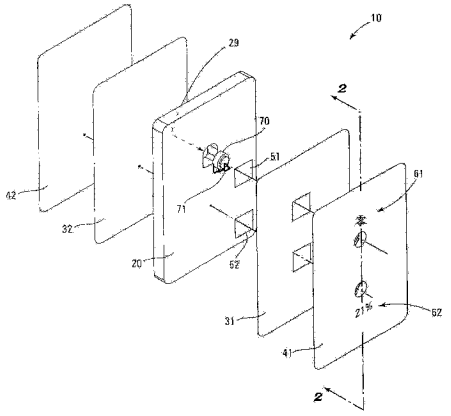
权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 4 页

(54)发明名称

用于利用金属-空气电池保持零点的磷光氧传感器的校准系统和方法

(57)摘要

一种用于利用金属-空气电池保持零点的磷光氧传感器的校准系统和方法。本发明公开了一种校准装置以及一种使用该校准装置校准分析仪器的方法，该分析仪器能够读取磷光氧探针。该校准装置至少包括：(a)第一块氧敏磷光染剂，该第一块氧敏磷光染剂被保持在密封空间内，以便将该染剂从周围环境的氧隔离开，并且该第一块氧敏磷光染剂与已激活的金属-空气电池流体连通，由此，渗透到密封空间中的任何氧可被电池快速消耗掉，以及(b)第二氧敏磷光染剂块，该第二块氧敏磷光染剂与具有周围环境浓度的氧的流体流体连通。



CN 102788773 A

1. 一种用于校准光学氧传感器的校准装置，所述校准装置包括（i）第一块氧敏磷光染剂，所述第一块氧敏磷光染剂被保持在密封空间内，以便将所述染剂与周围环境的氧隔离开，并且所述第一块氧敏磷光染剂与已激活的金属－空气电池流体连通，由此，密封空间中的任何氧被电池消耗掉；以及（ii）第二块氧敏磷光染剂，所述第二块氧敏磷光染剂与具有周围环境浓度的氧的流体流体连通。

2. 如权利要求 1 所述的校准装置，其中，第一块氧敏磷光染剂和第二块氧敏磷光染剂保持在各自的瓶内，并且至少容纳第一块氧敏磷光染剂的瓶是氧阻挡件。

3. 如权利要求 1 所述的校准装置，其中，第一块氧敏磷光染剂和第二块氧敏磷光染剂是相同的。

4. 如权利要求 2 所述的校准装置，其中，第二块氧敏磷光染剂与周围环境流体连通，由此，第二块磷光染剂在周围环境压力下暴露于周围环境浓度的氧中。

5. 如权利要求 1 所述的校准装置，其中，由自放电导致的激活电池的耗氧率超过从周围环境空气渗透到容纳第一块磷光染剂的密封空间中的透氧率。

6. 如权利要求 1 所述的校准装置，其中，电池连续地为具有至少 500,000Ω 电阻的负载提供动力，由此，电池有效地用于连续地消耗来自容纳第一块磷光染剂的密封空间的氧。

7. 如权利要求 1 所述的校准装置，其中，电池连续地为具有至少 1,000,000Ω 电阻的负载提供动力，由此，电池有效地用于连续地消除来自容纳第一块磷光染剂的密封空间的氧。

8. 如权利要求 1 所述的校准装置，其中，电池连续地为具有电阻的负载提供动力，该电阻被选择成将能由电池消耗的耗氧率限制为介于（1）从周围空气渗透到容纳第一块磷光染剂的密封空间的透氧率到（2）该透氧率的十倍之间。

9. 如权利要求 1 所述的校准装置，其中，电池连续地为具有电阻的负载提供动力，该电阻被选择成将能由电池消耗的耗氧率限制为介于（1）从周围空气渗透到容纳第一块磷光染剂的密封空间中的透氧率到（2）该透氧率的两倍之间。

10. 如权利要求 1 所述的校准装置，其中，金属－空气电池是锌－空气纽扣式电池。

11. 如权利要求 2 所述的校准装置，其中，容纳第一块氧敏磷光染剂的瓶标有第一记号，所述第一记号将容纳第一氧敏磷光染剂的瓶标记为容纳暴露于有限氧中的氧敏磷光染剂的瓶，而且容纳第二氧敏磷光染剂的瓶标有第二记号，所述第二记号将容纳第二氧敏磷光染剂的瓶标记为容纳暴露于周围环境浓度的氧中的氧敏磷光染剂的瓶。

12. 如权利要求 1 所述的校准装置，其中，多个已激活的金属－空气电池由密封空间保持。

13. 如权利要求 12 所述的校准装置，其中，由密封空间保持的激活的金属－空气电池足以在电池被激活之后至少一年内连续地消耗抵达密封空间的任何氧。

14. 一种校准具有校准模式的光学氧传感器的方法，所述方法包括以下步骤：

（a）获取根据权利要求 1-13 中任一项所述的校准装置；

（b）将光学氧传感器设置成校准模式；以及

（c）按顺序从氧敏磷光染剂中的每一块获取氧浓度读数，以使得氧浓度读数与该块氧敏磷光染剂所暴露于的已知氧浓度相关联。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其中，步骤（c）至少包括下述步骤：按预定顺序从氧敏磷光染剂中的每一块获取氧浓度读数。

16. 如权利要求 14 所述的方法，其中，步骤（c）至少包括以下步骤：（1）使用处于校准模式的光学传感器来检测这些块氧敏磷光染剂中的一块所暴露于的氧浓度，（2）为光学传感器提供表示位于校准卡上的这些块氧敏磷光染剂中的哪一块被检测的数据，以及（3）使用处于校准模式的光学传感器来检测这些块氧敏磷光染剂中的另一块所暴露于的氧浓度。

17. 如权利要求 14 所述的方法，其中，步骤（c）至少包括以下步骤：（1）使用处于校准模式的光学传感器来检测这些块氧敏磷光染剂中的一块所暴露于的氧浓度；（2）为光学传感器提供表示这些块氧敏磷光染剂中的所述一块所暴露于的已知氧浓度的数据，（3）使用处于校准模式的光学传感器来检测这些块氧敏磷光染剂中的另一块所暴露于的氧浓度，以及（4）为光学传感器提供表示这些块氧敏磷光染剂中的所述另一块所暴露于的已知氧浓度的数据。

18. 一种用于校准分析仪器的校准装置，所述分析仪器能够读取磷光氧探针，由此能够确定与探针相连通的样品中的氧浓度，其中所述探针包括嵌在透氧载体基块内的氧敏磷光染剂，所述校准装置包括：

（a）第一探针，所述第一探针与周围环境氧隔离开，并且与已激活的金属 - 空气电池流体连通以便有效地用于消除来自第一探针的氧，由此，与第一探针连通的氧浓度可被降低并且保持为接近零，以及

（b）第二探针，所述第二探针与周围环境浓度的氧流体连通。

19. 如权利要求 18 所述的校准装置，其中，氧敏磷光染剂是过渡金属复合体，所述过渡金属复合体选自包括以下物质的组：二吡啶基钌；二苯基邻二氮杂菲钌；铂卟啉；钯卟啉；四苯并卟啉的磷光复合体；二氢卟酚；卟啉酮；氮杂卟啉；以及长周期余辉的铱（III）或锇（II）的发光复合体。

20. 如权利要求 18 所述的校准装置，其中，透氧载体基块选自包括下述物质的组：硅树脂、聚苯乙烯、聚碳酸酯和聚砜。

21. 如权利要求 18 所述的校准装置，其中第一探针和第二探针作为液体沉积到各自的小容器的底部上，并且使得它们变干。

22. 如权利要求 21 所述的校准装置，其中，小容器是由氧阻挡件材料形成的瓶。

23. 一种校准分析仪器的方法，所述分析仪器具有校准模式并且能够读取一个或多个磷光氧探针，由此能够确定与探针连通的一个样品或一组样品中的氧浓度，所述方法包括以下步骤：

（a）获取根据权利要求 18-22 中的任一项所述的校准装置；

（b）将分析仪器设置为校准模式，

（c）利用分析仪器从第一探针获取读数，

（d）使从第一探针获取的读数值与零氧浓度相关联，

（e）利用分析仪器从第二探针获取读数，以及

（f）使从第二探针获取的读数值与第二探针所暴露于的已知氧浓度相关联。

24. 如权利要求 23 所述的方法，其中，以预定次序执行从第一探针和第二探针获取读数的步骤。

25. 如权利要求 23 所述的方法，其中，所述方法还包括下述步骤：为分析仪器提供表示校准卡上的哪个探针首先被读取的数据。

26. 如权利要求 23 所述的方法，其中，读数和相关联性是基于磷光寿命的。

用于利用金属 - 空气电池保持零点的磷光氧传感器的校准系统和方法

[0001] 本申请是于 2010 年 11 月 19 日提交的美国专利申请 No. 12/950,018 的部分继续申请，而该美国专利申请 No. 12/950,018 是于 2009 年 12 月 8 日提交的美国专利申请 No. 12/633,110 的部分继续申请，该美国专利申请 No. 12/633,110 是于 2009 年 11 月 3 日提交的国际专利申请 No. PCT/US2009/063037 的部分继续申请，该国际专利申请要求于 2008 年 11 月 7 日提交的美国临时申请 No. 61/112,434 的优先权。

背景技术

[0002] 磷光传感器或探针广泛地应用于测量封闭空间（诸如包装体或容器）内的被分析物（典型地为氧）浓度的方法中。简要地说，可通过下述方式测量包装体或容器内的被分析物浓度：将对被分析物敏感的磷光探针放置到包装体或容器内，使得探针在包装体或容器内平衡（equilibrate），用辐射能激励该探针，以及测量由于目标被分析物的存在而猝熄的由被激励的探针所放射出的辐射能的程度。这样的光学传感器可从许多供应商处得到，包括：德国的雷根斯堡的 Presens Precision Sensing 有限责任公司；美国德克萨斯州达拉斯市的 Oxysense；以及爱尔兰的科克的 Luxcel Biosciences Ltd。

[0003] 用于读取这样的磷光探针的分析仪器通常以校准模式被编程，该校准模式允许通过仪器读取已经暴露于具有已知浓度的目标被分析物的介质中的探针来校准该仪器（例如，将仪器设置为校准模式，读取已经放置在充满含有 0% 被分析物的被鉴定罐气体的容器内的探针，然后读取已经放置在充满含有已知浓度（诸如 100%）的被分析物的被鉴定罐气体的容器内的探针）。

[0004] 虽然对于精确校准光学传感器有效，但这种校准方法既费时又费用高。

[0005] 因此，存在对一种用于精确且可靠地校准用于读取磷光传感器或探针的仪器的低成本系统和方法的实质需要。

发明内容

[0006] 本发明的第一方面是一种用于校准分析仪器的校准装置，该分析仪器能够读取氧敏磷光探针，由此可确定与探针连通的样品中的氧浓度。

[0007] 本发明的第一方面的第一实施例是一种校准卡，该校准卡至少包括（a）第一块氧敏磷光染剂，该第一块氧敏磷光染剂被保持在密封空间内以将该染剂与周围环境的氧隔离开，并且该第一块氧敏磷光染剂与已激活的金属 - 空气电池流体连通，由此密封空间中的任何氧被电池消耗掉，以及（b）第二块氧敏磷光染剂，该第二块氧敏磷光染剂与周围环境流体连通，由此第二块磷光染剂暴露于周围环境浓度的氧中。

[0008] 本发明的第一方面的第二实施例是一种校准卡，该校准卡至少包括（a）第一探针，该第一探针与周围环境的氧隔离开，并且与已激活的金属 - 空气电池流体连通，用于消除来自第一探针的氧，由此与第一探针连通的氧的浓度可被降低并且保持为接近零，以及（b）第二探针，该第二探针与周围环境流体连通，用于使得第二探针与周围环境浓度的氧连通。

[0009] 本发明的第一方面的第三实施例是一种校准装置，该校准装置至少包括（i）第一块氧敏磷光染剂，该第一块氧敏磷光染剂被保持在密封空间内，以将染剂与周围环境的氧隔离开，并且该第一块氧敏磷光染剂与已激活的金属－空气电池流体连通，由此密封空间中的任何氧被电池消耗掉，以及（ii）第二块氧敏磷光染剂，该第二块氧敏磷光染剂与具有周围环境浓度的氧的流体流体连通。第一块氧敏磷光染剂和第二块氧敏磷光染剂优选被保持在各自的瓶内。

[0010] 本发明的第一方面的第四实施例是一种校准装置，该校准装置至少包括（i）第一探针，该第一探针与周围环境的氧隔离开，并且与已激活的金属－空气电池流体连通，用于消除来自第一探针的氧，由此与第一探针连通的氧的浓度可被降低并且保持接近零，以及（ii）第二探针，该第二探针与周围环境浓度的氧流体连通。第一探针和第二探针优选被保持在各自的瓶内。

[0011] 本发明的第二方面是一种具有校准模式的校准光学氧传感器的方法，该氧传感器能够读取氧敏磷光探针，由此可确定与该探针连通的样品的氧浓度。

[0012] 第二方面的第一实施例包括步骤：(a) 获得根据本发明的第一方面的第一实施例的校准卡，(b) 将光学氧传感器设定为校准模式，以及 (c) 按顺序从这些块氧敏磷光染剂中的每一块获得氧浓度读数，以使得氧浓度读数与该块氧敏磷光染剂所暴露于的已知氧浓度相关联。

[0013] 第二方面的第二实施例包括步骤：(a) 获取根据本发明的第一方面的第二实施例的校准卡，(b) 将校准卡上的第二探针暴露于具有已知浓度氧的介质中，(c) 将分析仪器设定为校准模式，(d) 利用分析仪器从第一探针获取读数，(e) 将从第一探针获取的读数值与零氧浓度相关联，(f) 利用分析仪器从第二探针获取读数，以及 (g) 将从第二探针获取的读数值与第二探针所暴露于的已知氧浓度相关联。

[0014] 第二方面的第三实施例包括步骤：(a) 获得根据本发明的第一方面的第三实施例的校准装置，(b) 将光学氧传感器设定为校准模式，以及 (c) 按顺序从这些块氧敏磷光染剂中的每一块获得氧浓度读数，以使得氧浓度读数与该块氧敏磷光染剂所暴露于的已知氧浓度相关联。

[0015] 第二方面的第四实施例包括步骤：(a) 获得根据本发明的第一方面的第四实施例的校准装置，(b) 将光学氧传感器设定为校准模式，以及 (iii) 利用分析仪器从第一探针获取读数，(iv) 使从第一探针获取读数值与零氧浓度相关联，(v) 利用分析仪器从第二探针获取读数，以及 (vi) 使从第二探针获取的读数值与第二探针所暴露于的已知氧浓度相关联。

附图说明

[0016] 图 1 是本发明的一个实施例的分解立体图。

[0017] 图 2 是图 1 中所示的本发明沿着线 2-2 剖切的分解侧剖视图。

[0018] 图 3 是图 1 中所示的本发明组装后的俯视图。

[0019] 图 4 是图 3 中所示的本发明沿着线 3-3 剖切的侧剖视图。

[0020] 图 5 是图 4 中所示的本发明的一部分的、详细放大的侧剖视图，该部分环绕第二块或 0% 块的磷光合成物以及相关的电池。

[0021] 图 6 是图 4 中所示的本发明的一部分的放大俯视图，该部分环绕第二块或 0% 块的

磷光合成物以及相关的电池。

[0022] 图 7 是磷光合成物的一个实施例的显微放大的侧剖视图，该合成物适于用作本发明中的第一块磷光合成物和第二块磷光合成物。

[0023] 图 8 是本发明的另一个实施例的侧视图。

[0024] 图 9 是图 8 所示的本发明的侧剖视图。

[0025] 图 10 是图 9 中所示的本发明的封闭端的大体放大的侧剖视图。

具体实施方式

[0026] 定义

[0027] 如在此所使用的，包括权利要求在内，术语“金属 - 空气电池”表示通过利用周围环境氧（典型地为空气）使金属（诸如镉、铅、锂或锌）氧化来提供动力的电化学电池或燃料电池。

[0028] 如在此所使用的，包括权利要求在内，术语“已激活的金属 - 空气电池”表示具有通向阴极的一个或多个空气进入孔的金属 - 空气电池向周围环境敞开（即，典型地放置在一个或多个空气进入孔上的氧阻挡膜已被移除，以允许空气进入电池中）。

[0029] 如在此所使用的，包括权利要求在内，术语“接近零”是指在用于描述样品中氧浓度时氧浓度小于 0.01%。

[0030] 如在此所使用的，包括权利要求在内，术语“不透氧的”是指一种材料在形成 1mil（千分之一英寸）（25.4μm）膜时具有根据 ASTMF1927 测量的每天小于 100c^3/m^2 的氧传输率。

[0031] 如在此所使用的，包括权利要求在内，术语“氧阻挡件”表示薄膜，包括带涂层的膜、金属化的膜和多层膜，它们不透氧（诸如金属层）或者具有根据 ASTM F 1927 测量的每天少于 20c^3/m^2 的氧传输率。

[0032] 如在此所使用的，包括权利要求在内，术语“氧敏”或者“对氧敏感”是指通过发光猝熄法（luminescence quenching）测量的敏感性。

[0033] 如在此所使用的，包括权利要求在内，术语“薄膜”是指具有厚度少于 10μm 的膜。

[0034] 如在此所使用的，包括权利要求在内，术语“小容器”是指具有小于 20ml 可填充容量的容器。

[0035] 命名

[0036] 10 校准卡

[0037] 10a 校准卡的顶部

[0038] 10b 校准卡的底部

[0039] 10r 校准卡的右侧

[0040] 10s 校准卡的左侧

[0041] 10v 校准卡的上部主表面

[0042] 10w 校准卡的下部主表面

[0043] 19 穿过隔离件和下部层的暴露通道

[0044] 20 中部隔离件层

[0045] 20v 隔离件层的上部主表面

[0046] 20w 隔离件层的下部主表面

[0047] 29 隔离件层的保持井(retention well)

[0048] 31 上部粘合剂层

[0049] 32 下部粘合剂层

[0050] 41 上部盖层

[0051] 42 下部基层

[0052] 50 块式磷光合成物(masses photoluminescent compositions)

[0053] 51 第一块或 0% 块的固态磷光合成物

[0054] 52 第二块或 21% 块的固态磷光合成物

[0055] 58 载体基块

[0056] 59 氧敏磷光染剂

[0057] 60 记号

[0058] 61 标记第一块或 0% 块的 O_2 暴露量的第一记号

[0059] 62 标记第二块或 21% 块的 O_2 暴露量的第二记号

[0060] 70 电池

[0061] 71 由电池提供动力的负载

[0062] 100 校准装置

[0063] 120 容器或瓶

[0064] 120a 容器或瓶的顶部

[0065] 120b 容器或瓶的底部

[0066] 121 低 O_2 容器或瓶

[0067] 122 高 O_2 容器或瓶

[0068] 129 容器或瓶中的保持井

[0069] 140 挡块

[0070] 149 穿过挡块的暴露通道

[0071] 结构

[0072] 大致参见图 1-4,本发明的第一方面的第一实施例是一种校准卡 10,该校准卡用于校准用来读取磷光传感器或探针(未示出)的分析仪器(未示出)。校准卡 10 包括氧敏磷光合成物 50 的第一块 51 和第二块 52。第一块氧敏磷光合成物 51 与周围环境隔离开,并且与耗氧型锌 - 空气电池 70 流体连通以用于消除来自密封的第一块 51 的氧。第二块氧敏磷光合成物 52 与周围环境流体连通,用于将第二块 52 暴露于周围环境浓度的氧中。

[0073] 参见图 7,第一块 51 (为了方便起见,也标记为 0% 块)和第二块 52 (为了方便起见,也标记为 21% 块)均包括氧敏磷光染剂 59,该氧敏磷光染剂与在由仪器(未示出)所读取的探针(未示出)中使用的氧敏磷光染剂相同,并且嵌在与由仪器(未示出)所读取的探针(未示出)中使用的载体基块相同的透氧载体基块 58 内。

[0074] 图 1 和 2 示出了根据本发明的校准卡 10 的一个实施例的结构部件。图 1 和 2 中所示的校准卡 10 包括横向间隔开的氧敏磷光合成物的第一块 51 和第二块 52(共同标记为磷光块 50),它们安装在中间隔离件层 20 的第一主表面 20v 上并且被夹置于上部盖层 41 和下部基层 42 之间。隔离件层 20、上部盖层 41 和下部基层 42 都有效地作为氧阻挡件。第一

块氧敏磷光合成物 51 与保持在隔离件层 20 中的保持井 29 内的已激活的金属 - 空气电池 70 流体连通。第二块氧敏磷光合成物 52 布置为经由穿过隔离件层 20 和下部基层 42 的通道 19 而与周围环境流体连通。粘合剂层 31 和 32 将上部盖层 41 和下部基层 42 分别固定到隔离件层 20 的上主表面 20v 和下主表面 20w，从而将第一和第二磷光块 50 夹在氧阻挡件的上部盖层 41 与下部基层 42 之间。

[0075] 校准卡 10 具有顶边缘 10a、底边缘 10b、右侧边缘 10r、左侧边缘 10s、上主表面 10v 和下主表面 10w。校准卡 10 应该具有大约 4cm 到 20cm 的长度，大约 4cm 到 20cm 的宽度和小于 1cm 的厚度。小于该尺寸的校准卡 10 易于遗失或错放，而大于该尺寸的校准卡 10 不必要地变得体积大。校准卡 10 优选地具有大约 6cm 到 10cm 的长度、大约 4cm 到 8cm 的宽度和大约 0.5cm 到 1cm 的厚度，以及最优选地接近标准信用卡的长度和宽度（即，大约 8.5cm 长和 5.5cm 宽）。

[0076] 校准卡 10 应该耐用且耐磨。

[0077] 中间隔离件层 20 对校准卡 10 的主要的结构完整性做出贡献，并且提供容纳金属 - 空气电池 70 所必需的厚度。根据期望，隔离件层 20 可以是透明的、半透明或不透明的。为了限制 O_2 渗透穿过校准卡 10 的边缘（10a、10b、10r 和 10s）并且与第一块氧敏磷光合成物 51 相接触的速率，隔离件层 20 应该是相对不透 O_2 的。适当的材料具体但不排他地包括塑料（诸如丙烯酸或聚对苯二甲酸乙二醇酯）以及金属（诸如铝、铜或钢）。

[0078] 盖层 41 提供给该校准卡 10 一些附加的结构完整性，并且用作用于磷光块 50 的保护罩。盖层 41 需要至少在磷光块 50 吸收和放射能量的特定波长时是透明的或者是半透明的。盖层 41 用作氧阻挡件，以用于降低氧渗透穿过校准卡 10 并且与第一块氧敏磷光合成物 51 相接触的速率。适当的材料具体但不排他地包括塑料。优选的塑料是聚酯薄膜和聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0079] 基层 42 也提供给校准卡 10 一些附加的结构完整性。基层 42 不必是透明或者半透明的，因为磷光块 50 并不穿过基层 42 被探询。基层 42，就像盖层 41 一样，用作用于减少氧渗透穿过标准卡 10 并且与第一块氧敏磷光合成物 51 相接触的速率的氧阻挡件。适当的材料具体地但并排他地包括塑料。优选的塑料是聚酯薄膜和聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0080] 粘合剂层 31 和 32 可选自适用于将金属层和塑料层层合在一起的各式各样的粘合剂，包括：各种热熔粘合剂和压敏粘合剂。还可能的是，当盖层 41 和基层 42 能够被直接束缚到中间隔离件层 20 时（例如通过热焊接）放弃使用粘合剂层。

[0081] 参照图 7，氧敏磷光块 50 包括嵌在透氧载体基块 58 内的氧敏磷光染剂 59。

[0082] 相同的氧敏磷光块 50 既用于 0% 块 51 又用于 21% 块 52，并且需要与用于由正被校准的分析仪器（未示出）所读取的传感器或探针（未示出）的磷光块 50 相配合。更优选地，用于由仪器（未示出）读取的氧敏磷光块 50 和探针（未示出）在同一次（run）由相同批次的磷光合成物生产出。

[0083] 氧敏磷光染剂 59 可选自用于氧敏磷光探针（未示出）的结构中的已公知的氧敏磷光染剂中的任一种。这些氧敏磷光染剂 59 中的未详尽列出的列表具体但不排他地包括：二吡啶基钌 (II)（ruthenium(II)-bipyridyl）和二苯基邻二氮杂菲钌 (ruthenium(II)-diphenylphenanothroline) 复合体，卟啉酮（porphyrin-ketones）（诸如铂 (II) 八乙基卟啉酮 (platinum(II)octaethylporphine-ketone)、铂 (II)- 卟啉 (platinum (ll)-porphyrin)

(诸如四(五氟苯基)卟啉铂(II)(platinum(II)tetrakis(pentafluorophenyl)porphine))、钯(II)-卟啉(palladium(II)-porphyrin)(诸如四(五氟苯基)卟啉钯(II)(palladium(ll)-tetrakis(pentafluorophenyl)porphine)),四苯并卟啉的磷光金属复合体(phosphorescent metallocomplexes of tetrabenzoporphyrins)、二氢卟酚(chlorins)、氮杂卟啉(azaporphyrins)、以及铱(III)(iridium(III))或锇(II)(osmium(II))的长周期余辉的发光复合体。

[0084] 氧敏磷光染剂59与适当的载体基块58相混合。用作载体基块58的合成物是透氧合成物,优选地是高透氧合成物。本领域技术人员能够选择这种透氧载体合成物58。适于用作载体基块58的载体的未详尽列出的列表具体但不排他地包括:硅树脂、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚砜以及一些其它的聚合体和共聚物。

[0085] 典型地,氧敏磷光块50被涂覆到支撑层(未示出)上。该支撑层典型地是由与氧敏磷光块50相容的材料形成的片材或膜。本领域技术人员能够选择适当的支撑层。

[0086] 已激活的金属-空气电池70被保持在中间隔离件层20中的保留井29内,并且与0%氧敏磷光块51流体连通,用于消耗来自密封的0%氧敏磷光块51周围的氧。

[0087] 金属-空气电池(诸如锌-空气电池)不同于大部分其他电池,因为它们从空气中"呼吸"氧,以用作阴极反应物。该电化学系统可被更加正规地限定为氢氧化锌/钾,但是"锌-空气"是广泛应用的通用名。金属-空气电池在商业上可从各种来源获得,该来源包括:Gillette公司的商标为**Duracell®**的金属-空气电池。典型的锌-空气电池由锌阳极、含水碱性电解液和空气阴极构成。动力源于阴极处的氧减少以及阳极处的锌氧化。简化后的最终反应式如下所示:

[0088]

$$2Zn + O_2 \Rightarrow 2ZnO$$

[0089] 锌-空气电池中的阳极是典型的粉末锌汞齐。该锌粉典型地包括极低量的汞,以防止由于锌在电解液中自放电所导致的氢释放而产生的内部压力积聚。胶凝剂还通常与锌汞齐相混合,以在放电期间保持锌粉电解液混合物的均匀性。

[0090] 在电解反应中,阳极中锌被氧化,以形成呈可溶解的($Zn(OH)_4^{2-}$)离子形式的锌酸盐。用于阳极的半反应如下所示:

[0091]

$$Zn + 4OH^- \Rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$$

[0092] 氢氧化锌聚集在锌粒子周围,但是并不妨碍离子或者粒子到粒子的电导,直到锌被完全氧化。随着放电的进行,锌酸盐离子最后沉淀以形成氧化锌(ZnO)。

[0093]

$$Zn(OH)_4^{2-} \Rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$$

[0094] 锌-空气电池中的空气阴极典型地是碳、特氟纶(Teflon)和少量的二氧化锰的混合物,该混合物被压印到镀镍屏上。然后该材料在一个侧面层压有特氟纶层且在另一个侧面层压有分离膜。特氟纶层允许气体(最重要的是氧)扩散到电池中和扩散到电池外,并且还抗泄露。隔离件用作电极之间的离子导体,并且用作绝缘体以防止内部短路。

[0095] 大气氧与电解液和空气电极中的催化剂起反应,以产生氢氧化离子,用于空气阴极的半反应如下所示:

[0096]

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$$

[0097] 典型地应用于锌－空气电池中的碱性电解液是氢氧化钾与少量的氧化锌的水溶液，以用来防止阳极的自放电。氢氧化钾提供了阳极与阴极之间的良好的离子电导性，以允许电池的有效放电。

[0098] 阳极子组件包括阳极罐（can）和绝缘体。保持锌阳极的示例性阳极罐是三覆层材料，该三覆层材料包括：具有良好的化学相容性的铜内衬、用于强度的位于中间的不锈钢层以及具有良好的电接触的位于外部的镍层构成。尼龙绝缘体围绕该罐并且将负端子与正端子隔离开。密封剂涂层在其与阳极罐组装之前典型地被涂到绝缘体上。阴极子组件包括阴极罐和空气电极。示例性的阴极罐可由镀镍钢制成，并且包含多个空气孔，该空气孔被冲压穿过底部以提供进入阴极的空气进入口。这些空气孔为氧提供了进入电池的通路。

[0099] 多孔隔膜典型地直接地放置在这些孔上，以便于空气在空气电极上均匀分布。疏松的特氟纶层典型地设置在该隔膜的顶部上，以帮助形成阴极密封。空气电极自身（即阴极）与其特氟纶侧一起朝着空气孔定向。在从阴极的外周凸出的镍屏的端部与阴极罐之间存在干涉，以形成低电阻接触。锌阳极混合物以及电解液被分配到阳极子组件中，阴极子组件布置且密封在阳极子组件上方。

[0100] 一旦构造成，薄片（tab）布置在这些空气孔上方并且经由适度的粘合剂进行附连以密封电池，并且防止周围环境氧气进入电池而且防止周围环境氧气接触阴极。该电池通过简单地剥离薄片而被激活。

[0101] 已激活的电池 70 必须具有超过从周围空气渗透到容纳第一块磷光合成物 51 的密封空间中的透氧率的耗氧率。已激活的电池 70 以小于氧渗透到容纳第一块磷光合成物 51 的密封空间中的透氧率的速率消耗氧将导致校准不准确，这是因为第一块磷光合成物 51 将暴露于超过 0% 氧浓度的井中。在另一种极端情况下，已激活的电池 70 以显著大于氧渗透到容纳第一块磷光合成物 51 的密封空间中的透氧率的速率消耗氧将导致校准卡 10 发生结构变形，原因在于在贫氧环境中由于连续且延长的操作所产生的氢释放而导致内部压力积聚。因此，已激活的电池 70 优选地以仅仅稍微大于氧渗透到容纳第一块磷光合成物 51 的密封空间中的透氧率而消耗氧，其中通常可接受的范围为：渗透到密封空间中的透氧率的两倍到十倍之间。通过选择好的氧阻挡件材料用作中间隔离件层 20、盖层 41 和基层 42，由自放电导致的已激活电池所实现的耗氧率是足够的。然而，如果必须或期望有较高的耗氧率，适当的负载 71 可以可操作地连接到电池 70。典型地，负载 71 具有至少 100,000Ω 的电阻，优选地具有至少 500,000Ω 的电阻，以及最优选具有至少 1,000,000Ω 的电阻，该负载 17 将提供必要的和期望的耗氧率。

[0102] 校准卡 10 的上部主表面 10v 压印有第一记号 61 和第二记号 62（共同地称为记号 60），用于将第一磷光块 51 识别为表示探针（未示出）暴露于有限的氧（例如 0%、零、低、最小等）中的块，以及将第二磷光块 52 识别为表示探针（未示出）暴露于周围环境浓度的氧（例如 21%、21、高、最大、大气等）中的块。

[0103] 校准卡 10 的寿命由应用于校准卡 10 的金属－空气电池 70 的有效寿命决定，其典型地为介于自电池 70 激活起的一年到三年之间。

[0104] 大致参照图 8 到 9，本发明的第一方面的第二实施例是一种校准装置 100，该校准

装置用于校准用于读取磷光传感器或探针(未示出)的分析仪器(未示出)。校准装置 100 包括保持在各自的容器或瓶 120 内部的氧敏磷光合成物 50 的第一块 51 和第二块 52。第一块氧敏磷光合成物 51 保持在第一容器或瓶 121 的井 129 内,并且通过挡块 140 或其他适当的密封装置与周围环境隔离开,而且与至少一个耗氧的锌 - 空气电池 70 流体连通,以用于消除来自密封的第一块 51 的氧。第二块氧敏磷光合成物 52 类似地保持在第二容器或瓶 122 的井 129 内,并且通过挡块 140 或其他适当的密封装置与周围环境隔离开。但是,第二容器或瓶 122 的井 129 并不包括耗氧的锌 - 空气电池,而是填充有含有环境浓度的氧(即 20.98%)的空气,以使得第二块氧敏磷光合成物 52 与环境浓度的氧保持流体连通。第二块氧敏磷光合成物 52 优选地布置成经由穿过挡块 140 的通道 149 而与周围环境流体连通。

[0105] 容器或瓶 120 均具有敞开的顶端部 120a 和封闭的底端部 120b。容器或瓶 120 优选地具有小于 50ml 的可填充容量,优选的是具有介于 2ml 到 20ml 之间的可填充容量的小容器。

[0106] 每个容器或瓶 120 的底部 120b 涂覆有一块氧敏磷光合成物 50。容器或瓶 120 的底部 120b 可通过将氧敏磷光合成物 50 以液态形式沉积到容器或瓶 120 中并且使其干燥来涂覆氧敏磷光合成物 50。

[0107] 容器或瓶 120 基本上可由任何具有必要的结构完整性的任何材料构成。容器或瓶 120 需要至少在磷光块 50 吸收和放射能量的特定波长时是透明的或半透明。第一容器或瓶 121 还用作氧阻挡件,用于降低氧渗透穿过该容器或瓶 121 并且与第一块氧敏磷光合成物 51 接触的速率。第一容器或瓶 121 和第二容器或瓶 122 优选是彼此相同的。适当的材料具体但不排他地包括 :玻璃和某些塑料。玻璃是优选的。

[0108] 校准装置 10 中的容器或瓶 120 优选地被选择为与正被校准的分析仪器所读取或查询的测试容器或瓶的尺寸、形状、组成和结构匹配。当仪器被定制用于处理和读取特定容器或瓶(例如,设计为运输和读取 5ml Epindorf 瓶)时,其具有特定值。

[0109] 挡块 140 或其他适当的密封装置优选地被选择成抵靠容器或瓶 120 的侧壁提供优良的密封,并且用作氧阻挡件。挡块 140 至少在磷光块 50 吸收和放射能量的特定波长时不必是透明的或者半透明,这是因为氧敏磷光合成物 50 并不用于通过容器或瓶 120 的底部 120b 进行查询(interrogation)。用作挡块 140 的适当材料具体但不排他地包括 :橡胶、软木、配有 O 形密封的刚性插入件等。通常,橡胶是优选的,因为它们是廉价的且可易于获得。

[0110] 参照图 8,容器或瓶 120 的外侧压印有第一记号 61 和第二记号 62 (共同地称为记号 60),用于将第一磷光块 51 识别为表示探针(未示出暴露于有限的氧(例如 0%、零、低、最小量等)中)的块,以及将第二磷光块 52 标识为表示探针(未示出)暴露于周围环境浓度的氧(例如 21%、21、高、最大量、大气等)中的块。

[0111] 校准装置 100 的寿命由容器或瓶 120 中的金属 - 空气电池 70 的有效寿命决定。该寿命可通过采用多于一个电池 70 而增长。电池 70 的尺寸和 / 或数量优选地被选择成确保从电池 70 激活起至少一年的寿命。

[0112] 应用

[0113] 校准卡 10 和校准装置 100 可用于快速且容易地校准具有校准模式的光学氧传感器(未示出)。利用校准卡 10,光学氧传感器(未示出)的校准简单地包括以下步骤 :(1)将光学传感器设置为校准模式,以及(2)按顺序从这些块氧敏磷光合成物 51 和 52 中的每一

块获取氧浓度读数，以使得氧浓度读数与第一块氧敏磷光合成物 51 和第二块氧敏磷光合成物 52 所暴露于的已知氧浓度相关联。

[0114] 氧浓度读数与从其中获得该氧浓度读数的第一块氧敏磷光合成物 51 或第二块氧敏磷光合成物 52 的关联性可通过各种方式来实现。一种方法是在将氧浓度读数输入到光学氧传感器（未示出）中之前以预定次序获取氧浓度读数。第二方法是每次为光学氧传感器（未示出）自动地提供附加数据：用于表示这些氧敏磷光合成物 51 和 52 中的哪一块被检测到（例如，每次读取一个块 50 时，读取每个块 50 附近设置独特的条形码）的读数。还有，第三方法是每次为光学氧传感器（未示出）提供附加数据：用于表示氧敏磷光合成物 51 和 52 中被检测的块在读取时所暴露于的氧浓度的读数（例如，在读取 0% 块的氧敏磷光合成物 51 之后使用者输入 0，而在读取 21% 块的氧敏磷光合成物 52 之后使用者输入 21。

[0115] 优选地，氧探针（未示出）与校准卡 10 或校准装置 100 都在磷光寿命模式下操作。发光寿命测量可通过任何已知的方法进行，具体但不排他地包括：发光余辉的直接测量、发光相移测量、各向异性、或者任何其他的与探针以及第一块 51 和第二块 52 的发光寿命直接相关或间接相关的参数。

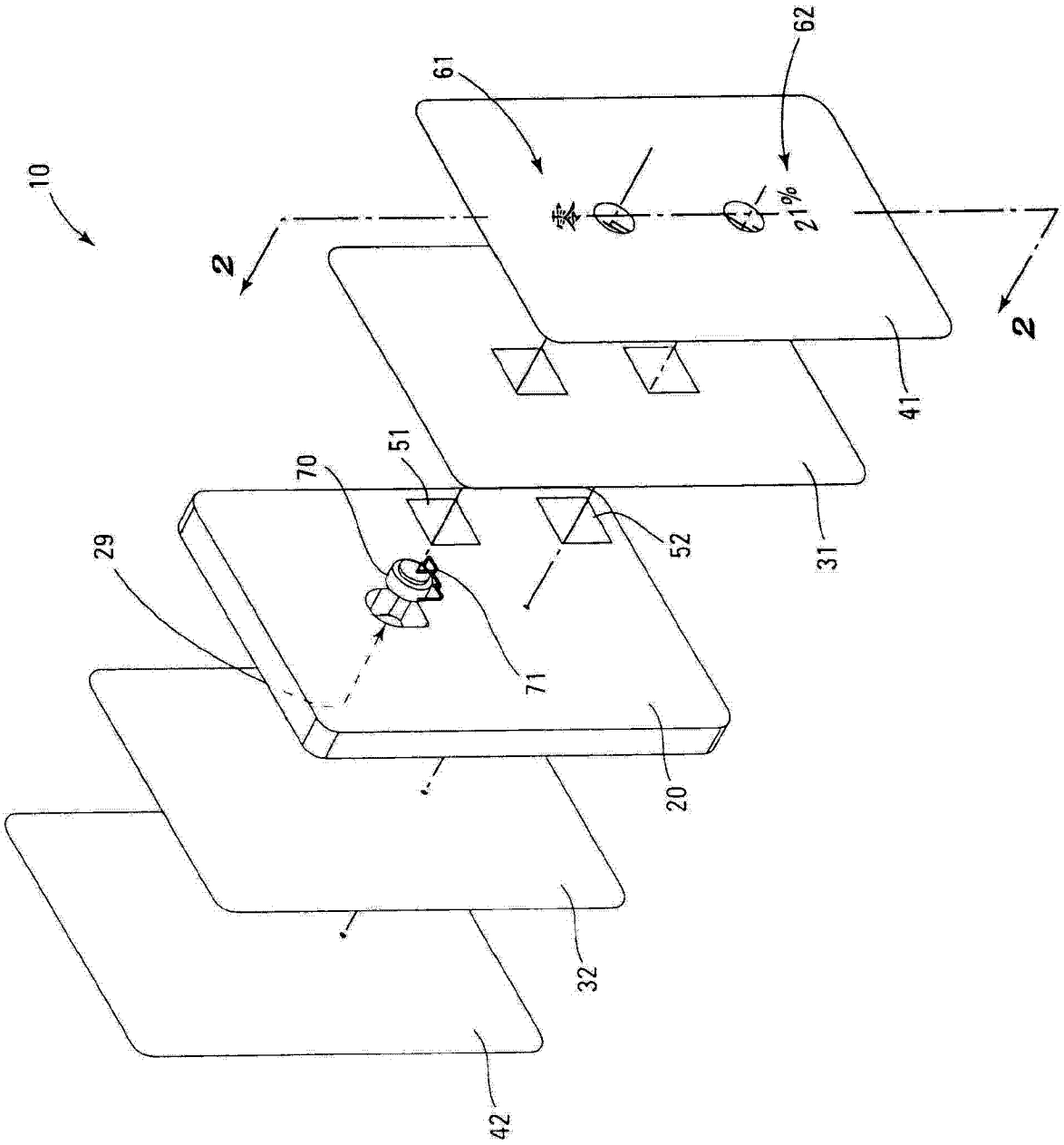


图 1

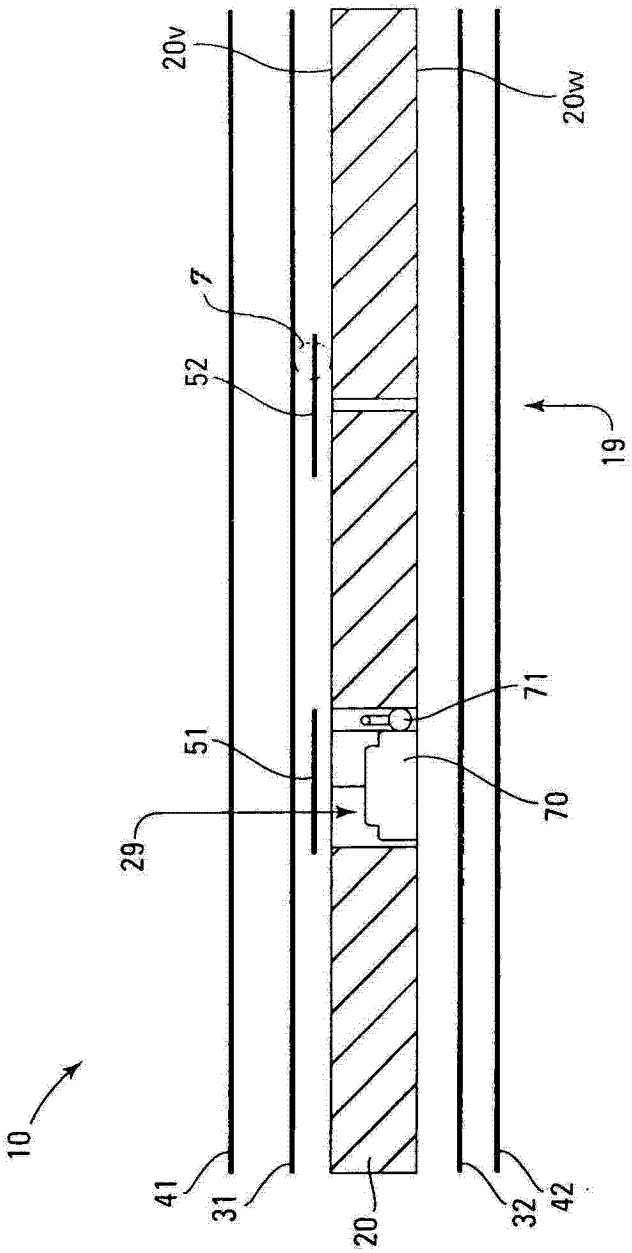


图 2

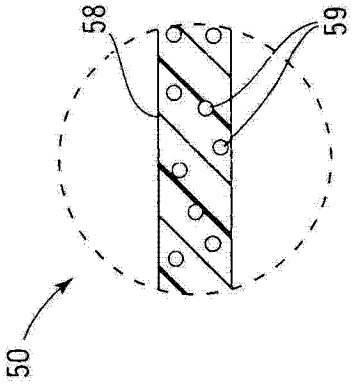


图 7

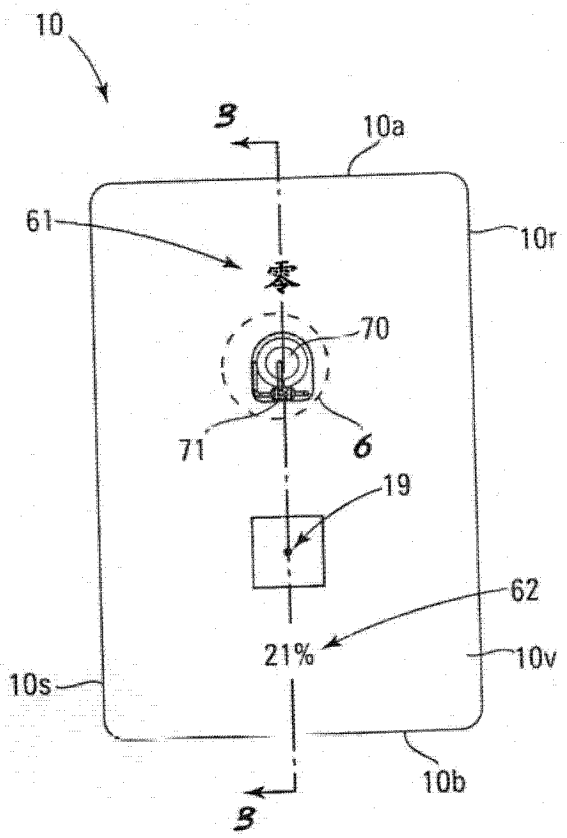

10
3
10a
61
10r
零
70
71
6
19
62
21%
10v
10s
10b
3

图 3

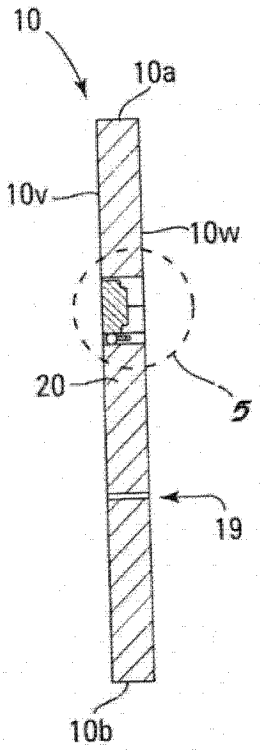

10
10a
10v
10w
20
5
19
10b

图 4

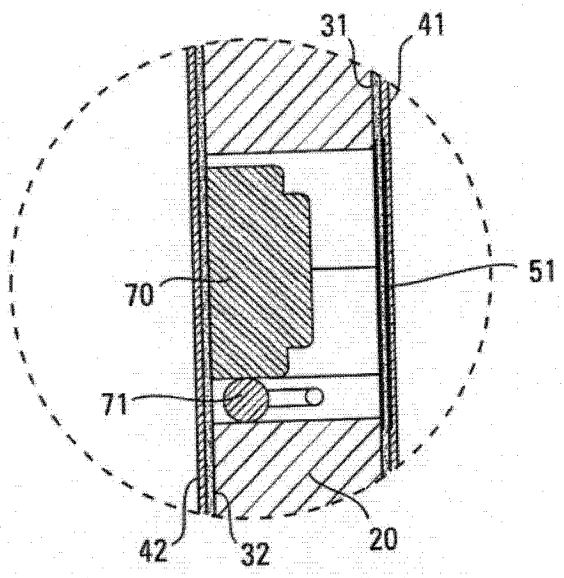

31
41
70
51
71
42
32
20

图 5

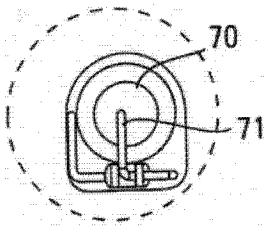

70
71

图 6

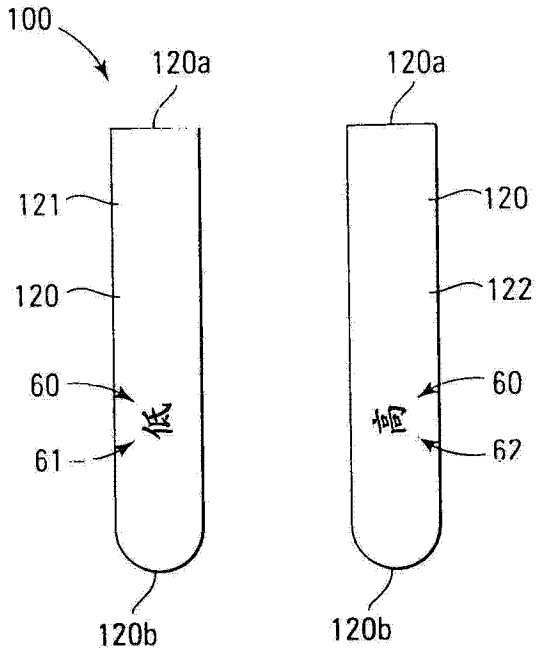

100
120a
120a
121
120
60
61
低
120b
120
122
60
62
120b

图 8

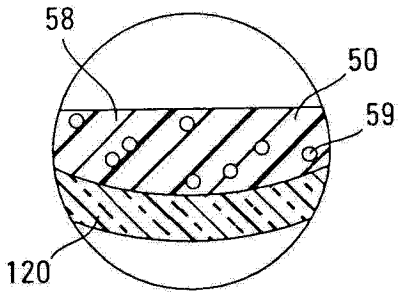

58
50
59
120

图 10

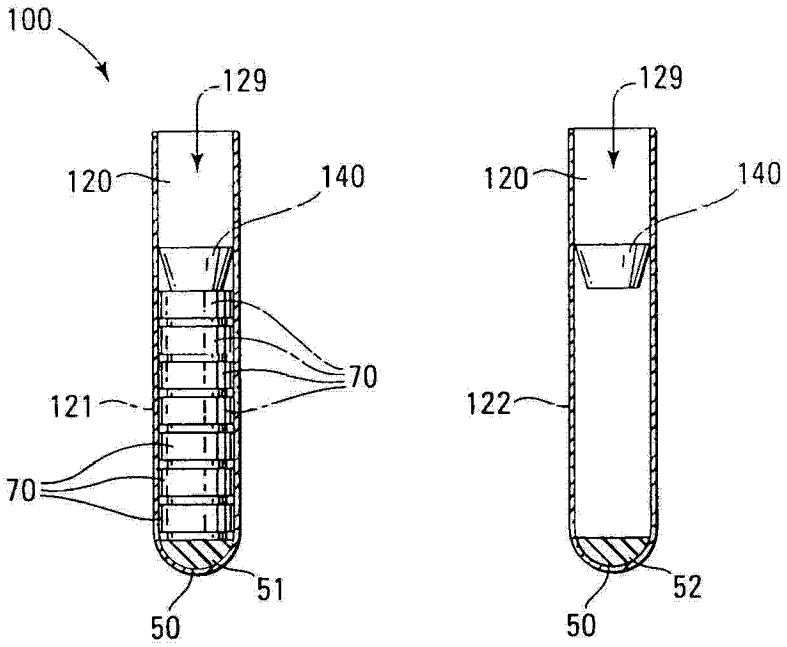

100
129
120
140
70
121
70
51
50
129
120
140
122
52
50

图 9