



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105229456 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201480026316. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 06. 10

G01N 27/416(2006. 01)

(30) 优先权数据

G01N 27/401(2006. 01)

2013-130735 2013. 06. 21 JP

G01N 27/403(2006. 01)

G01N 27/414(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 11. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/065293 2014. 06. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/203764 JA 2014. 12. 24

(71) 申请人 三菱重工业株式会社

地址 日本国东京都港区港南二丁目 16 番 5 号

(72) 发明人 矢野昭彦

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210

代理人 李晓

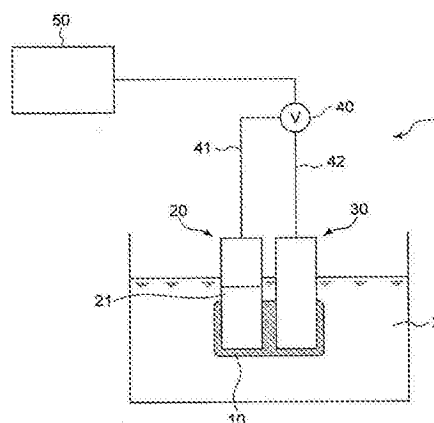
权利要求书2页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称

油劣化传感器以及油劣化检测方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种油劣化传感器，其可在不施加溶解、稀释等操作的状态下将油直接设为测定对象，可检测油本身的劣化；油劣化传感器 (1) 具备：包含离子液体、在检测油 (2) 的劣化时其至少有一部分与油 (2) 接触的离子液体膜 (10)；具有感应部 (21) 的敏感电极 (20)，所述感应部 (21) 是由离子液体膜 (10) 覆盖至少一部分、感应极性物质从油 (2) 向离子液体膜 (10) 的移动这样的构成；与离子液体膜 (10) 电连通的比较电极 (30)；用于测定敏感电极 (20) 与比较电极 (30) 之间的电位差的电位差计 (40)。



1. 一种油劣化传感器,其特征在于,其是通过探测因油的劣化而产生的极性物质来检测所述油的劣化,其具备:

离子液体膜,其包含离子液体,在检测所述油的劣化时该离子液体膜至少有一部分能够与所述油接触;

敏感电极,其具有感应部,所述感应部的构成如下:其至少有一部分被所述离子液体膜覆盖、能感应所述极性物质从所述油向所述离子液体膜的移动;

比较电极,其与所述离子液体膜电连通;

电位差计,其用于测定所述敏感电极与所述比较电极之间的电位差。

2. 根据权利要求1所述的油劣化传感器,其特征不在于,所述感应部的构成为能感应下述变化:伴随着所述极性物质从所述油向所述离子液体膜的移动,而发生的所述离子液体膜内的氢离子浓度的变化。

3. 根据权利要求2所述的油劣化传感器,其特征不在于,所述敏感电极是玻璃电极或离子敏感场效应晶体管电极即 ISFET 电极。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的油劣化传感器,其特征不在于,

所述比较电极具有:与所述敏感电极之间形成所述电位差的基准电极部;浸没所述基准电极部的至少一部分的内部液;和设置于所述内部液与所述离子液体膜之间的液体交界部。

5. 根据权利要求4所述的油劣化传感器,其特征不在于,所述离子液体膜如下配置:所述离子液体膜将所述感应部和所述液体交界部这两者的至少一部分覆盖。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的油劣化传感器,其进一步具备保护部,所述保护部设置于所述离子液体膜与所述油之间,将所述离子液体膜的一部分覆盖,

所述离子液体膜的构成为,其未被所述保护部覆盖的区域的至少一部分与所述油接触。

7. 根据权利要求1至5中任一项所述的油劣化传感器,其特征不在于,

所述感应部与所述液体交界部配置于所述离子液体膜的两侧,夹持着所述离子液体膜,

所述离子液体膜的一部分能够在不被所述感应部以及所述液体交界部覆盖的状态下与所述油接触。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的油劣化传感器,其特征不在于,所述离子液体膜在40℃下的运动粘度为 $12\text{mm}^2/\text{s}$ 以上。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的油劣化传感器,其特征不在于,所述离子液体膜包含增稠剂。

10. 根据权利要求9所述的油劣化传感器,其特征不在于,相对于所述离子液体膜100%质量,所述增稠剂的含量为1~50%质量。

11. 一种油劣化检测方法,其是通过使用油劣化传感器,探测因油的劣化而产生的极性物质,从而检测所述油的劣化的油劣化检测方法,所述油劣化传感器具备包含离子液体的离子液体膜、具有由所述离子液体膜覆盖了至少一部分的感应部的敏感电极,以及与所述离子液体膜电连通的比较电极,

其特征不在于,所述油劣化检测方法具备如下的步骤:

浸没步骤,将所述油劣化传感器浸没于所述油,使所述离子液体膜的至少一部分与所述油接触、感应所述极性物质从所述油向所述离子液体膜的移动,

计量步骤,在将所述油劣化传感器浸没于所述油的状态下,计量所述敏感电极与所述比较电极之间的电位差,

劣化检测步骤,基于所述电位差,对所述油的劣化进行检测。

油劣化传感器以及油劣化检测方法

技术领域

[0001] 本发明涉及油劣化传感器以及油劣化检测方法,具体涉及用于检测在产业界使用的各种油(例如,机油、涡轮机油、油压作动油、各种润滑油等)的劣化的传感器以及方法。

背景技术

[0002] 作为检测润滑油等油的劣化的方法,历来已知有:JIS K2501:2003“石油制品以及润滑油-中和值试验方法”中记载的方法。

在该方法中,通过将试样油溶解于包含甲苯、2-丙醇以及水的混合溶剂,一边监控 pH 一边利用盐酸标准 2-丙醇液或者氢氧化钾标准 2-丙醇液进行滴定,从而求出通常用作油的劣化指标的总酸值(参照非专利文献 1)。

总酸值是指:为了将试样油 1g 中所含的酸性成分的总量、即、添加剂中的酸性物质、在使用中生成的有机酸等全部加在一起而得到的量,进行中和而需要的氢氧化钾的量,一般而言随着油发生劣化,总酸值通常增加。

[0003] 然而,这样地,在测定试样油的总酸值的方法中,由于需要将机器采取的试样油溶解于前述混合溶剂中,然后将其作为测定对象,因而无法对利用溶剂进行稀释之前的油本身进行直接测定,另外,无法检测到油劣化的连续性变化。

[0004] 另一方面,作为测定水溶液的 pH 的装置,已知有具备作为 pH 电极的玻璃电极与参比电极的 pH 电极传感器(参照专利文献 1)。

将这样的 pH 电极传感器浸没于试样溶液而使用。玻璃电极的玻璃膜与试样溶液接触时,则玻璃膜的表面产生对应于试样溶液的 pH 的电位差。此时,使用可提示一定的基准电位的参比电极而测定该电位差,从而可获得试样溶液的 pH。

[0005] 另外,如专利文献 2 所示那样提出了如下的技术,具有:相互并行地设置于油流路的 2 张电极板、计量对前述 2 张电极板间施加了交流电压时流动的电流的电流计、和计量对前述 2 张电极板施加了交流电压时的该电极板间的电压的电压计,根据前述电流计以及前述电压计的计量结果而求出前述油的电导率以及介电常数,根据该电导率以及该介电常数来判断该油的劣化。

现有技术文献

专利文献

[0006] 专利文献 1:日本特许第 4733588 号公报

专利文献 2:日本特开 2009-2693 号公报

非专利文献

[0007] 非专利文献 1:财团法人日本规格协会、JIS K2501:2003“石油製品及び潤滑油-中和価試験方法(石油制品以及润滑油-中和值试验方法)”

发明内容

发明想要解决的课题

[0008] 如果使用专利文献 1 中记载的 pH 电极传感器,则可在将 pH 电极传感器浸没于水溶液中的状态下直接且连续地测定水溶液的 pH。然而,在试样是非极性的油的情况下,即使将 pH 电极传感器直接浸没于油中,也由于 pH 电极的玻璃电极与油缺乏亲和性,因而无法将一般的 pH 电极传感器直接地适用于油的劣化检测。

[0009] 另外,在专利文献 2 中记载的技术中,关于伴随着污染物混入油中而发生的电特性变化,是从电导率以及介电常数的观点捕捉,根据电导率以及介电常数而判断油的劣化,而不是直接测定油的总酸值的变化,无法判断伴随着总酸值的变化而发生的油本身的劣化。

[0010] 鉴于这样的实情,本发明至少有几个实施方式的目的在于提供一种油劣化传感器,其即使在将没有施加溶解、稀释等操作的油直接地设为测定对象的情况下,也可直接地检测油本身的劣化。另外,本发明至少有几个实施方式的目的在于提供使用了这样的油劣化传感器的油劣化检测方法。

用于解决问题的方案

[0011] 本发明中的至少一个实施方式的油劣化传感器是通过探测因油的劣化而产生的极性物质来检测所述油的劣化的油劣化传感器,其具备:离子液体膜,其包含离子液体,在检测所述油的劣化时其至少有一部分能够与所述油接触;敏感电极,其具有感应部,所述感应部的构成如下:其至少有一部分被所述离子液体膜覆盖、感应所述极性物质从所述油向所述离子液体膜的移动;比较电极,其与所述离子液体膜电连通;电位差计,其用于测定所述敏感电极与所述比较电极之间的电位差。

[0012] 本发明人进行了认真的研讨,结果发现了,在将离子液体膜浸没于非极性液体的状态下,在具有由离子液体膜覆盖了至少一部分的感应部的敏感电极与、电连通于离子液体膜的比较电极之间,产生与离子液体膜内存在的极性物质的量对应的电位差。可认为这是因为,通过使极性的离子液体膜存在于非极性液体与敏感电极的感应部之间,从而使感应部能够感应极性物质从非极性液体向离子液体膜的移动。由于可通过非极性液体与离子液体的平衡关系来描述极性物质从非极性液体向离子液体膜的移动,因而敏感电极与比较电极之间产生的电位差是非极性液体内的极性物质的量的指标。因此,可根据在敏感电极与比较电极之间产生的电位差,检测非极性液体内的极性物质。

上述油劣化传感器根据相关的本发明人的见解而得到。即,由于离子液体膜可接触于测定对象的油,因而将上述油劣化传感器浸没于油时,则因油的劣化而在油内生成的极性物质介由油与离子液体膜之间的界面而移动到离子液体膜内。然后,由该离子液体膜覆盖敏感电极的感应部的至少一部分,且,使比较电极电连通于离子液体膜,因而在敏感电极与比较电极之间,产生与离子液体膜内存在的极性物质的量对应的电位差。由电位差计测定该电位差,可根据该电位差而检测油的劣化度。

另外,关于上述油劣化传感器的测定原理,如上述那样,即使测定对象液体是非极性也可成立,因此上述油劣化传感器即使在将没有施加溶解、稀释等操作的油而直接地设为测定对象的情况下也可使用。

[0013] 在几个实施方式中,关于前述感应部的构成可以为感应下述变化:伴随着所述极性物质从所述油向所述离子液体膜的移动,而发生的所述离子液体膜内的氢离子浓度的变化。

在此情况下,将油劣化传感器浸没在油中时,敏感电极的感应部感应氢离子浓度的变化,与伴随着油的劣化而生成的有机酸等酸性物质的浓度对应的电位差在敏感电极与基准电极之间产生。因此,可通过由电位差计测定该电位差,从而检测油的劣化。

[0014] 在几个实施方式中,前述敏感电极也可以是玻璃电极或离子敏感场效应晶体管(ISFET)电极。

[0015] 在几个实施方式中,前述比较电极也可具有在与前述敏感电极之间形成前述电位差的基准电极部、浸没前述基准电极部的至少一部分的内部液、和设置于前述内部液与前述离子液体膜之间的液体接界部(liquid junction)。

[0016] 在几个实施方式中,所述离子液体膜如下配置:所述离子液体膜将所述感应部和所述液体接界部这两者的至少一部分覆盖。

通过使离子液体膜覆盖感应部和液体接界部这两者的至少一部分,从而可通过离子液体膜而形成敏感电极与比较电极直接电连通的状态。

[0017] 在几个实施方式中,上述油劣化传感器进一步具备保护部,所述保护部设置于所述离子液体膜与所述油之间,将所述离子液体膜的一部分覆盖,

所述离子液体膜的构成为,其未被所述保护部覆盖的区域的至少一部分与所述油接触。

浸没油劣化传感器的试样油处于搅拌状态时,则存在有覆盖敏感电极等的离子液体膜的全部或者一部分流去的情况。因此,如上述的实施方式那样,通过设置将离子液体膜的一部分覆盖的保护部,并且使得离子液体膜的至少一部分在没有被保护部覆盖的状态下接触于油,从而可一边确保油中的极性物质向离子液体膜的移动,一边减低离子液体膜向油的流出。

[0018] 在几个实施方式中,前述感应部与前述液体接界部配置于前述离子液体膜的两侧,夹持着前述离子液体膜,

关于前述离子液体膜的一部分,也可以是能够在不被前述感应部以及前述液体接界部覆盖的状态下接触于前述油。

这样地,通过由感应部和液体接界部夹持离子液体膜,从而离子液体膜的两个侧面不相接于油,因而可减低离子液体膜向油的流出。另外,由于离子液体膜的一部分可接触于油,因而可确保油中的极性物质向离子液体膜的移动。

[0019] 在几个实施方式中,前述离子液体膜在40℃下的运动粘度也可以是 $12\text{mm}^2/\text{s}$ 以上。

通过增加离子液体膜的粘度,从而可减低离子液体膜向油的流出。

[0020] 在几个实施方式中,前述离子液体膜也可包含增稠剂。

通过使离子液体膜包含增稠剂,从而可增加离子液体膜的粘度,由此可减低离子液体膜向油的流出。

另外,增稠剂相对于离子液体膜的含量 $C(=x/y)$ 。其中, x 是增稠剂的添加量, y 是作为离子液体膜整体而言的质量。)也可以是1~50%质量。

[0021] 关于本发明中的至少一个实施方式的油劣化检测方法,

其是通过使用油劣化传感器,探测因油的劣化而产生的极性物质,从而检测所述油的劣化的油劣化检测方法,所述油劣化传感器具备包含离子液体的离子液体膜、具有由所述离子液体膜覆盖了至少一部分的感应部的敏感电极、与所述离子液体膜电连通的比较电

极，

其特征在于，所述油劣化检测方法具备如下的步骤：

浸没步骤，将所述油劣化传感器浸没于所述油，使所述离子液体膜的至少一部分与所述油接触、感应所述极性物质从所述油向所述离子液体膜的移动，

计量步骤，在将所述油劣化传感器浸没于所述油的状态下，计量所述敏感电极与所述比较电极之间的电位差，

劣化检测步骤，基于所述电位差，对所述油的劣化进行检测。

[0022] 根据上述油劣化检测方法，由于油劣化传感器的敏感电极的至少一部分被离子液体膜覆盖着，因而在将该油劣化传感器浸没于测定对象的油中时，因油的劣化而在油内生成的极性物质便可向离子液体膜移动。因此，如果即使在将没有施加溶解、稀释等操作的油本身设为测定对象的情况下，也利用电位差计测定伴随着极性物质从油向离子液体膜的移动而在敏感电极与比较电极之间生成的电位差，则可根据该电位差来检测油本身的劣化。

发明的效果

[0023] 根据本发明的油劣化传感器，使离子液体膜可接触测定对象的油，油中生成的极性物质可移动到离子液体膜内，因而可以在不施加溶解、稀释等操作的状态下将油直接地作为测定对象。另外，敏感电极的感应部的结构能够感应到因油的劣化而生成的极性物质的移动，因而可检测油本身的劣化。

附图说明

[0024] 图 1 是表示一个实施方式中的油劣化传感器的整体结构的概略图。

图 2 是表示一个实施方式中的油劣化传感器的敏感电极与比较电极的电位差与油的总酸值的关系的曲线图。

图 3 是表示一个实施方式中的使用了玻璃电极的油劣化传感器的概略剖视图。

图 4 是表示一个实施方式中的使用了玻璃电极的油劣化传感器的概略剖视图。

图 5 是表示一个实施方式中的使用了玻璃电极的油劣化传感器的概略剖视图。

图 6 是表示一个实施方式中的使用了 ISFET 电极的油劣化传感器的概略剖视图。

图 7 是表示一个实施方式中的使用了 ISFET 电极的油劣化传感器的概略剖视图。

图 8 是表示一个实施方式中的使用了 ISFET 电极的油劣化传感器的概略剖视图。

图 9 是表示一个实施方式中的使用了 ISFET 电极的油劣化传感器的概略剖视图。

图 10 所示为一个实施方式中的 ISFET 电极的结构概略图。

具体实施方式

[0025] 以下，按照所附附图对本发明的实施方式进行说明。其中，关于该实施方式中记载的构成部件的尺寸、材质、形状、其相对的配置等，并不是只要没有特定性的记载就将本发明的范围限定于其的宗旨，不过仅仅是说明例而已。

[0026] 图 1 所示为一个实施方式的油劣化传感器的整体结构的概略图。图 2 是表示油劣化传感器的敏感电极与比较电极的电位差与油的总酸值的关系的曲线图。

[0027] 如图 1 所示那样，油劣化传感器 1 具备具有感应部 21 的敏感电极 20、比较电极 30、可检测敏感电极 20 与比较电极 30 之间的电位差的电位差计 40。

[0028] 油劣化传感器 1 的测定原理基于如下的本发明人的见解：在将离子液体膜浸没于非极性液体的状态下，在具有至少一部分被离子液体膜覆盖的感应部的敏感电极、和与离子液体膜电连通的比较电极之间，产生与离子液体膜内存在的极性物质的量对应的电位差。

为了实现该测定原理，因而实施方式的油劣化传感器 1 具备在检测油 2 的劣化时至少有一部分能够接触到油 2 的离子液体膜 10。而且，设置成离子液体膜 10 覆盖敏感电极 20 的感应部 21 的至少一部分。另一方面，比较电极 30 与离子液体膜 10 电连通。

[0029] 根据上述结构的油劣化传感器 1，由于离子液体膜 10 可接触到测定对象油 2，因而油劣化传感器 1 浸没于油 2 时，则因油 2 的劣化而在油 2 内生成了的极性物质介由油 2 与离子液体膜 10 之间的界面而移动到离子液体膜 10 内。而且，由于由该离子液体膜 10 覆盖敏感电极 20 的感应部 21 的至少一部分，且，比较电极 30 与离子液体膜 10 电连通，因而在敏感电极 20 与比较电极 30 之间，产生与存在于离子液体膜 10 内的极性物质的量对应的电位差。由电位差计 40 测定该电位差，从而可根据该电位差而检测油 2 的劣化度。

关于油劣化传感器 1 的上述测定原理，即使测定对象液体是非极性也可成立，因此油劣化传感器 1 即使在将没有施加溶解、稀释等操作的油 2 直接地设为测定对象的情况下也可使用。

[0030] 在几个实施方式中，敏感电极 20 的感应部 21 的构成为，感应因油 2 的劣化而在油 2 中生成的极性物质向离子液体膜 10 的移动。另外，作为因油 2 的劣化而在油 2 中生成的极性物质，例如可列举出羧酸等有机酸和 / 或硫酸。

关于敏感电极 20 的具体结构，一边参照图 3～图 9 一边在后面详述。

[0031] 比较电极 30 与将敏感电极 20 的感应部 21 覆盖的离子液体膜 10 电连通。

在几个实施方式中，关于比较电极 30，如图 1 所示那样，通过直接接触于将敏感电极 20 的感应部 21 覆盖的离子液体膜 10，从而与离子液体膜 10 电连通。在其它实施方式中，关于比较电极 30，例如，介由氯化钾水溶液或氯化钠水溶液等电解质溶液、或由导电性金属或导电性树脂等导电体构成的固体，与将敏感电极 20 的感应部 21 覆盖的离子液体膜 10 电连通。

关于比较电极 30 的具体的结构，一边参照图 3～图 9 一边在后面详述。

[0032] 关于电位差计 40，如果是可测定敏感电极 20 与比较电极 30 之间的电位差的结构则没有特别限制，例如，如图 1 所示那样，可使用电压计，其一个端子介由导线 41 而连接于敏感电极 20，另一个端子介由导线 42 而连接于比较电极 30。

[0033] 在几个实施方式中，油劣化传感器 1 具备劣化判定部 50，其根据由电位差计 40 获得的电位差来判定测定对象油 2 的劣化度。

劣化判定部 50 的结构可以是，具有存储了敏感电极 20 与比较电极 30 的电位差与油劣化度的相关关系的存储部，通过将电位差计 40 的测定值代入于该相关关系中从而判定油 2 的劣化度。在此情况下，存储于存储部的前述相关关系也可以是通过使用劣化度为已知的试样油而预先取得的相关关系。例如，如果预先使用试样油而预先取得敏感电极 20 与比较电极 30 的电位差与油的总酸值的关系（例如图 2 所示的校正曲线 100），存储于劣化判定部 50 的存储部，那么劣化判定部 50 通过将电位差计 40 的测定值代入前述关系而推定油 2 的总酸值从而可判定油 2 的劣化度。另外，劣化判定部 50 也可以具有用于输出油 2 的劣化度

的判定结果的没有图示的输出部。

[0034] 在几个实施方式中,离子液体膜 10 中所含的离子液体是在进行油的劣化检测的环境下以液体方式存在的盐。例如,关于离子液体膜 10 的离子液体,也可以是在将进行油的劣化检测的温度设为 t_0 [°C] 时,在 $t_0-20 \leq t \leq t_0+100$ 的温度范围内作为液体而存在的离子液体。

[0035] 另外,离子液体膜 10 的离子液体也可以是非油溶性。一个实施方式中,离子液体具有对于作为测定对象油 2 实质上不溶解的性质。

[0036] 离子液体的盐可通过组合各种各样的阳离子与阴离子而构成。

作为构成离子液体的盐的阳离子,例如,列举出选自咪唑鎓(imidazolium)系离子、吡啶鎓系离子、吡唑鎓(pyrazolium)系离子、哌啶鎓系离子、吡咯烷鎓系离子、吗啉系离子、吡咯系离子、磷系离子、季铵离子、铈系离子以及异噁唑鎓(isoxazolium)系离子等组成的组中的至少一个。

另一方面,作为构成离子液体的盐的阴离子,例如,列举出选自次膦酸盐(phosphinate)系离子、酰亚胺系离子、羧酸根离子、磷酸盐系离子、硼酸盐系离子、硫代氰酸盐系离子、以及硫代水杨酸盐系离子等组成的组中的至少一个。

[0037] 作为离子液体的盐(阳离子/阴离子)的具体例子,例如,列举出:

三己基-四癸基-磷/双(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸盐、
1-乙基-3-甲基-咪唑鎓/双(五氟乙基磺酰基)酰亚胺、
1-丁基-1-甲基-吡咯烷鎓/双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、
四丁基铵/双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、
三己基-四癸基-磷/癸酸盐、
1-丁基-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)-咪唑鎓/六氟磷酸盐、
1-甲基-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)-咪唑鎓/六氟磷酸盐、
1-乙基-3-甲基-咪唑鎓/六氟磷酸盐、
1-丁基-3-甲基-咪唑鎓/六氟磷酸盐、
1-己基-4-甲基-咪唑鎓/六氟磷酸盐、
1-丁基-4-甲基-吡啶鎓/六氟磷酸盐、
1-甲基-3-辛基-咪唑鎓/六氟磷酸盐、
三己基-四癸基-磷/六氟磷酸盐、
四丁基-铵/九氟-丁烷磺酸盐、
四丁基-铵/十七氟-辛烷磺酸盐、
四丁基-磷/四氟硼酸盐、
四己基-铵/四氟硼酸盐、
四戊基-铵/硫代氰酸盐、
三辛基甲基铵/硫代水杨酸盐、或
1-己基-3-甲基-咪唑鎓/三氟甲烷磺酸盐等。

[0038] 一个实施方式中,离子液体膜 10 在 40°C 下的运动粘度为 $12\text{mm}^2/\text{s}$ 以上。在此情况下,即使在将处于搅拌状态的油 2 设为测定对象的情况下,也容易将覆盖敏感电极 20 的至少一部分的离子液体膜 10 保持于电极表面。

[0039] 离子液体膜 10 也可含有增稠剂。

离子液体膜 10 含有增稠剂的情况下,该离子液体膜 10 成为油膏状态或以其为基准的状态,离子液体膜 10 的粘度增大。因此,即使在将处于搅拌状态的油 2 设为测定对象的情况下,也容易将离子液体膜 10 保持于电极表面。

[0040] 作为增稠剂,例如,除了钙皂、锂皂等皂类之外,还可使用脲系增稠剂,聚四氟乙烯(PTFE)、三聚氰胺氰脲酸酯(MCA)所代表的有机系增稠剂,或铜以及银等金属,氧化锌以及氧化钛等金属氧化物,氮化硼等氮化物,炭黑等无机的微粉末。

另外,增稠剂相对于离子液体膜的含量 $C(=x/y)$ 。其中, x 是增稠剂的添加量, y 是作为离子液体膜整体而言的质量。)可以是 1 ~ 50 质量%,也可以是 3 ~ 30 质量%。

[0041] 另外,离子液体膜 10 中,也可替代增稠剂或者在增稠剂的基础上,含有由无机物或有机物构成的微粉末。

离子液体膜 10 含有无机物或有机物的微粉末的情况下,离子液体膜 10 变成半固体状,离子液体膜 10 的粘度增大。因此,即使在将处于搅拌状态的油 2 设为测定对象的情况下,也容易将离子液体膜 10 保持于电极表面。

[0042] 作为由无机物或有机物形成的微粉末,例如可使用氧化锌、氧化钛等金属氧化物,氧化铝、氮化硅等陶瓷,氮化硼等氮化物,PTFE 等氟树脂。

[0043] 接着,一边参照图 3 ~ 10,一边对油劣化传感器 1 的具体结构进行说明。

图 3 ~ 图 5 是表示实施方式中的使用了玻璃电极的油劣化传感器的概略剖视图。图 6 ~ 图 9 是表示使用了 ISFET 电极的油劣化传感器的概略剖视图。图 10 所示为几个实施方式中的 ISFET 电极的结构概略图。

[0044] 在几个实施方式中,敏感电极 20 的感应部 21 的构成为,感应伴随着前述极性物质从油 2 向前述离子液体膜 10 的移动而发生的离子液体膜 10 内的氢离子浓度的变化。另外,作为这样的结构的感应部 21,例如,可列举出图 3 ~ 图 5 所示的玻璃电极 20A 的玻璃薄膜 21A 或、图 6 ~ 图 9 所示的 ISFET 电极 20B 的离子敏感膜 21B。

[0045] 图 3 ~ 图 5 所示的例示性的实施方式中,敏感电极 20 是具有玻璃薄膜 21A 作为感应部 21 的玻璃电极 20A。在此情况下,作为感应部 21 而言的玻璃薄膜 21A 感应于伴随着前述极性物质从油 2 向前述离子液体膜 10 的移动而发生的离子液体膜 10 内的氢离子浓度的变化,在敏感电极 20 与比较电极 30 之间形成与前述氢离子浓度对应的电位差。

另外,在图 3 ~ 图 5 所示的例示性的实施方式中,作为敏感电极 20 而言的玻璃电极 20A 具备:绝缘性的玻璃电极支撑管 22A、设置于玻璃电极支撑管 22A 的前端部而响应于氢离子浓度的变化的玻璃薄膜 21A、填充于玻璃电极支撑管 22A 内的玻璃电极内部液 23A、按照浸没于玻璃电极内部液 23A 的方式设置于玻璃电极支撑管 22A 内的内部电极 24A。作为内部电极 23,例如,可使用银·氯化银电极。作为玻璃电极内部液 24,例如,可使用 pH 稳定为 7 左右的包含氯化钾的缓冲溶液。

另外,图 3 ~ 图 5 所示的例示性的实施方式中,比较电极 30 设置于作为敏感电极 20 而言的玻璃电极 20A 的外周侧。具体而言,设置比较电极 30 的环状的比较电极支撑管 31,使得其包围玻璃电极 20A 的玻璃电极支撑管 22A。其它实施方式中,也可将比较电极 30 设置于作为敏感电极 20 而言的玻璃电极 20A 的内周侧。例如,也可设置玻璃电极 20A 的环状的玻璃电极支撑管 22A,使得其包围比较电极 30 的比较电极支撑管 31。

[0046] 图 6 ~ 图 9 所示的例示性的实施方式中,敏感电极 20 是具有离子敏感膜 (ISM) 21B (参照图 10) 作为感应部 21 的离子敏感场效应晶体管 (ISFET) 电极 20B。在此情况下,关于作为感应部 21 而言的离子敏感膜 21B,感应于伴随着前述极性物质从油 2 向前述离子液体膜 10 的移动而发生的离子液体膜 10 内的氢离子浓度的变化,对后述的漏极电流 I_d 施加影响。

在几个实施方式中,关于作为敏感电极 20 而言的 ISFET 电极 20B,如图 10 所示,具备半导体基板 60、介由绝缘层 25 而设置于半导体基板 60 上的作为感应部 21 的离子敏感膜 21B。半导体基板 60 包含 P 型半导体部分 27、以及设置于 P 型半导体部分 27 上的一对 N 型半导体部分 26 (26S、26D)。一对 N 型半导体部分 26 (26S、26D) 分别相当于离子敏感场效应晶体管的源极 26S 和漏极 26D。源极 26S 与漏极 26D 隔着沟道区域 28 而配置。离子敏感膜 21B 通过绝缘层 25B 而与半导体基板 60 绝缘。另外,使用上述结构的 ISFET 电极 20B 作为敏感电极 20 的油劣化传感器 1 的情况下,电位差计 40 介由导线 41 而连接于 ISFET 电极 20B 的源极 26S,同时介由导线 42 而连接于比较电极 30。

另外,在图 6 所示的例示性的实施方式中,在比较电极 30 的比较电极支撑管 31 的外周面上,配置作为敏感电极 20 的 ISFET 电极 20B。另外,图 7 ~ 图 9 所示的例示性的实施方式中,在设置于比较电极支撑管 31 的孔中,嵌入作为敏感电极 20 的 ISFET 电极 20B。

[0047] 一个实施方式中的具备有 ISFET 电极 20B 的油劣化传感器 1 的测定原理如下。

介由沟道区域 28 而流动在源极 26S 与漏极 26D 之间的电流 (漏极电流 I_d) 不仅依存于源极 26S 与漏极 26D 之间的电压 V_{ds} ,而且也依存于接触于离子液体膜 10 的离子敏感膜 21B 的表面电位。这是由于,离子敏感膜 21B 的表面电位根据离子液体膜 10 内的氢离子浓度而发生变化,结果是实际上施加于半导体基板 60 的有效栅极电压发生变化。因此,在将漏极电流 I_d 以及源极 - 漏极间电压 V_{ds} 维持在固定的状态下,由电位差计 40 计量的源极 26S 与比较电极 30 之间的电位差可用作表示离子液体膜 10 内的氢离子浓度的指标。这般地,利用具备有 ISFET 电极 20B 的油劣化传感器 1,根据由电位差计 40 计量的敏感电极 20 (ISFET 电极 20B) 与比较电极 30 之间的电位差 (具体而言,源极 26S 与比较电极 30 之间的电位差),从而可检测油 2 的劣化。

关于离子敏感膜 21B,是感应于氢离子的离子敏感膜即可,作为其材料,例如可使用 Si_3N_4 、 Al_2O_3 或 Ta_2O_5 等。

[0048] 在几个实施方式中,如图 3 ~ 图 9 所示那样,比较电极 30 具有:比较电极支撑管 31、设置于比较电极支撑管 31 的内部基准电极部 32、为了浸没基准电极部 32 而填充于比较电极支撑管 31 内的内部液 33、设置于内部液 33 与测定对象的试样之间的液体接界部 34。液体接界部 34 是内部液 33 与离子液体膜 10 电连接的部分。

关于液体接界部 34,是具有微细的孔穴、使得比较电极 30 与离子液体膜 10 电连通的液体接界部即可,例如,可使用氧化铝和 / 或氧化锆等多孔性材料作为材料。

作为基准电极部 31,是无论测定对象的试样的氢离子浓度为多少,都显示固定的电位的电极即可,例如,可使用银·氯化银电极。

作为内部液 32,例如可使用氯化钾溶液。

[0049] 在几个实施方式中,如图 3 ~ 图 9 所示那样,离子液体膜 10 按照将敏感电极 20 (20A、20B) 的感应部 21 (21A、21B)、与比较电极 30 的液体接界部 34 这两者至少部分性地

覆盖的方式配置。

在其它实施方式中,离子液体膜 10 按照仅将敏感电极 20 (20A、20B) 的感应部 21 (21A、21B) 至少部分性地覆盖的方式配置。在此情况下,关于离子液体膜 10,例如,介由氯化钾水溶液或氯化钠水溶液等电解质溶液、或由导电性金属或导电性树脂等导电体构成的固体,比较电极 30 的液体接界部 34 与离子液体膜 10 电连通。

[0050] 在几个实施方式中,如图 4、图 7 以及图 8 所示那样,油劣化传感器 1 进一步具备将离子液体膜 10 部分性地覆盖的保护部 11。保护部 11 设置于离子液体膜 10 与油 2 之间。离子液体膜 10 之中没有被保护部 11 覆盖的区域的至少一部分与油 2 接触。

通过设置覆盖离子液体膜 10 的保护部 11,从而可减低覆盖敏感电极 20 (20A、20B) 的感应部 21 (21A、21B) 的离子液体膜 10 向油 2 的流出。另外,由于离子液体膜 10 之中没有被保护部 11 覆盖的区域的一部分与油 2 接触,因而确保离子液体膜 10 与油 2 的接触。

[0051] 保护部 11 的形状没有特别限制,是板状等、通过配置于离子液体 10 所覆盖的敏感电极 20 的外侧从而可维持离子液体 10 覆盖着敏感电极 20 的状态那样的形状,即可。

关于保护部 11 的材料,是不溶解于保护部 11 所接触的油 2 或离子液体膜 10 的材料即可,可使用多孔质材料等。

[0052] 图 4 所示的例示性的实施方式中,在将球状的玻璃电极 20A 以及形成在玻璃电极支撑管 22A 的周围的比较电极 30 覆盖的离子液体 10 与油 2 之间,设置将玻璃电极 20A 以及玻璃电极支撑管 22A 的一部分进行包围的形狀的保护部 11。另外,图 7 以及图 8 所示的例示性的实施方式中,在平板状的离子液体 10 与油 2 之间,设置板状的保护部 11。

而且,图 4 以及图 8 所示的例示性的实施方式中,利用设置于保护部 11 的至少一个开口 13,形成离子液体膜 10 不被保护部 11 覆盖的区域。图 7 所示的例示性的实施方式中,通过制成离子液体膜 10 的端部 12 不被保护部 11 覆盖的结构,从而形成离子液体膜 10 不被保护部 11 覆盖的区域。

[0053] 在几个实施方式中,如图 5 以及图 9 所示那样,感应部 21 (21A、21B) 和液体接界部 34 配置于离子液体膜 10 的两侧,夹持着离子液体膜。离子液体膜 10 的一部分,可在没有被感应部 21 (21A、21B) 以及液体接界部 34 覆盖的状态下与油 2 接触。

通过由感应部 21 (21A、21B) 和液体接界部 34 夹持离子液体膜 10,从而使得离子液体膜 10 的两个侧面不与油 2 相接,因而可减低离子液体膜 10 向油 2 的流出。另外,离子液体膜 10 的一部分,可在没有被感应部 21 (21A、21B) 以及液体接界部 34 覆盖的状态下与油 2 接触,因而确保离子液体膜 10 与油 2 的接触。

[0054] 在图 5 所示的例示性的实施方式中,在玻璃电极 20A 的玻璃薄膜 21A 与比较电极 30 的液体接界部 34 之间形成有离子液体膜 10,其中液体接界部 34 被设置成包围着玻璃薄膜 21A,离子液体膜 10 之中的覆盖玻璃电极 20A 的底部的部分 29 不被玻璃薄膜 21A 以及液体接界部 34 覆盖,因而可与油 2 接触。

图 9 所示的例示性的实施方式中,使 ISFET 电极 20B 的离子敏感膜 21B 与比较电极 30 的液体接界部 34 相对而设,在它们之间的空间形成着离子液体膜 10。另外,离子液体膜 10 的端面 14 不被离子敏感膜 21B 以及液体接界部 34 覆盖,可与油 2 接触。

[0055] 接着,说明一个实施方式的油劣化检测方法。即,对如下的方法进行说明:使用油劣化传感器 1,利用电位差计 40 计量敏感电极 20 与比较电极 30 之间的电位差,根据该电位

差计 40 的计量结果来检测油 2 的劣化。

[0056] 首先,在对于测定对象的油进行测定之前,使用酸性成分的含量为已知的试样油,从而求出敏感电极与比较电极的电位差与油的总酸值的关系(参照图 2)。

针对于总酸值不同的 5 种的试样油(图 2 所示的试样油 1~试样油 5),用电位差计 40 分别计量油劣化传感器 1 的敏感电极 20 与基准电极 30 之间的电位差。具体而言,将上述油劣化传感器 1 浸没于各试样油,使离子液体膜 10 与各试样油接触,感应于极性物质从各试样油向离子液体膜 10 的移动,在该状态下,计量敏感电极 20 与基准电极 30 之间的电位差。然后,在横轴上绘制总酸值(单位:mgKOH/g),在纵轴上绘制在各总酸值下进行计量而得到的电位差(单位:V)的计量结果,获得例如图 2 所示那样的敏感电极与比较电极的电位差与油的总酸值的关系(校正曲线 100)。预先将该敏感电极与比较电极的电位差与油的总酸值的关系(校正曲线 100)存储于油劣化传感器 1 的劣化判定部 50 的存储部。

接着,将上述油劣化传感器 1 浸没于测定对象的油,使得离子液体膜 10 与测定对象的油接触,感应于极性物质从测定对象的油向离子液体膜 10 的移动。然后,在将油劣化传感器 1 浸没于测定对象的油的状态下,计量敏感电极 20 与比较电极 30 之间的电位差。关于劣化判定部 50,根据预先存储了的上述的敏感电极与比较电极的电位差与油的总酸值的关系,求出与计量出的电位差对应的总酸值,根据该总酸值而判定测定对象的油的劣化。

实施例

[0057] 制作上述的实施方式中的油劣化传感器 1,进行了检测油的劣化的试验。

[0058] 准备了 pH 电极,其结构是具备具有玻璃薄膜的玻璃电极和具有液体交界部的比较电极、显示与玻璃电极与液体交界部之间的电位差对应的 pH。形成离子液体膜,以便覆盖玻璃电极的玻璃薄膜与比较电极的液体交界部,从而获得了图 3 所示的油劣化传感器。此时,关于离子液体膜,是使用如下的离子液体进行成膜:以 98% 的含有率包含以 1-甲基-3-辛基-咪唑鎓离子为阳离子、以氯离子为阴离子的离子液体的液体。

【实施例 1】

[0059] 将如上述那样操作而获得的油劣化传感器浸没于总碱值 6.8mgKOH/g、总酸值 1.8mgKOH/g 的未劣化的机油中。此时,使得油劣化传感器的离子液体膜与机油接触。

在浸没开始前,油劣化传感器的 pH 指示值为 5.7。浸没刚开始之后油劣化传感器的 pH 指示值持续增加,在浸没开始起约 4 分钟后油劣化传感器的 pH 指示值大致稳定于 7.0。

【实施例 2】

[0060] 将如上述那样操作而获得的油劣化传感器浸没于总碱值 1.1mgKOH/g、总酸值 4.8mgKOH/g 的劣化机油中。此时,使得油劣化传感器的离子液体膜与机油接触。

在浸没开始前,油劣化传感器的 pH 指示值为 5.9。浸没刚开始之后,油劣化传感器的 pH 指示值持续降低,在浸没开始起约 4 分钟后,油劣化传感器的 pH 指示值大致稳定于 5.0。

[0061] 根据上述实施例 1 和 2 可知,将上述油劣化传感器浸没向油中之后经过规定时间时,则油与离子液体膜之间的极性物质的移动成为平衡状态,在玻璃电极与比较电极之间产生与油的劣化状态对应的电位差,获得与该电位差对应的 pH 指示值。由此确认了,将上述油劣化传感器浸没于没有施加溶解、稀释等操作的总酸值为未知的油中,通过读取处于前述平衡状态时的 pH 值从而可知晓油的总酸值,可检测油的劣化。

附图标记说明

[0062] 1 油劣化传感器

2 油

10 离子液体膜

11 保护部

12 端部

13 开口

14 端面

15 不与液体接界部相接的部分

20 敏感电极

20A 玻璃电极

20B ISFET 电极

21 感应部

21A 玻璃薄膜

22A 玻璃电极支撑管

23A 玻璃电极内部液

24A 内部电极

25B 绝缘层

26S、26D N 型半导体部分

27B P 型半导体基板

28B 沟道区域

29A 玻璃电极底部

30 比较电极

31 比较电极支撑管

32 基准电极部

33 内部液

34 液体接界部

40 电位差计

41、42 导线

50 劣化判定部

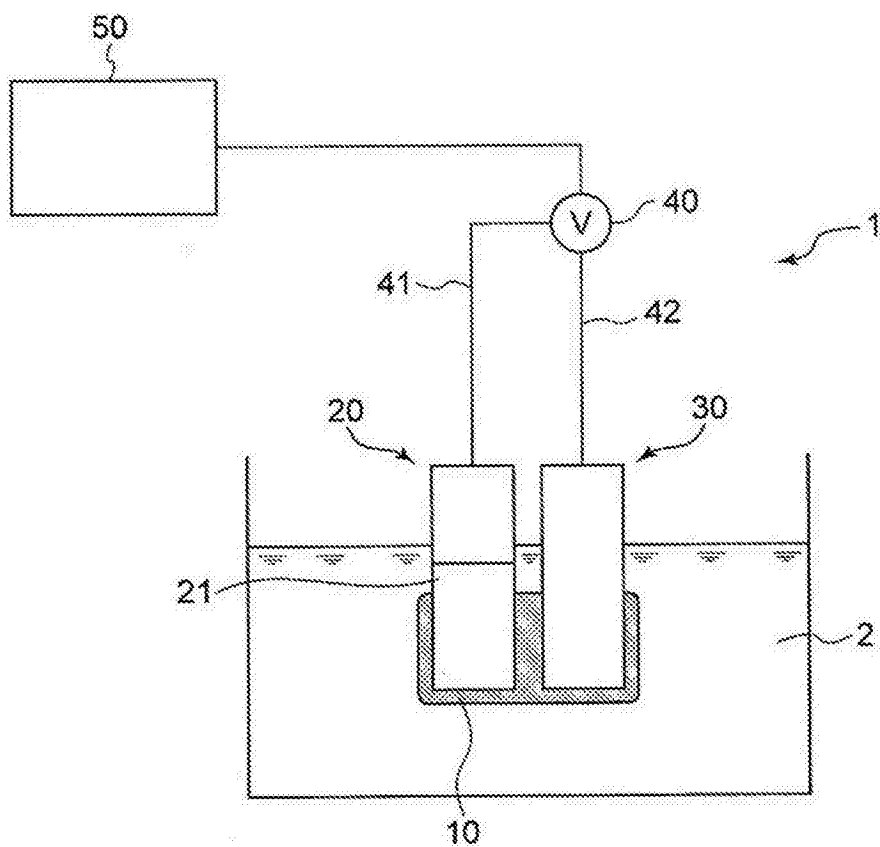


图 1

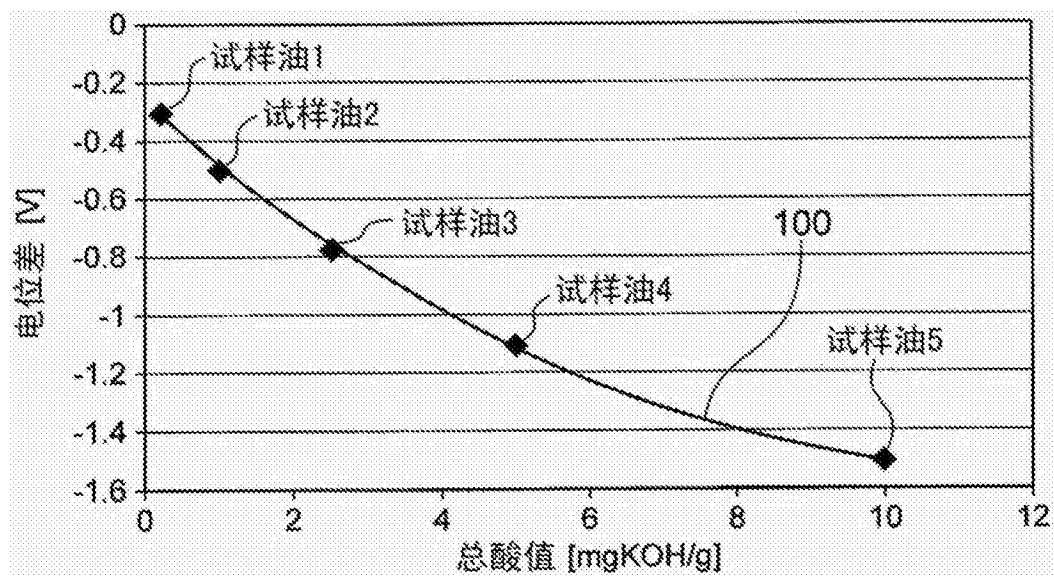


图 2

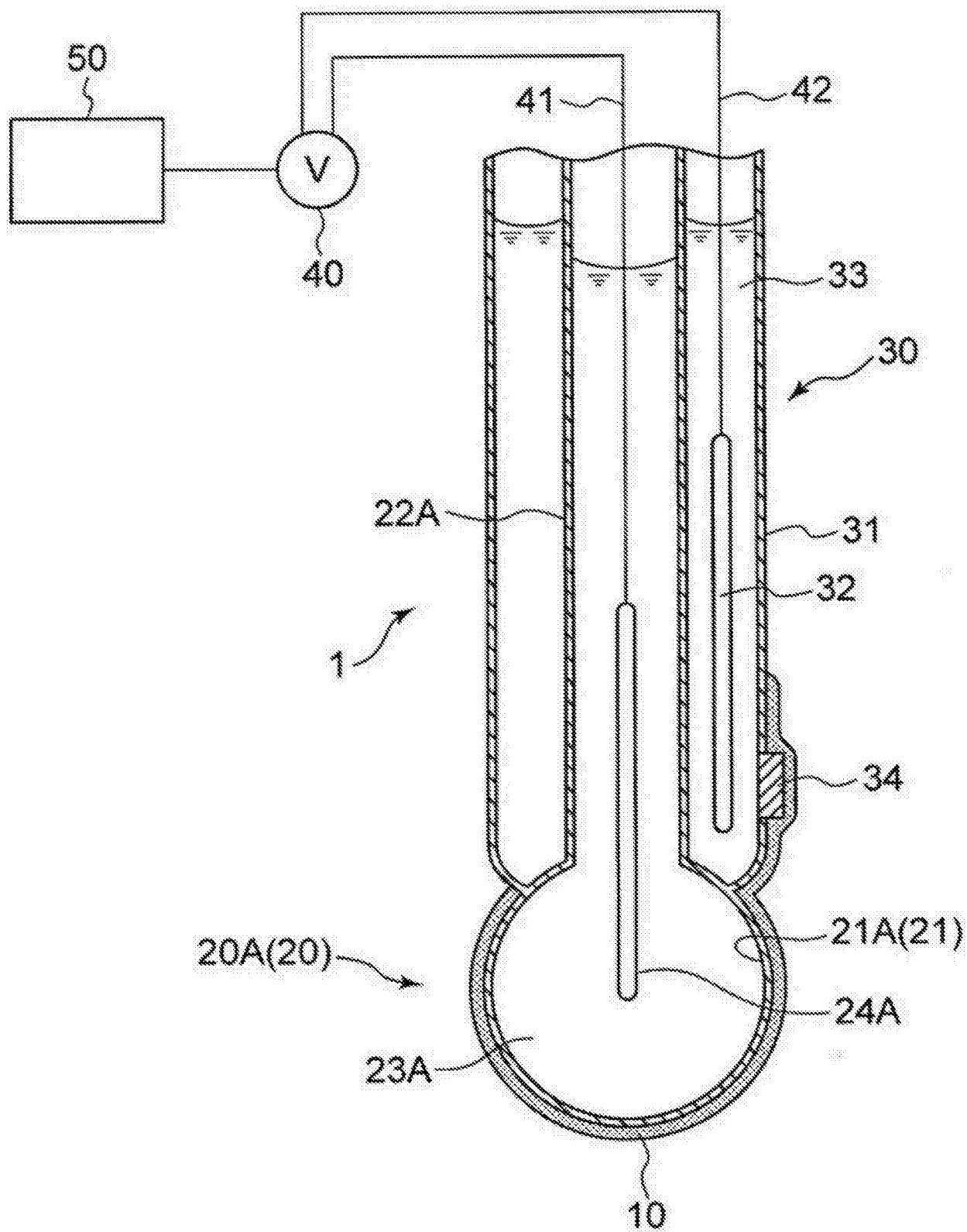


图 3

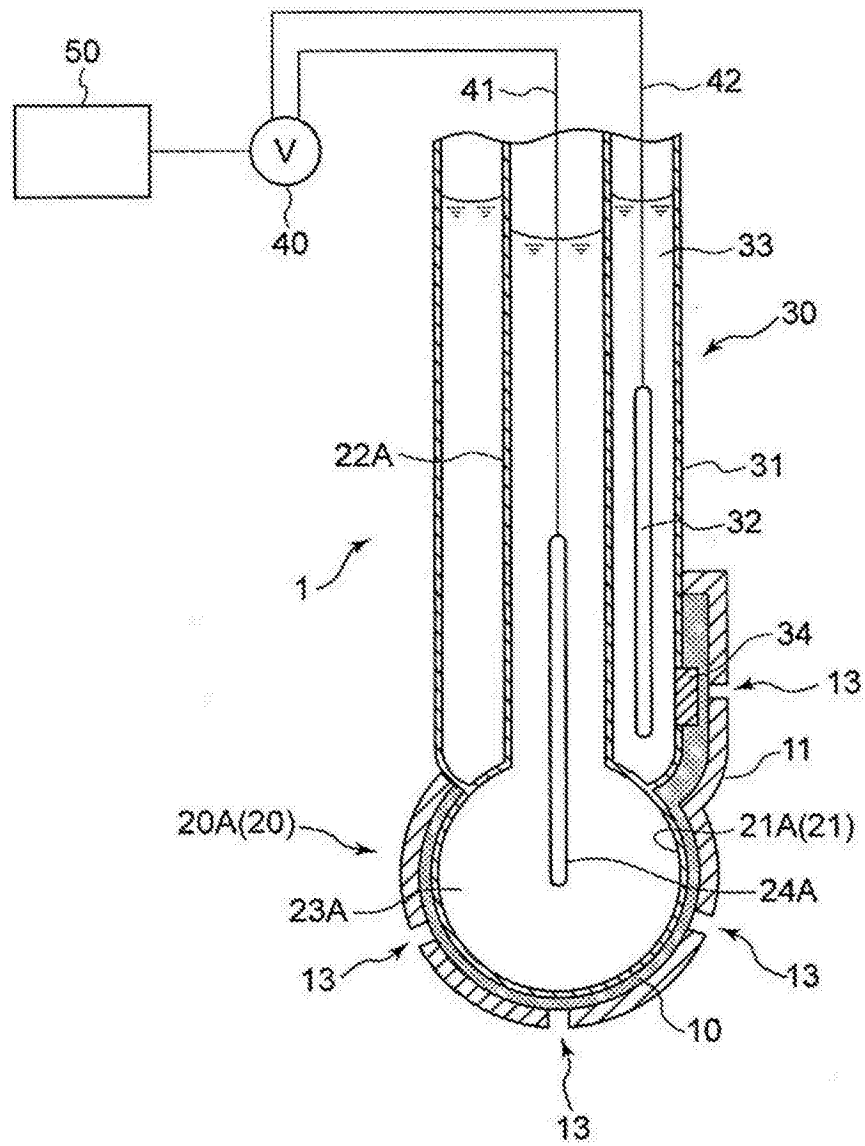


图 4

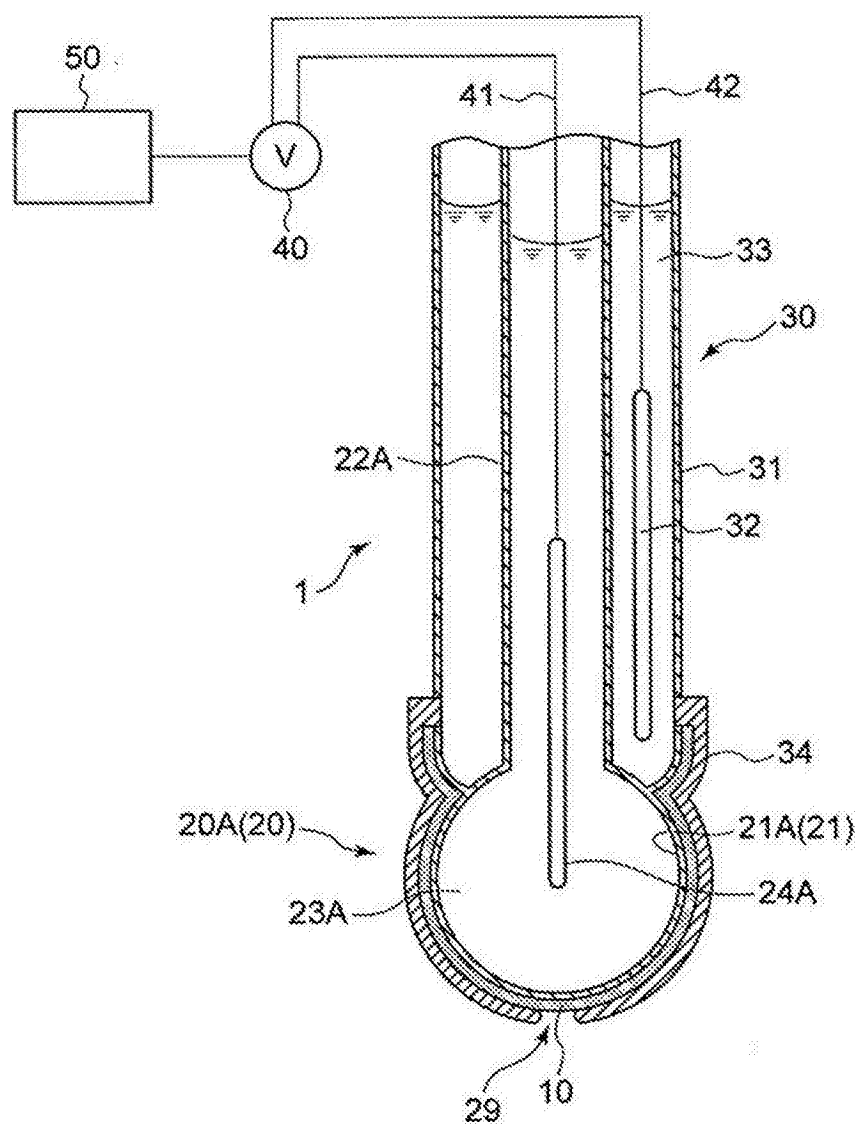


图 5

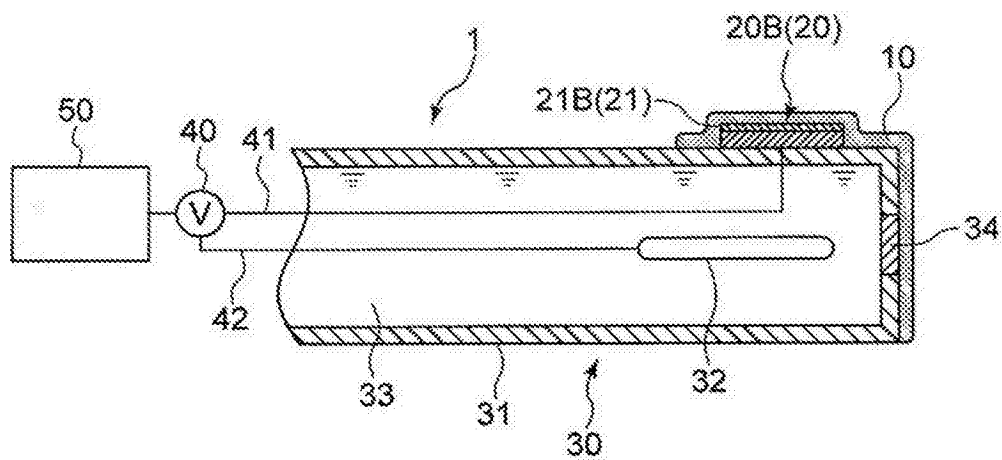


图 6

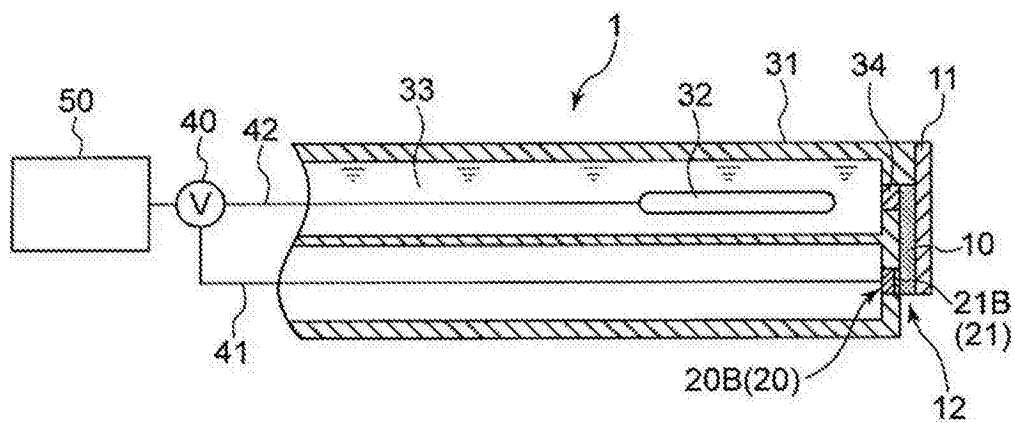


图 7

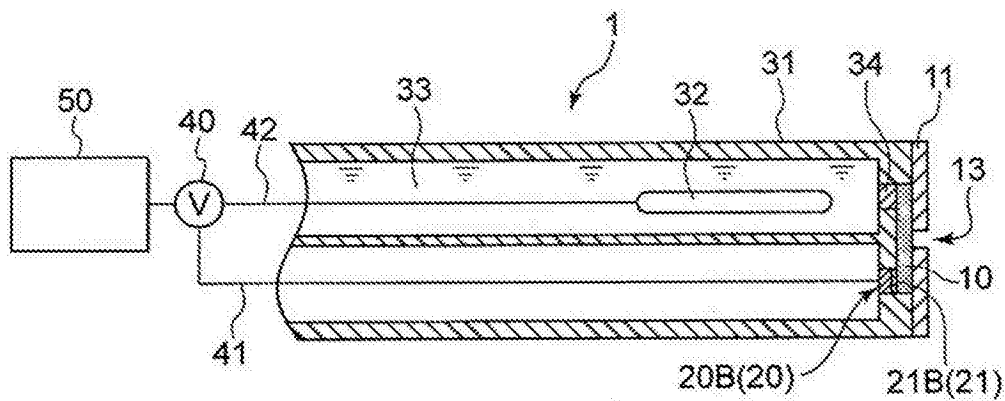


图 8

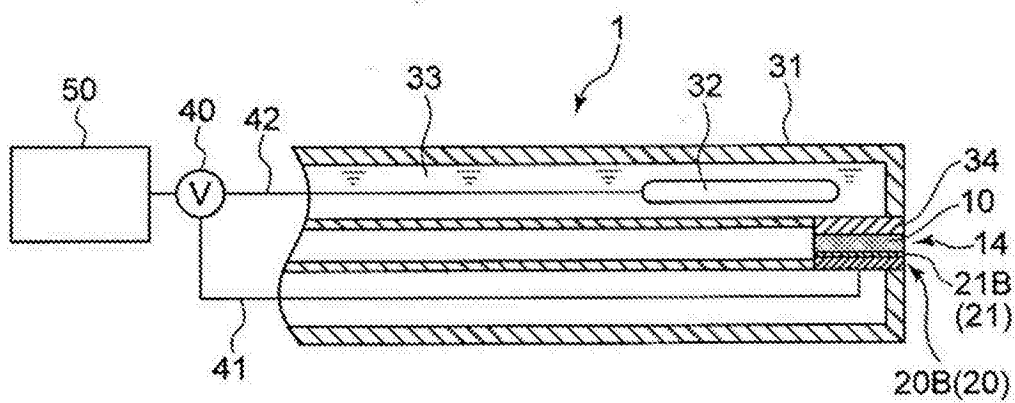


图 9

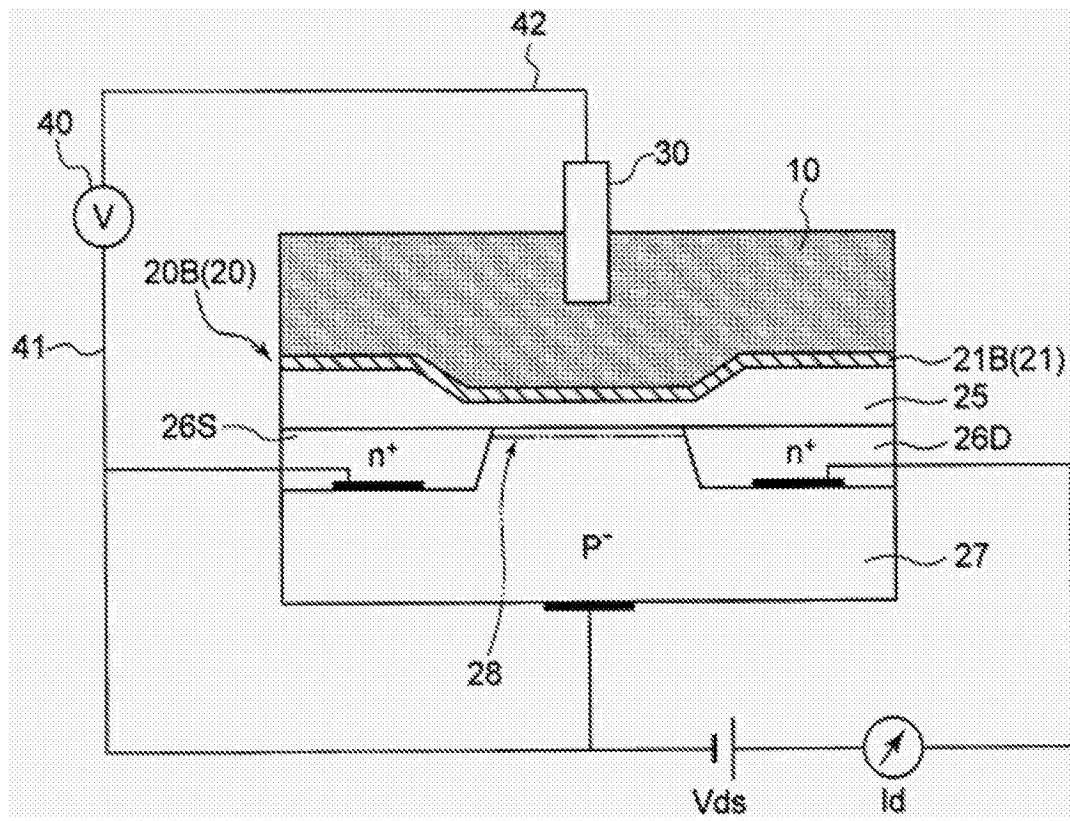


图 10