

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

G01N 27/48

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97195203.5

[43]公开日 1999 年 6 月 30 日

[11]公开号 CN 1221491A

[22]申请日 97.5.30 [21]申请号 97195203.5

[30]优先权

[32]96.6.3 [33]US [31]08/665,578

[86]国际申请 PCT/US97/09153 97.5.30

[87]国际公布 WO97/46874 英 97.12.11

[85]进入国家阶段日期 98.12.2

[71]申请人 贝克曼考尔特公司

地址 美国加利福尼亚州

[72]发明人 佑金·E·谢 狄恩·Y·林

汗·V·芮 法兰克·R·舒

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

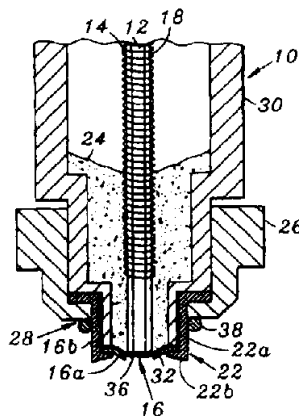
代理人 王维玉

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 极谱传感器

[57]摘要

本申请公开了测定样品介质中气体分压的极谱传感器装置。该装置包括 a) 连接一对分隔电极的基本上吸水的电解质组合物, 电极之一是敏感电极; b) 透过气体但不渗透电解质的膜, 所述膜有把电极和电解质与样品介质分开的前区; 和 c) 包括套的紧固件, 所述的套有主体和凸缘, 所述主体夹持紧固件和膜的边缘部分, 而凸缘夹持膜的前区的一部分, 并基本固定与敏感电极成分隔关系的整个前区。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用于测定样品介质中气体分压的极谱传感器装置, 所述装置包括:

5 a) 连接一对分隔电极的基本吸水的电解质组合物, 其电极之一是敏感电极;

 b) 透过气体但不渗透电解质的膜, 所述的膜有把电极和电解质与样品介质分开的前区; 和

10 c) 包括一个套的紧固件, 所述的套有主体和凸缘, 所述主体夹持紧固件和膜的边缘部分, 而所述的凸缘夹持膜的前区部分并基本上固定全部前区使其与敏感电极成空间成分隔关系。

2. 按权利要求 1 所述的装置, 其中膜选自聚乙烯、聚丙烯、氟化的烷烃聚合物、硅橡胶、特氟隆、聚氟氧基聚合物和聚氟氧基特氟隆膜组成的组。

3. 按权利要求 2 所述的装置, 其中膜是全氟氧基特氟隆膜。

20 4. 按权利要求 1 所述的装置, 其中膜所含的气体及其气体透过性与全氟氧基特氟隆膜的接近。

5. 按权利要求 1 所述的装置, 其中膜厚度为约 1 密耳-约 3 密耳。

25 6. 按权利要求 5 所述的装置, 其中膜的厚度为约 1 密耳。

7. 按权利要求 1 所述的装置, 其中气体选自 O_2 和 CO_2 组成的组。

8. 按权利要求 1 所述的装置, 其中敏感电极是阴极。

30 9. 按权利要求 8 所述的装置, 其中阴极是金属丝。

10. 按权利要求 9 所述的装置，其中金属丝选自铂、金、银和铑组成的组。

5 11. 按权利要求 10 所述的装置，其中金属丝是铑金属丝。

12. 按权利要求 1 所述的装置，其中第二电极是阳极。

13. 按权利要求 12 所述的装置，其中阳极是金属丝。

10 14. 按权利要求 13 所述的装置，其中金属丝选自锌、镉、铅和银组成的组。

15. 按权利要求 14 所述的装置，其中金属丝是银丝。

15 16. 按权利要求 1 所述的装置，其中电解质组合物选自 KCl 和 LiCl 组成的组。

17. 按权利要求 16 所述的装置，其中电解质组合物包括 LiCl。

20 18. 按权利要求 17 所述的装置，其中 LiCl 的浓度为约 0.02M-约 0.2M。

25 19. 按权利要求 18 所述的装置，其中 LiCl 的浓度为约 0.02M-约 0.10M。

20. 按权利要求 19 所述的装置，其中 LiCl 的浓度为 0.025M。

21. 按权利要求 1 所述的装置，其中套是合成橡胶套。

30

22. 按权利要求 1 所述的装置，其中紧固件进一步包括按分隔关系夹持膜的垫片。

23. 按权利要求 1 所述的装置，其中电解质组合物还包括丙三醇或乙二醇。

24. 按权利要求 23 所述的装置，其中丙三醇的浓度为约 5%-约 20%。

25. 按权利要求 24 所述的装置，其中丙三醇浓度为约 10%。

26. 一种测定样品介质中气体分压的极谱传感器装置，所述装置包括：

a) 连接一对分隔电极的基本上吸水的电解质组合物，电解质组合物为约 0.02M-约 0.1M 的 LiCl，其中电极之一是敏感电极；

b) 透过气体但是不渗透电解质的膜，所述膜有把电极和电解质与样品介质分开的前区；和

c) 包括套的紧固件，所述套有主体和凸缘，所述主体夹持紧固件和膜的边缘部分，而凸缘夹持膜的前区部分并基本上固定整个前区使其与敏感电极成分隔关系。

27. 按权利要求 26 所述的装置，其中紧固件进一步包括按分隔关系夹持膜的垫片。

28. 一种用于检测样品介质中气体分压的极谱传感器装置，所述装置包括：

a) 一个有内腔、第一端和外表面的壳体；

b) 连接一对设置在管状壳体内的分隔电极的基本吸水的电解质组合物，电极之一是敏感电极；

c) 透过气体但是不渗透电解质的膜，膜有围绕壳体第一端的前

区；和

d) 包括一个套的紧固件，所述的套有主体和凸缘，主体夹持紧固件和膜到壳体的表面的边缘部分，而凸缘夹持膜的前区部分，并基本上固定整个前区使其与敏感电极成分隔关系。

5

29. 一种测定样品介质中气体分压的方法包括：

a) 使样品介质与权利要求 1 的装置相接触；

b) 电极间施加电压；

c) 测量在电极之间产生的电流，该电流与样品介质中的气体分压成正比；和

10

d) 测定样品介质中气体分压。

说明书

极谱传感器

5 背景技术

氧气极谱传感器在生物学、化学和医学领域有广泛的应用。这些传感器对受试样品中的气体分压的检测和测量提供了有用的分析技术。传感器的应用有很多，包括生物医学研究、临床试验、工业污染测试和化学加工过程控制。

10

具体地讲，在生物化学和化学应用方面，极谱传感器可以提供包括如氧气和二氧化碳等气体的物质变化测量的方便的分析。

15

在疾病的诊断和治疗中，在体液的各种各样酶催化测定过程中，由于极谱传感器能够测量气体分压的变化，因此它们是重要的。这些体液包括血液、血清、血浆、脑脊髓液和尿样品。例如，在临床测定中，由于葡萄糖含量是包括糖尿病在内的某些新陈代谢病症的特征，所以葡萄糖浓度值的测量是重要的。分光光度测定法和滴定分析测定法可以用来分析葡萄糖浓度。但是，这些方法的缺点是为消除组织可能对测定产生的影响常常需要增加纯化步骤。为了解决这些问题，使用极谱传感器测量血液和尿中葡萄糖与葡萄糖氧化酶的氧化。

20

同样，在中枢神经系统例如脑出血的疾病诊断中，使用了脑脊髓液中过氧化氢酶活性的测量。

25

作为医疗目的，与测量稳态反应的工业目的相反，极谱传感器特别用于测量速率。特别是在医疗应用方面，为了测量速率的变化使用具有快速响应的传感器是绝对必要的。

30

极谱传感器的全新设计包括一对电极，其中之一是敏感电极，通过

电解质连接，用一层或多层透光膜把电极和电解质与样品介质分开。在这种类型的传感器中，当电极间施加适宜的电压时，电极之间通过的电流与样品中的气体分压成正比例。在待分析的样品中的气体组分存在下，电极体系极化，结果在短时间后，正常流过电介质的电流减少到接近零。在待分析组分存在下，电极体系极化后，电流再次流过。

在这些传感器中的电流量是待分析组分可通过膜的速率或速度和在膜中进行的扩散过程的速率或速度的函数。由于待分析组分必须通过设置在膜和敏感电极之间的膜和电介质，所以膜的渗透性特征和膜与电极间的空间关系极其重要。

但是，这些传感器的缺点是难以保持电极和膜之间的良好的空间关系，而产生传感器校正读数的漂移。这些传感器的另一些缺点是传感器电输出的不稳定性。为了解决这些问题，膜可以紧紧地压向传感电极的表面。但是，这种类型传感器的缺点是膜和传感器间干燥，无电解质，造成不能操作的极谱传感器。此外，这些传感器的其它缺点是由于膜的高张力设置时，冷流动可能发生，使原来给膜施加的张力改变。因此，膜和敏感电极间的空间关系改变，这样，这些传感器的响应就不保持稳定，这是由于这些极谱传感器性能的不一致性和易变性。在许多情况下，电极膜和电介质溶液需要以周为基准变化，以确保适当保持电极的功能化。这个过程令人讨厌且可能产生不满意的性能。

由于上述的理由，极谱传感器需要有快速和稳定的响应时间及精确地检测和测量待分析样品介质中气体的优良可靠性。而且，这种极谱传感器具有延长保持性能的优点。

发明概述

本发明公开了一种测定样品介质中气体分压的极谱传感器。该传感器包括 a) 连接一对分隔电极的基本上吸水的电解质组合物，电极之一为敏感电极； b) 可透过气体但是不透过电解质的膜，该膜有把电极和电解

质与样品介质分开的前区；和 c)包括套的紧固件，该套有一主体和一凸缘，主体夹持紧固件和膜的边缘部分，凸缘夹持膜的前部的一部分，并基本上固定整个前部从而与敏感电极成分隔关系。

- 5 极谱传感器的膜将电极和电解质与样品介质分开，并且该膜与敏感电极成分隔关系。

套保持膜和敏感电极间的分隔关系。

- 10 膜至少是下述物质的一种：聚乙烯膜，聚丙烯膜，氟化链烷聚合物膜，硅橡胶膜，特氟隆膜，全氟烷氧基聚合物膜和全氟烷氧基-特氟隆(PFA-Teflon)膜。膜优选 PFA-Teflon 。膜的厚度一般为约 1 密耳至约 3 密耳。膜的厚度优选为约 1 密耳。

- 15 气体可以是氧气或二氧化碳。

敏感电极一般是金属丝制造的阴极。金属丝可以用铂，金，银和铑制造，金属丝优选铑制造。

- 20 第二电极可以是金属丝制造的阳极。该金属丝通常是用锌，镉，铅和银制造，优选银制造。

- 25 电解质组合物可以用氯化钾或氯化锂制成，优选氯化锂。氯化锂溶液的浓度一般为约 0.02M-约 0.20M 。浓度优选为约 0.02M-约 0.10M ，更优选为 0.025M 。

套可以用合成橡胶制造。紧固件进一步包括保持膜的分隔关系的衬垫。

- 30 电介质组合物进一步包括丙三醇或乙二醇。通常，当电介质组合物

包括乙二醇时，丙三醇的浓度可以为约 5%-约 20%。丙三醇的浓度优选为 10%。

附图说明

5 本发明的这些和其它的特征、方面和优点，通过对所附的说明书、权利要求和附图的描述将会更清楚，附图为：

图 1 是本发明极谱传感器正视图的剖面图；

图 2 是图 1 所示装置的顶部放大图的示意图；

10 图 3 是显示在同步 CX[®] 3 分析器上(贝克曼仪器公司 Brea, 加利福尼亚州)用作葡萄糖传感器的贝克曼可再充电的氧电极电极的稳定性曲线图；

图 4 是显示在同步 CX[®]3 和 CX[®]3 Delta 分析器上(贝克曼仪器公司 Brea,加利福尼亚州)用作葡萄糖传感器的贝克曼极谱氧传感器的电极稳定性示图；和

15 图 5 是显示在同步 CX[®]3 和 CX[®]3 Delta 分析器上使用贝克曼极谱氧传感器用作葡萄糖传感器的校核葡萄糖回收率的示图。

20 按照本发明的一个方面，提供了用于测量样品介质中气态成分的固态极谱传感器装置，它灵敏，选择性好，适宜分析使用。图 1 描述了按本发明制造的传感器。图 2 更详细地描述了图 1 所示装置的顶部，示出了传感器装置的套与膜之间的关系。极谱传感器的一般操作在本技术领域内是众所周知的。这些传感器一般结构的详细描述在 Clark Jr. 的美国专利 2,913,381 中，该专利的内容引入本申请参考。

25 如图 1 和 2 所示，极谱传感器装置 10 包括基本上吸水的电介质组合物 24，连接一对分隔的电极，电极之一是敏感电极 12。敏感电极 12 和第二电极 14 用膜 16 与样品介质分开。敏感电极 12 可以为嵌入塑料体或玻璃体 18 的金属丝状。第二电极 14 围绕敏感电极 12，且其大部分装置在电介质组合物 24 中。第二电极可以是阳极，该装置进一步包
30 括一有内部空腔、第一端和外表面的壳体 30。膜 16 有包围壳体第一端

的前区 16a。壳体可为管状。

此装置进一步包括套 22 的紧固件，并且所述的套有主体 22a 和凸缘 22b。主体 22a 夹持紧固件和膜的边缘部分 16b。凸缘 22b 夹持膜的前缘部分 16a 的一部分并基本固定整个前缘部分 16a 使其与敏感电极成分隔关系。

在极谱传感器装置 10 组装过程中，把膜 16 首先安装到壳体 30 上，膜 16 紧密地遮盖壳体的第一端和外表面。外部的合成橡胶如硅橡胶套 22 适当地推入壳体 30 的第一端。然后，用基本吸水的电解质组合物 24 填充壳体内腔约 1/3。敏感电极 12 插入壳体的内腔，压紧膜 16 并使壳体第一端的膜 16 从水平面膨胀为突起面。在壳体内腔中的电介质环形配置在敏感电极 12 的周围，并延伸至整个壳体内腔进入膜 16 和电极 12 的末端之间形成电解质膜 36 的区域，提供两个分隔电极之间的导电路径。保持膜 16 的背面部分和敏感电极 12 之间的分隔关系。敏感电极 12 可以有粗糙的能提供少量的电解质膜空间 36 的端面，电解质膜空间 36 能保持敏感电极 12 和膜 16 之间的分隔关系。电解质膜空间 36 为保持敏感电极 12 和电极 14 之间的导电性可提供微小的电解质流动通道。

通过用套 22 压住膜以保持膜 16 的张力。通过使用合成橡胶的套 22 可以充分地拉紧膜，以提供敏感电极 12 和膜 16 之间的电解质组合物 24 的一致层。套的主体 22a 和凸缘 22b 可以对膜 16 的边缘和前缘具有作用力，保持膜 16 在固定位置，并保持敏感电极 12 和膜 16 之间的分隔关系。

套 22 的弹性也可提供稳定的夹紧力，从而使膜与敏感电极 12 可以安全可靠地保持分隔关系。为进一步提高膜的支撑张力，可以使用垫片 32。

用硅橡胶管之类的材料制成的套 22 可保持膜 16 和敏感电极 12 之

间的分隔关系。套 22 保持膜的边缘部分 16b 贴近电极壳体 30 的边缘。套的凸缘 22b 更紧地把膜拉靠壳体 30，使膜的前缘部分 16a 与敏感电极外表面成分隔的关系。与传统利用的只能提供一行密封接触的 O-型环相反，套 22 在膜 16 和电极壳体 30 之间提供足够大的密封接触。为了对固定在适当位置的膜提供附加的密封，在膜 16 和套的端部 22b 之间也可以设置垫片 32。

膜 16 优选用全氟氧基-特氟隆或其它的气体高渗透性的膜如聚四氟乙烯(Teflon)、全氟氧基聚合物、聚乙烯、聚丙烯和硅橡胶膜。

当极谱传感器用于氧气测量时，敏感电极 12 可以用金、铑或任何贵金属制造。敏感电极 12 优选用铑制造。第二电极 14 可以用银制造，而适宜的电解质 24 是氯化锂溶液。

特别参照图 1，用中心孔 28 制成中空圆筒帽 26，拧入壳体 30 的第一端，通过套 22 伸入安装在壳体 30 上的膜 16。

当帽拧在壳体 30 的第一端时，设置在帽的环状凹槽中的小橡胶 O-型环 38 啮合膜 16，并紧紧地把手往下拉到壳体 30 上。根据传感器的尺寸，在帽中的小 O-型环可以撤除。

电极间适宜极化电位是由外电路(没示出)通过电极施加的，因此，当气体如氧气扩散通过膜 16 进入靠近电极 12 的电解质膜空间 36 时，氧气在电极处减少，由此产生了表明将分析样品介质中氧气分压的电流。如果电极是由在电极之间产生适当值的电压电位的材料制成，则可以不加外加电压。例如，敏感电极 12 是铂、金、银、铑或任何贵金属制成，而电极 14 是锌、镉、铅或银制成，电解质可以是氯化锂溶液。

I、极谱传感器装置

本发明提供了用于测定样品介质中气体分压的极谱传感器装置

10。该装置包括 a)连接一对分隔电极 12 和 24 的基本上吸水的电解质组合物 24 和 36； b)可透过气体但是不透过电解质的膜 16；该膜有把电极和电解质与样品介质分开的前区；和 c)包括用于固定膜 16 的有主体 22a 和唇太物 22b 的套 22 的紧固件。紧固件可进一步包括垫片 32。

5

A. 电极

极谱传感器装置 10 包括由基本上吸水的电解质组合物适于连接的一对电极。其电极之一是敏感电极。敏感电极一般是阴极，其它电极一般是阳极。

10

1. 敏感电极

敏感电极一般为嵌入塑料体或玻璃体的金属丝状。金属丝优选嵌入玻璃体内。敏感电极一般是阴极。阴极可以是铂、金、银、铑或任何贵金属的金属丝。金属丝优选铑金属丝。

15

当金属丝嵌入玻璃体时应当进行充分的密封。这种密封通过金属丝和玻璃体有相似的热膨胀系数可达到最高。按照本发明，铑金属丝和玻璃体有相似的热膨胀系数性质，因此可达到更高的密封程度，制成更精密的敏感电极。

20

为了防止电解质组合物溶液干燥并保证最佳的毛细效应，阴极可以磨光和造形。阴极一般可磨光到 240-600 砂磨光洁度。小于 240 砂磨光洁度可以造成粗糙表面的阴极和电极更大的电流输出。大于 600 砂磨光洁度造成电极小电流输出。阴极优选磨光到 320 砂磨光洁度。

25

2. 第二电极

第二电极一般是参比电极，它也可作为阳极，一部分电流通过该电极。第二电极可以是金属丝制造的阳极。金属丝一般可以是锌、镉、铅和银的金属丝，金属丝优选银的。

30

当银用作阳极，且电解质溶液含氯离子时，可以建立稳定的银/氯化银(Ag/AgCl)参比电极。但是，在传感器使用过程中产生的一些银离子可能沉积在阴极表面，产生不稳定的电极响应。这个问题可以按下述方式减至最小:1)配制的电解质溶液可以使银的溶解度最小。 2)银阳极表面面积应当大到足以大大地减少在银阳极处的电流密度。 3)银阳极表面可用一薄层 Nafion[®]膜(杜邦化学公司, Wilmington, Delaware)Nafion[®]是捕获电解过程中产生银离子的百分率的阳离子的离子单体，因此这些银离子不能在阴极沉积而产生慢的电流响应。

B. 电解质组合物

电解质组合物一般是基本上吸水的电解质溶液。电解质溶液的组合物在决定极谱传感器的响应稳定性和寿命方面是重要的。电解质的减少常常导致传感器需要经常维修。

电解质组合物的某些特征一般包括电解质组合物溶液应当能使银离子的溶解量和在溶液中的迁移减至最小的能力。再者，电解质溶液也应减少因蒸发引起的溶剂如水的损失。氧还原反应会消耗水，导致电极表面处水的消耗，生成不稳定的传感器。通常， a)如果银金属丝用作阳极，电解质建立稳定的参比电位， b)电解质提供合理的宽的电位范围，在此范围内氧化还原电流稳定，且与施加的偏压电位无关， c)电解质降低溶剂如水的损失， d)电解质排除在阴极表面附近的结晶， e)电解质阻止在电极表面上产生的银离子溶解和迁移进入电解质溶液， f)电解质有与氧电压成线性的氧化还原电流和 g)电解质充足以使氧传感器的残余电流低。

由于一使用传感器就形成 OH⁻，在阴极的附近的 pH 立即变成碱性，所以电解质溶液的缓冲能力和 pH 值通常不是重要的因素。

电极处溶剂的消耗可导致电极欧姆电阻的增加，结果降低了氧化还原电流。

通常，基本上吸水的组合物如 KCl 或 LiCl 可以用作电解质组合物。优选使用 LiCl。LiCl 比 KCl 更易吸水，因此使用 LiCl 时，水的损失就更小。

5

LiCl 的浓度一般为约 0.02M-约 0.2M。优选浓度为约 0.02M-约 0.1M；更优选使用浓度为 0.025M 的 LiCl 溶液作电解质组合物。0.2M 以上的 LiCl 可以产生传感电极的 Ag 中毒。小于 0.02M 可以产生不足的参比电压，改变电极的稳定性。

10

电解质溶液中氯离子的存在可以建立稳定的 Ag/AgCl 参比电极电位。较低的 LiCl 浓度可以降低在阳极处通过生成 AgCl_2^- 配合物溶入溶液的 AgCl 的量，这可排除在阴极区域 LiCl 结晶的形成和能形成慢响应的传感器。

15

电极的输出在本申请中一般为毫微安培的范围。所以由较高的溶液阻力可产生的“欧姆降”应不是一个因素。

20

在阳极反应过程中，氯离子浓度一般都随所使用的阳极而减少。由于氧化还原反应的结果产生氢氧离子，而在阳极表面产生银氧化物。因此如果起始氯离子浓度低的话，在阳极的反应就会更快。

25

然而，由于 Ag/AgCl 的参比电压(+0.22V)与 Ag/Ag₂O(+0.35V)只差 130mV，因此要仔细选择施加在阴极上的偏压电位，使氧的还原与偏压电压无关。电极输出基本上不因参比电位的这种变化而改变。

30

极谱传感器膜相对来说不透过电解质，但是该膜可以稍微透过水蒸气。因此，当传感器暴露到空气或其它气体介质中过长时间时，来自电解质组合物水蒸气就可能通过膜从传感器扩散出来。所以电解质溶液可进一步包括附加的添加剂，通过帮助保持电解质溶液的水分使传感器

不干燥，以保持极谱传感器的性能和稳定性。当电解质组合物溶液充入电极体时，在敏感电极和膜之间一般可以生成空气袋的薄层。这可以产生相当低（接近为零）的电流输出。可以使用适当的增湿剂如 Triton X-100 或 Surfnol 104 排除空气袋的形成。

5

另外，电解质组合物溶液还可包括丙三醇或乙二醇。含丙三醇的溶液一般有更高的沸点，可减少溶剂的蒸发。再者，丙三醇也可用作增湿剂和作防止阴极表面干燥导致极谱传感器损坏。丙三醇浓度的范围为约 5%-约 20%。优选使用 10% 的丙三醇。存在的丙三醇高于 20%，可产生慢电极响应的结果。丙三醇小于 10% 对保持电解质的水分没有影响。

10

可以使用乙二醇代替电解质组合物中的丙三醇。乙二醇的浓度优选为 33%，因为在这个浓度值时，乙二醇可以有效地阻止气体渗透膜和敏感电极表面之间的界面处的电解质干燥。

15

C. 膜

膜一般是透过气体但是不透过电解质。理想的是选择气体渗透膜用作尽可能薄的扩散屏障（阻挡层），且当样品介质中的气体浓度改变时，为了实现敏感电极的响应时间尽可能的短，制造膜的材料要有良好的扩散常数。膜可以是聚四氟乙烯膜（即特氟隆）、聚乙烯膜、聚丙烯膜、硅橡胶膜、聚酯薄膜、聚氟氧基-聚合物膜和聚氟氧基-特氟隆(PFA-特氟隆)膜。膜优选 PFA-特氟隆膜。PFA-特氟隆膜具有允许一般分析的某些成分较迅速通过及对电解质较不渗透的特性，所述的一段分析成分如氧气和二氧化碳。

20

25

膜的厚度通常为约 1-3 密耳。优选的膜厚度为约 1 密耳。

为了提高信号与噪声的比，膜优选拉伸并加压力到膜刚好开始显示结晶泛白特性的那一点。膜应当维持极谱传感器的全部货架寿命。而且，膜的损坏也可以导致传感器经常维修。

30

极谱传感器优选只包含单层膜。用两层膜，在接近阴极的亲水内膜与外膜之间通常可能存在空隙，可能产生慢的电极响应。通过使用单层膜，这种问题就可以排除。

5

D. 紧固件

紧固件包括用于固定膜的有主体和凸缘的套和安装在电极体上的膜。通过用套向下拉膜保持膜的张力。膜把电极和电解质与样品介质分隔开。套保持膜和敏感电极之间的分隔关系。

10

套一般用合成橡胶制造，以得到稳定的啮合力，使膜与敏感电极的分隔关系安全可靠。膜可以充分地拉伸，使敏感电极 12 和膜 16 之间生成电解质组合物 24 均匀一致的膜层。

15

为了进一步提高膜的支撑张力，可以使用垫片 32 夹持膜。垫片不应当是太可压缩的，以致于在膜的张力发生变化时，可能使膜与敏感电极之间的分隔关系改变。而且，在反应过程中，样品介质一般都搅拌。超时间时，膜可变得疏松和成片状物，结果提高了噪声。垫片通过对膜提供附加的支撑，可基本缓解这个潜在的问题，由此排除了附加支撑膜的需要。垫片一般都用任意的全氟氧基聚合物(PFA)制造。为对膜提供支撑，垫片优选 10 密耳的 PFA 制造。

20

敏感电极和膜之间的分隔关系具有的特征对决定极谱传感器的长期运行寿命特别有利。

25

电解质膜层的厚度一般由朝向膜的敏感电极的尺寸决定。敏感电极表面端的粗糙度可以决定分隔关系。更粗糙的表面可以提供更大的分隔关系，而光滑的表面可以提供更薄的电解质膜层。如果膜的张力改变，敏感电极和膜之间的分隔关系和电解质膜层也可能改变，因此就产生了电极响应的变化。

30

敏感电极优选的尺寸为 10 ± 5 密耳，以提供电解质层足以快速作出电极响应。厚的电解质膜层可在敏感电极和膜之间生成大的空隙，而造成较慢的电极响应。此外，膜通常是相当拉紧的，而不必经常更换电极。

此外，电解质组合物 24 的容器相对于电极体必须适当的密封以提供组装条件。膜在安装过程中，不应当过大的膨胀，而使待测气体组分的膜扩散特性以不希望的方式发生改变，或使膜生成似毛细管的裂缝，从而在膜贮存或运行期间，电解质发生不易观察到的泄漏。

而且，甚至当样品介质中的压力值在适用范围内波动时，敏感电极 12 和膜 16 之间的分隔关系应保持相对稳定，这种分隔关系可缓解的问题是“搅动效应”，为本技术领域内普通专业人员公知的。样品介质的恒定搅拌可产生压力值的明显的波动，可影响敏感电极，产生高噪音和不精确的读数。

II. 极谱传感器装置的使用

前述的极谱传感器装置一般都可以浸入待测气体分压的样品介质中。电极间施加适宜的电压，电极间通过的电流与样品气体的分压成正比比例。

极谱传感器装置 10 一般都依赖于测量样品介质反应早期阶段的真实的瞬时速率。最大速率一般是在顺序间隔 10 秒-10 分钟相对较短时间得到的。极谱传感器装置 10 直接的敏感速率进一步适于浓度和活性的测定及很低浓度的测定。

关于血液和尿的葡萄糖的酶催化测定，极谱传感器装置 10 可直接检测葡萄糖氧化酶-葡萄糖反应所消耗的氧，并不要求样品预纯化或脱去蛋白质。在血液或尿葡萄糖的分析中，等体积份的血液或尿样品加到

缓冲葡萄糖氧化酶溶液的单釜中。搅拌该溶液，反应在电响应与氧浓度成线性关系的装置存在下进行。电响应可以转化为与氧变化速率的时间成比例的信号并记录这种信号。记录最大的信号测定葡萄糖的初始存在量。

5

为了更清楚地理解本发明，通过说明的方式给出下述实施例和对比例的试验结果。

实施例

10

实施例 1

可通过电极输出电流的稳定性测量极谱传感器的可利用寿命。在试验中使用贝克曼同步 CX[®] 3 和 CX[®] 3 Delta 分析仪。电极电流使用软件在操作软件确定仪器(18-45 毫微安培)的范围之内进行安置。

15

使用的氧极谱传感器是本发明所描述的氧极谱传感器，它有特氟隆膜和由 0.025M LiCl 制成电解质溶液。电解质组合物一般包含 0.1M NaHCO₃、0.01M Na₂CO₃、0.025M LiCl 和 10%丙三醇。

20

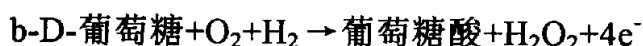
葡萄糖在同步 CX[®] 3 和 CX[®] 3 Delta 分析仪上，使用由贝克曼仪器公司(Brea, 加利福尼亚)开发的氧速率法测定。当样品注入酶催化反应剂溶液时，使用传统的贝克曼可再充电氧电极和四个贝克曼氧极谱传感器测定氧消耗的变化速率。

25

10 微升样品注入酶催化反应剂溶液，使葡萄糖按下述反应进行改变：

葡萄糖

氧化酶

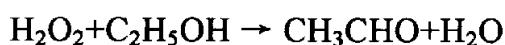


30

在这个反应中，因为葡萄糖的反应，氧以相同速率消耗生成葡萄糖

酸。在反应期间的全部时间内，氧的消耗速率与反应杯中葡萄糖的浓度成正比。在反应剂混合和系统响应所要求的短暂间隔之后，观察速率显示在样品注射时，样品中初始葡萄糖浓度的直接测量。因为测量的是氧消耗而不是过氧化物的形成，所以必须用不返回氧的路径破坏过氧化物。把乙醇加到反应剂，使过氧化物破坏，生成过氧化氢酶而不产生氧，按下述反应进行：

过氧化氢酶



乙醇 : 乙醛

现在参考图 3，图 3 示出了在同步 CX[®] 3 分析仪上使用贝克曼可再充电的氧电极作为葡萄糖传感器的电极稳定性。在三个月内测量电流(用毫微安(nA)测量)。由于电流的极剧降低，每两个星期电极膜和电解质溶液必须更换。现在参考图 4，图 4 示出了在同步 CX[®] 3 和 CX[®] 3 Delta 分析仪上使用贝克曼氧极谱传感器作为葡萄糖传感器的电极稳定性。这个图也示出了测量的电流(nA)，但是这些氧极谱传感器与贝克曼可再充电氧电极(图 3)相比稳定期是五个月。两种氧极谱传感器都在 Synchrom CX[®] 3 分析仪上(S/N 179 和 S/N 1470)测量且两个氧极谱传感器都在 CX[®] 3 Delta 分析仪(S/N 695 和 S/N 5)上测量。试验结果表明，在五个月的时期内，与贝克曼可再充电的氧电极(图 3)相比，与乱真电流读数相比，氧极谱传感器保持相当稳定(电流平均在 25nA 和 39nA 之间)。而且，与贝克曼氧电极相比，在五个月期间，氧极谱传感器的膜和电解质溶液不必更换。这些极谱传感器在 CX[®] 3 和同步 CX[®] 3 分析仪上使用五个月后，不用充电或维修。

实施例 2

贝克曼同步分析仪利用氧消耗速率法测量血糖。电极优选有快响应值和氧稳定基线基优选极谱传感器对搅拌效应不敏感。这些标准优选必须在极谱传感器的全部使用寿命中保持。图 5 示出的结果表明了在同步

CX[®] 3 和 CX[®] Delta 仪器上贝克曼 同步校核的葡萄糖回收率。

三台贝克曼同步分析仪的葡萄糖对照溶液： 45 mg/dl 、 210-220 mg/dl 和 360-390 mg/dl 。一台氧极谱传感器(CX[®] 3 S/N 1470)在同步 CX[®] 3 分析仪上使用，而一台氧极谱传感器(CX[®] 3 Delta S/N 95)在同步 CX[®] 3 Delta 分析仪上使用(参见图 5)。图 5 是表示在同步 CX[®] 3 和 CX[®] 3 Delta 分析仪上使用贝克曼氧极谱传感器作为葡萄糖传感器的葡萄糖对照回收率图。

图 5 的结果表明，在五个月的试验期间，这三种极谱传感器产生了一致的葡萄糖回收率，也产生了满意的线性关系和精确数据。

本发明提供了改进了灵敏度和选择性的极谱传感器装置。具体地说，这种装置与传统的极谱传感器相比具有许多优点。这些极谱传感器在检测和测量样品介质的气体分压中是精确的。这些极谱传感器优选特别适于在耗氧反应中测量血糖，但是在其它酶催化检测中可用于测量其它的气体。此外，按分隔关系保护膜和固定膜的套，和与膜不适当密封相关的旁通问题。这些类型的极谱传感器具有低维修并显示出延长工作期(三个月以上)的高性能。

虽然本发明已经相当详细地描述了一些优选的方案，但是做出其它的改进仍然是可能的。因此，附属权利要求的精神和范围不应当限制到本申请包含的这些优选方案的描述。

说明书附图

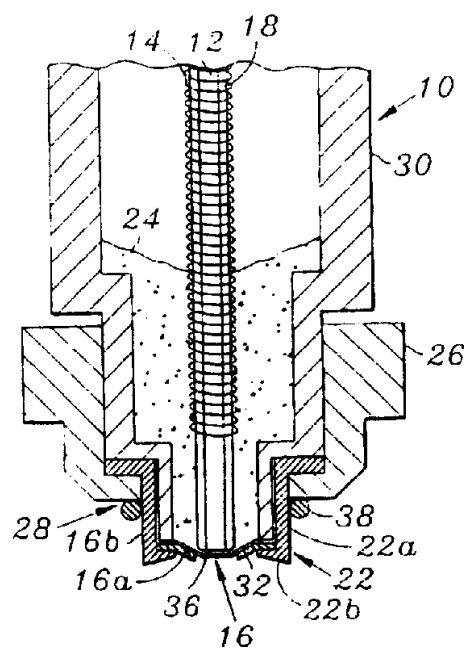


图 1

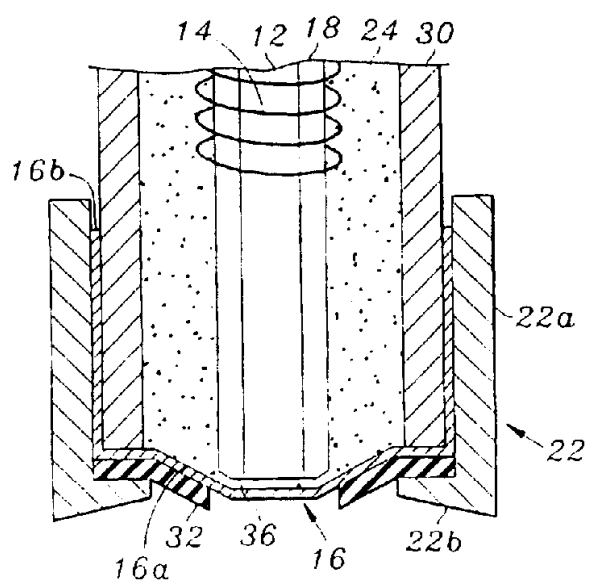


图 2

95-10-02

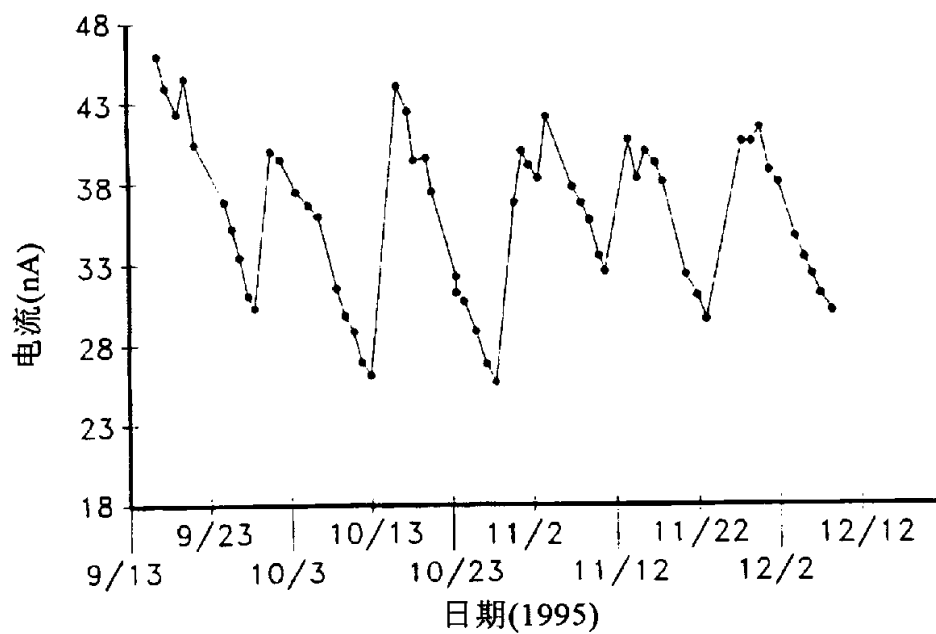


图 3

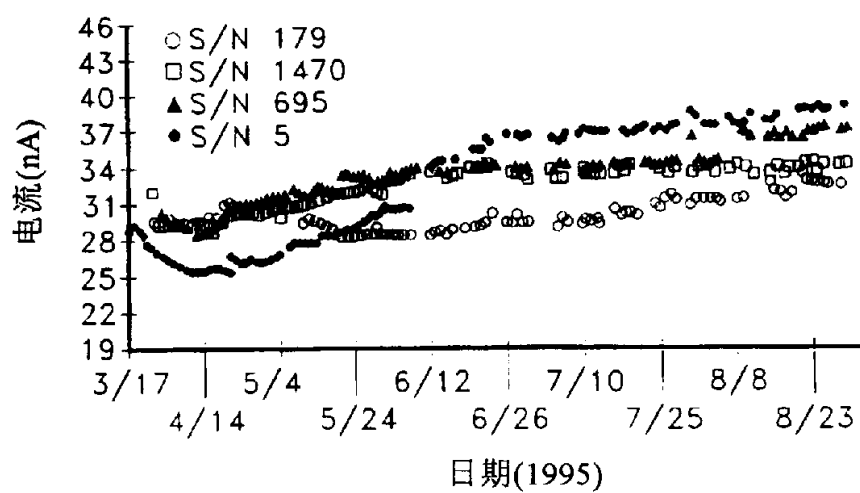
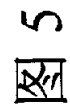


图 4



5
XII