(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3799826号
(P3799826)
(45)発行日　平成18年7月19日(2006.7.19)　(24)登録日　平成18年5月12日(2006.5.12)

(51)Int.Cl.　F I
G01N 27/333 (2006.01)　G01N 27/30　331E

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平10-198358
(22)出願日　平成10年7月14日(1998.7.14)
(65)公開番号　特開2000-28568(P2000-28568A)
(43)公開日　平成12年1月28日(2000.1.28)
審査請求日　平成15年2月27日(2003.2.27)

(73)特許権者　000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目６番６号
(74)代理人　100075096
弁理士　作田　康夫
(72)発明者　小沢　理
東京都国分寺市東恋ケ窪一丁目２８０番地
株式会社　日立製作所　中央研究所内
(72)発明者　宮原　裕二
東京都国分寺市東恋ケ窪一丁目２８０番地
株式会社　日立製作所　中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体膜型イオン選択性感応膜およびそれを用いた電極

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
イオン交換樹脂膜からなる感応膜と、
内部液と、
内部電極と、
前記感応膜と前記内部液との間に設けられた、水分の透過を抑制しかつイオン透過性を有する部材とを有することを特徴とするイオン選択性電極。
【請求項２】
前記水分の透過を抑制しかつイオン透過性を有する部材は、導電性高分子からなることを
特徴とする請求項１に記載のイオン選択性電極。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はイオン選択性電極に係り、特に生体液の測定や環境モニタリングに使用するのに好適な、高分子型の感応物質に基づくイオン選択性感応膜およびそれを用いた電極に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、生体液中の塩素イオン等の分析に使用される陰イオン選択性電極としては、イオン

感応膜として、ポリ塩化ビニルの如き高分子支持膜（または液膜）中に感応物質として第４級アンモニウム塩等を担持させた感応膜を用いる高分子支持膜形電極や、第４級アンモニウム塩を共有結合した重合体を含む陰イオン交換樹脂膜を感応膜として用いるものなどが報告されている。

【０００３】

ところで、前者のいわゆる液膜型の感応膜は膜の主成分として脂溶性の高い脂肪酸エステルや高級アルコール，ポリ塩化ビニルなどを使用するため、水分の透過性が低く、内部溶液から試料へ、あるいは試料から内部溶液への水分の移動が起きにくく、試料や内部溶液の組成が安定に保たれるという特長があるが、感応物質の溶出等のためにスロープ感度の安定性が低い場合があるという課題が残されている。

【０００４】

一方、後者の電極としては例えば、特公平2－13262号公報によるものがあり、アルキルベンゼンスルホン酸塩などの低分子量のアニオンを陰イオン交換樹脂膜の表面に含浸することにより形成した感応膜を、電極ボディの先端に張設して用いることにより、電極の選択性が改善するとされている。この第２の従来技術による電極においては感応膜からの感応物質の溶出は少なく、スロープ感度の安定性は高いと考えられる。

【０００５】

しかしながら上記第２の従来技術における、いわゆるイオン交換樹脂膜は、一般に親水性の高い塩化物イオン（塩素イオン）などの電気透析を目的に開発されたものであり、イオンの透過性を高めるために一般に親水性が高く、従って水分の透過が高い。これをイオン選択性電極の感応膜に応用した場合、内部溶液中の水分が膜を透過して試料中や試料用の流路に移動しやすく、内部溶液の濃縮や枯渇が起きやすく、電極として動作しなくなりやすいという課題があることが判明した。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、イオン交換基を共有結合した重合体を含む、いわゆるイオン交換樹脂膜を感応膜として用いるイオン選択性電極において、感応膜を通した水分の移動を抑制し、長期的に安定して使用できる高信頼性の電極を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明は、このような従来のイオン選択性電極の問題点を追求する過程でなされたもので、イオン交換基を共有結合した重合体を含む、いわゆるイオン交換樹脂膜を感応膜として用いるイオン選択性電極において、水分の透過を抑制する部材を感応膜に隣接して設けることにより前記目的を達成するものである。

【０００８】

【発明の実施の形態】

（実施例１）

図１は本発明が適用される陰イオン選択性電極の構成例を示す断面図である。電極筒１には内部液２と内部電極３が収納されており、筒状の電極ボディ１の端部にはイオン感応膜４が形成されている。またイオン感応膜４と内部液２との間には水分透過抑制部材５が設けられている。内部液としては１０ｍＭの塩化ナトリウム水溶液を用いた。イオン感応膜４と水分透過抑制部材５は一体に形成したが、その形成法については後に詳述する。

【０００９】

このイオン感応膜４と水分透過抑制部材５を一体に形成した部材を、図１の電極筒１の大きさに応じて適当な大きさに打ち抜いて電極筒１の端部に接着した。この陰イオン選択性電極を、カロメル電極などからなる参照電極とともに試料溶液に浸漬し、参照電極を基準とした陰イオン選択性電極の起電力を、常法に従って電位差測定を行った。

【００１０】

もちろん図１の様な筒状の電極ボディ１ではなく、図２に示すフローセル型の電極ボディ１′を使用することも同様に可能である。

【００１１】
本発明におけるイオン感応膜４としては、リガンドを固定化した高分子を含有する、高分子固定化膜型のイオン感応膜が好適に使用できる。このイオン感応膜は、いわゆる陰イオン交換樹脂膜と同様の方法によって形成される。例えば、スチレン－ジビニルベンゼンを骨格とする陰イオン交換樹脂膜の合成方法は日本海水学会誌，１９８０年，第３４巻，６９頁にその形成方法が記載されている。この種の陰イオン交換樹脂膜としては様々種類のものが市販されており、本実施例においては、旭硝子社製のセレミオンＡＳＶ型陰イオン交換樹脂膜を使用した。
【００１２】
もちろん、本発明のイオン感応膜４としては上記のイオン交換樹脂膜に限定されず、各種の固体膜型高分子膜を使用できる。例えば、イオン交換基としてアルキル鎖長が３ないし４と長いアンモニウム置換基を有するイオン交換樹脂膜、アルキルベンゼンスルホン酸等の陰イオン等の添加剤を含浸させて選択性を高めたイオン交換樹脂膜，陰イオンの重合体等を膜表面に形成して選択性を高めたイオン交換樹脂膜，芳香族アミンとホルマリンとの重合体等を膜表面に形成して選択性を高めたイオン交換樹脂膜、などが使用可能である。
【００１３】
次に、水分透過抑制部材５の形成方法を説明する。水分透過抑制部材５としては水分の透過性が低く、かつイオンの透過性が十分高いという特性を有する、様々な材料が使用可能である。ここでは第４級アンモニウム塩を分散した可塑化高分子膜を用いた。具体的には第４級アンモニウムとしてメチルトリドデシルアンモニウムクロライドを３０％，可塑剤としてセバシン酸ジオクチルを５０％，高分子としてポリ塩化ビニルを２０％，合計２００ｍｇ秤量し、溶媒であるテトラヒドロフラン２ｍＬ中に溶解した。この溶液をシャーレ中に流延して溶媒を蒸散すると、第４級アンモニウム塩を内部に分散させた可塑化高分子膜が形成される。
【００１４】
この膜は疎水性の高いセバシン酸ジオクチルとポリ塩化ビニルとを主成分として含み、また第３の成分であるメチルトリドデシルアンモニウムクロライドも疎水性であるため、水分の透過性が低い。また、メチルトリドデシルアンモニウムクロライドは塩素イオンなどの陰イオンを透過するため導電性がある。この水分透過抑制部材５のインピーダンスを測定したところ、約０.５Ｍ オームとインピーダンスは小さく、即ち十分な導電性を示した。従って、この可塑化高分子膜は水分透過抑制部材５として機能し、これをイオン感応膜４と内部液２との間に設けても、電位差測定が可能である。
【００１５】
本実施例ではこの水分透過抑制部材５を適切な形状に打ち抜いて、少量のテトラヒドロフランを用いてイオン感応膜４の片面（内部液側）に接着することにより、イオン感応膜４と水分透過抑制部材５を一体に形成した。この一体化部材を用いて陰イオン選択性電極を構成する方法は前述の通りである。なお、イオン感応膜４と水分透過抑制部材５とを一体に形成する方法は必ずしも上記の方法に限定されず、様々な方法が適用可能である。例えば、水分透過抑制部材５の原料を含む上記溶液の中に、イオン感応膜４を浸漬して引き揚げて乾燥する方法（ディップコート法）、あるいは水分透過抑制部材５の基となる上記溶液を、イオン感応膜４の上にスピンコート法により塗布する方法、などが適用可能である。
【００１６】
本実施例特有の効果は、操作が簡便容易であり、生産性が高いことである。
【００１７】
（実施例２）
本発明の第２の実施例は、第１の実施例とほぼ同様であるが、水分透過抑制部材５をイオン感応膜４と一体に形成せず、順次積層して形成する点が、第１の実施例と異なる。
【００１８】
上記第１の実施例で使用したと同じ水分透過抑制部材５を、同じ方法によって形成した。

これをボーラーによって適切な大きさに打ち抜き、電極筒１の端部に接着した。この上に、適当な大きさに打ち抜いたイオン感応膜４を接着し、イオン感応膜４と内部液２との間に水分透過抑制部材５を設けた。

【００１９】

本実施例特有の効果は、水分透過抑制部材５とイオン感応膜４とをそれぞれ独立に形成して順次電極筒１に組み込むことにより、工程毎に性能確認が可能となるため、品質管理が容易であることである。

【００２０】

（実施例３）

本発明の第３の実施例は、上記第１，第２の実施例と同様であるが、水分透過抑制部材５として陰イオンだけでなく陽イオンも透過可能な材料を用いた点が、上記第１，第２の実施例と異なる。

【００２１】

具体的には陰イオンのキャリアである第４級アンモニウムとしてメチルトリドデシルアンモニウムクロライドを２０％，陽イオンのキャリアとしてビス（１２－クラウン－４）を１０％，可塑剤としてアジピン酸ジオクチルを５０％、高分子としてポリ塩化ビニルを２０％，合計２００ｍｇを秤量し、この原料に基づいて上記第１の実施例と同様にして水分透過抑制部材５を形成して使用した。

【００２２】

本実施例特有の効果は、水分透過抑制部材５の導電性が高いため、インピーダンスが低く、電位差測定がより容易であることである。

【００２３】

（実施例４）

本発明の第４の実施例は、上記第１ないし第３の実施例と同様であるが、水分透過抑制部材５として導電性の高分子を用いた点が、上記各実施例と異なる。

【００２４】

具体的には、本実施例においては水分透過抑制部材５として市販のポリピロールフィルムにヨウ素イオンをドープしたものを使用した。勿論水分透過抑制部材５として用いる導電性の高分子はこの材料以外にも水分透過性が低く、導電性が高ければ各種の材料が使用できる。

【００２５】

本実施例特有の効果は、水分透過抑制部材５が高分子であるため、長期的な安定性に優れることである。

【００２６】

（実施例５）

次に、本発明の第５の実施例によるマルチイオンセンサを図３を用いて説明する。図３は、本発明によるマルチイオンセンサの一例の断面模式図である。フローセル型電極ボディ１″内に流路が形成され、この流路に対して曲面状に突出する開口部が設けられ、この曲面に沿って、１つ以上の感応膜４，４′等が接着される。個々の感応膜の流路と反対側の面には水分透過抑制部材５，内部電解質層６を介して内部電極７が形成される。この内部電極の起電力をリード線８を介して外部に出力する。

【００２７】

内部電解質層６としては塩化ナトリウムなどの電解質を含む高分子ゲルなどが用いられ、この高分子として好適に用いられるものの例としては、ポリビニルアルコール，ポリエチレングリコール、アガロース等が挙げられる。また、これらに多価アルコール類に代表される保湿用材料を添加して用いてもよい。内部電極７としては銀塩化銀等からなる湾曲させた板状電極を用いることができるほか、湾曲や接着の容易な網目状の電極も用いることができる。リード線８等をこの内部電極に結線して、マルチイオンセンサの外に信号を取り出す。個々の感応膜，内部電解質層，内部電極はお互いに電気的に絶縁して形成されるために、互いに独立したイオン選択性電極として機能する。

【００２８】
なお、内部電解質層６として水分含量の少ない高分子ゲル、即ち固体状の内部電解質層を用いる場合は、個々のイオン選択性電極は固体イオンセンサとみなすことができる。この例では、１つの独立したイオン選択性電極の感応膜として、実施例１における感応膜を用いたため、この電極は塩化物イオンなどの陰イオンに応答し、この電極自体の性能は実施例１と同様である。
【００２９】
この例では、他の独立したイオン選択性電極として、ナトリウムイオン，カリウムイオン用の感応膜を用いるイオン選択性電極を同一のフローセル型電極ボディに形成し、これら以外に塩素イオン用もしくはカリウムイオン用の感応膜を用いる参照電極９も同一のフローセル型電極ボディに形成し、総合的に陰イオン，ナトリウムイオン，カリウムイオンの３項目を測定できるマルチイオンセンサを形成した。
【００３０】
この実施例に特有の効果は、複数の独立したイオン選択性電極と参照電極とを集積化して形成するために試料量が少なくてすみ、電極のサイズ、および測定装置全体のサイズとコストを低減できること、取扱が容易になること、等がある。
【００３１】
（実施例６）
次に、本発明の第６の実施例による生化学成分分析装置を図４を用いて説明する。図４は本発明による生化学成分分析装置の一例の概略図である。この生化学成分分析装置は、前記実施例１に示された陰イオン選択性電極１０，参照電極
１１がフローセル１２内に保持され、送液装置１３および弁１４，１５，サンプリング機構１６，計測制御装置１７，参照電極液１８，内部標準溶液１９，外部標準溶液２０，測定試料溶液２１、および他種の電極２２などから構成される。
【００３２】
次に、この装置の動作の概略を説明する。送液装置１３，弁１４，１５の働きにより、参照電極液１８がフローセル１２内の参照電極１１へ、また試料溶液として内部標準溶液１９が陰イオン選択性電極１０へと送られ、フローセル１２内で合流し、液絡が形成される。すると参照電極１１と陰イオン選択性電極１０との間に内部標準溶液１９中の目的イオンの活量に応じた起電力が発生するので、それを計測する。次に、サンプリング機構１６を動作させて、試料溶液として外部標準溶液２０もしくは測定試料溶液２１を同様の手順で測定する。外部標準溶液２０の測定値を用いて作成した検量線に基づき、測定試料溶液２１に含まれる目的イオンの活量を算出し、表示および印字などの出力を行う。以上の計測および制御は測定者の指示に基づき、計測制御装置１７によって自動的に遂行される。
【００３３】
ここでは陰イオン選択性電極１０として実施例１による陰イオン選択性電極を用いたが、もちろん本発明による他の陰イオン選択性電極を用いることもできる。また、陰イオン選択性電極１０，参照電極１１，他種の電極２２，フローセル１２等の代わりに、実施例４によるマルチイオンセンサを用いても同様の生化学成分分析装置を構成することができる。
【００３４】
次に、本発明に基づく実施例との対比のために従来例を示す。この従来例は、前記の第２の従来例として引用した文献に基づく電極、即ち陰イオン交換樹脂膜にアルキルベンゼンスルホン酸塩を含浸したものを感応膜とする電極である。即ちこの従来例は、水分透過抑制部材５を使用しない点が、本発明と異なる。
【００３５】
この従来例と本発明各実施例との比較を行うために、この従来例相当の電極と同時に、本発明の各実施例を従来例と同じ感応膜を用いて製作して同条件下で比較検討を行った。
【００３６】
表１に本発明に基づく第１ないし第４の実施例、並びに上記従来例による陰イオン選択性

電極の重量およびスロープ感度の長期安定性の評価結果を示す。

【００３７】

各電極を乾燥空気中に３ヶ月間保管して、電極の重量の変化並びにスロープ感度を比較することにより電極の安定性を評価したところ、本発明による各実施例の電極の方が従来例よりも重量とスロープ感度の絶対値が高く維持され、安定性が高かった。これは、本発明による各実施例では水分透過抑制部材５の作用により内部液中の水分の蒸散が抑制されたのに対し、従来例ではイオン感応膜４を通して内部液中の水分が蒸散し、枯渇して、電極として機能しなくなったためと考えられる。

【００３８】

即ち、本発明による電極は、内部液の水分量が維持されやすく、電極性能が長期間安定に保たれるという効果がある。

【００３９】

【表１】

表１

項目＼電極	従来例	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４
重量変化 [g]	-3.1	-0.4	-0.6	-0.5	-0.9
スロープ感度 [mV/dec.]	-35	-47	-50	-49	-51

【００４０】

【発明の効果】

この様に本発明によれば、イオン交換基を共有結合した重合体を含む、いわゆるイオン交換樹脂膜を感応膜として用いるイオン選択性電極において、水分の透過を抑制する部材を感応膜に隣接して設けることにより、感応膜を通した水分の移動を抑制し、長期的に安定して使用できる高信頼性の電極を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の一実施例の陰イオン選択性電極の縦断面図。

【図２】本発明の一実施例のフローセル状のイオン選択性電極の縦断面図。

【図３】本発明の一実施例のマルチイオンセンサの縦断面図。

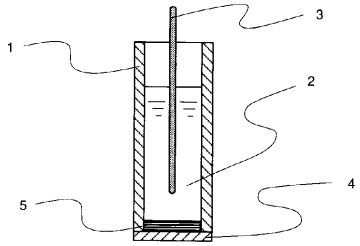
【図４】本発明による生化学成分分析装置の概略構成を示すブロック図。

【符号の説明】

１，１′，１″…電極ボディ、２…内部液、３…内部電極、４…イオン感応膜、５…水分透過抑制部材、６…内部電解質層、７…内部電極、８…リード線、９…参照電極、１０…陰イオン選択性電極、１１…参照電極、１２…フローセル、１３…送液装置、１４…弁、１５…弁、１６…サンプリング機構、１７…計測制御装置、１８…参照電極液、１９…内部標準溶液、２０…外部標準溶液、２１…測定試料溶液、２２…他種の電極。

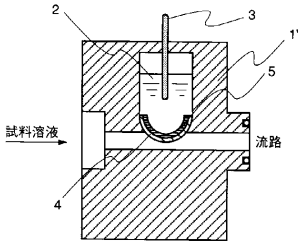
【図１】

図1



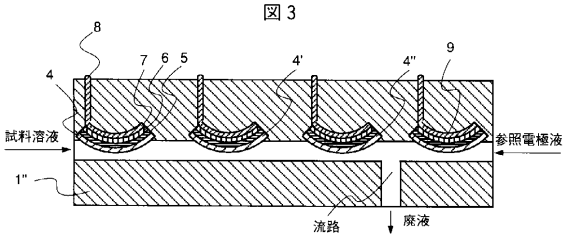
【図２】

図2



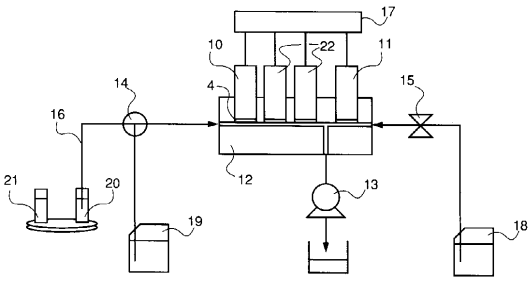
【図３】

図3



【図４】

図4



フロントページの続き

(72)発明者　二宮　　健
東京都国分寺市東恋ケ窪一丁目２８０番地　　株式会社　日立製作所　中央研究所内
(72)発明者　山下　浩太郎
茨城県ひたちなか市市毛８８２番地　　株式会社　日立製作所　計測器事業部内
(72)発明者　吉岡　範子
茨城県ひたちなか市市毛８８２番地　　株式会社　日立製作所　計測器事業部内
(72)発明者　柴田　康久
茨城県ひたちなか市市毛８８２番地　　株式会社　日立製作所　計測器事業部内

審査官　黒田　浩一

(56)参考文献　特開平１０－００２８７６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０７９１５３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G01N 27/26-27/49