

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580046035.8

[51] Int. Cl.

B01D 19/00 (2006.01)

B01D 61/08 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

G01N 1/10 (2006.01)

G01N 27/08 (2006.01)

[43] 公开日 2008年1月2日

[11] 公开号 CN 101098738A

[22] 申请日 2005.12.28

[21] 申请号 200580046035.8

[30] 优先权

[32] 2005.1.6 [33] JP [31] 001845/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2005/024105 2005.12.28

[87] 国际公布 WO2006/080177 日 2006.8.3

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.5

[71] 申请人 株式会社岛津制作所

地址 日本京都府

[72] 发明人 明地将一 藤山阳一 阿部浩久

叶井正树

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 李贵亮

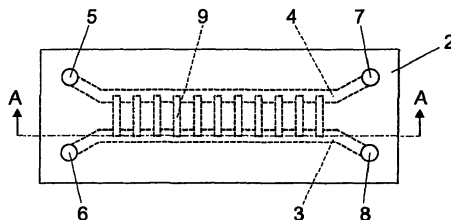
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

[54] 发明名称

气体交换芯片、使用其的气体抽出方法及总有机碳测定装置

[57] 摘要

本发明涉及一种气体交换芯片，目的在于提高气体交换装置中的气体移动速度，该气体交换芯片的特征在于，具备：基体(1)、(2)；形成在基体(1)、(2)内，分别具有入口和出口的两个流路(3)、(4)；连通这两个流路(3)、(4)的多个槽(9)。为了液体不能通过而使气体成分能够移动，槽(9)的内表面的至少一部分被施以疏水性处理，且其截面面积的大小被设定。向一方的流路(3)中通入含有二氧化碳的样品水，向另一方的流路(4)中通入纯水，使样品水中的二氧化碳移动到纯水中。



1. 一种气体交换芯片，其特征在于，具备：
基体；
形成于所述基体内，分别具有入口和出口的两个流路；
连结所述两个流路间的多个槽，
为了能够不使液体通过地使气体成分移动，所述槽的内表面的至少一部分被施以疏水性处理，其截面面积的大小被设定。
2. 根据权利要求1所述的气体交换芯片，其特征在于，所述两个流路被相互平行地配置在与所述基体表面平行的平面内，所述槽形成于所述基体自身上。
3. 根据权利要求1所述的气体交换芯片，其特征在于，所述两个流路配置为隔着膜相对，所述槽由贯通该膜在相互不交叉方向上形成的孔构成。
4. 一种气体交换芯片，其特征在于，具备：
基体；
形成于所述基体内，具有入口和出口的流路；
连结所述流路和基体外部的多个槽，
为了能够不使液体通过地使气体成分移动，所述槽的内表面的至少一部分被施以疏水性处理，其截面面积的大小被设定。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的气体交换芯片，其特征在于，所述流路的深度和宽度均在 $1000\ \mu\text{m}$ 以下。
6. 根据权利要求2或4所述的气体交换芯片，其特征在于，所述槽的深度和宽度均在 $10\ \mu\text{m}$ 以下。
7. 根据权利要求3所述的气体交换芯片，其特征在于，所述槽的直径在 $1\ \mu\text{m}$ 以下。
8. 一种气体抽出方法，其特征在于，向权利要求1~3中任一项所述的气体交换芯片的双方的流路中流入液体，使气体成分在两流路的液体之间移动。
9. 根据权利要求8所述的气体抽出方法，其特征在于，一方的流路

液体为含有二氧化碳的样品水，另一方的流路液体为纯水，使样品水中的二氧化碳移动到纯水中。

10. 一种气体抽出方法，其特征在于，向权利要求 1~3 中任一项所述的气体交换芯片的一方的流路中流入液体，向另一方的流路中通入气体，使所述气体移动、溶解到所述液体中。

11. 一种气体抽出方法，其特征在于，向权利要求 1~3 中任一项所述的气体交换芯片的一方的流路中流入液体，对另一方的流路进行减压，使所述液体中的气体成分移动到所述另一方的流路中。

12. 一种气体抽出方法，其特征在于，向权利要求 4 所述的气体交换芯片的流路中流入液体，使基体外部的的气体溶解到所述液体中。

13. 一种气体抽出方法，其特征在于，向权利要求 4 所述的气体交换芯片的流路中流入液体，对基体外部进行减压，将所述液体中的气体成分抽取到基体外部。

14. 一种全有机碳测定装置，其具备：

将样品水中的有机碳转换为二氧化碳的有机物氧化分解部；

将所述有机物氧化分解部产生的二氧化碳抽出到纯水中的二氧化碳抽出部；

为了测定在所述二氧化碳抽出部抽出的二氧化碳量而对所述纯水的导电率进行测定的检测部，其特征在于，

作为所述二氧化碳抽出部，使用权利要求 1~3 中任一项所述的气体交换芯片，向其一方的流路中流入来自所述有机物氧化分解部的样品水，向另一方的流路中流入纯水，将经该气体交换芯片的纯水导引到所述检测部。

气体交换芯片、使用其的气体抽出方法及总有机碳测定装置

技术领域

本发明涉及一种用于将氧或二氧化碳气体等气体成分从液体中去除，或者使其移动到气体或其他液体中的气体交换装置，和使用这种气体交换装置的气体抽出方法及总有机碳测定装置。

背景技术

作为用于去除液体中的气体成分，或者相反使气体成分移动并溶解到液体中的气体交换装置，一般使用的是采用中空丝膜的装置。将多根中空丝膜集束并在其两端加盖后作为组件使用。在这种组件中，将液体通入中空丝膜内，通过对外部进行抽吸去除包含在液体中的气体，或者通过对外部的气体进行加压使气体融入到中空丝膜内的液体中（参考专利文献1）。

作为测量样品水中的总有机碳的总有机碳测定装置，一般具备将有机碳转换为二氧化碳的有机物氧化分解部、将在有机物氧化分解部产生的二氧化碳抽出到纯水中的二氧化碳抽出部、以及为了对在二氧化碳抽出部抽出的二氧化碳进行测定而对二氧化碳抽出部的纯水的导电率进行测定的检测部。

在这样的总有机碳测定装置中，为了使二氧化碳从在有机物氧化分解部被施加氧化处理的样品水移动到纯水中，通过将二氧化碳抽出部配置为用气体透过膜或多孔质膜隔离样品水和纯水，从而使样品水中的二氧化碳经该气体透过膜或多孔质膜移动到纯水中。

专利文献1：特许第3370407号公报

在现有的采用中空丝膜的气体交换装置中，由于将中空丝膜集束后使用，为了使气体从该集束的外部溶解到流经该集束的中央部的中空丝膜的液体中，或者将气体从流经中央部的中空丝膜的液体中抽出到该集束的外部，会因移动距离长而导致移动时间变长，气体交换速度变慢。

发明内容

因此,本发明的第1个目的在于加快气体交换装置中的气体移动速度。

在二氧化碳抽出部采用气体透过膜的总有机碳测定装置中,由于二氧化碳在气体透过膜中的透过速度慢,导致在二氧化碳抽出部使二氧化碳移动的时间变长。

在二氧化碳抽出部采用多孔质膜的总有机碳测定装置中,虽然多孔质膜中的二氧化碳透过速度快,但由于存在于多孔质膜中的孔通向所有的方向,导致二氧化碳向膜整体扩散。其结果,在二氧化碳开始移动后,立刻产生移动的二氧化碳浓度变稀的现象,因此需要一定的时间,用来通入含有二氧化碳的样品水,使膜中的二氧化碳浓度保持一定。

因此,本发明的第2个目的在于提供一种加快在二氧化碳抽出部的二氧化碳的移动速度的总有机碳测定装置。

本发明的特征在于,经槽使气体成分移动,为了使液体不能通过而气体成分能够移动,该槽的内表面的至少一部分施以疏水性处理,其截面面积的大小被设定。

本发明的第一种气体交换芯片是在两个流路间进行气体交换或抽出的双流路型气体交换芯片,具备:基体;形成于该基体内,分别具有入口和出口的两个流路;连通这两个流路的多个槽,为了不使液体通过而使气体成分能够移动,该槽的内表面的至少一部分被施以疏水性处理,且其截面面积的大小被设定。

所述双流路型气体交换芯片的第一种形态是两个流路被平行设置在与基体表面平行的平面内,槽形成在基体自身上。

另外一种形态是两个流路经由膜对向配置,槽由贯通该膜、形成在相互不交叉方向上的孔构成。

本发明的第二种气体交换芯片是在1个流路和外部之间进行气体交换或抽出的单流路型气体交换芯片,具备:基体;形成于该基体内、具有入口和出口的流路;连接该流路和基体外部的多个槽,为了不使液体通过而使气体成分能够移动,该槽的内表面的至少一部分被施以疏水性处理,其截面面积的大小被设定。

当槽形成在基体上时,其深度和宽度均优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,当槽形成

在膜上时，其直径优选为 $1\ \mu\text{m}$ 以下。

为了进行气体交换和抽出，以往采用的是透过膜，但在本发明中，通过使用表面的至少一部分具有疏水性的微细槽，使液体不能透过，而液体中的气体成分或将其溶解到液体中的气体成分移动通过槽中存在的气体。

流路的深度和宽度均优选为 $1000\ \mu\text{m}$ 以下。

本发明的气体抽出方法通过本发明的气体交换芯片进行。

采用双流路型气体交换芯片的气体抽出方法的第一种方式，是将液体流入双流路型气体交换芯片的两个流路中，使气体成分在两个流路之间移动的气体抽出方法。具体适用例为一方的流路液体采用含有二氧化碳的样品水，另一方的流路液体采用纯水，使样品水中的二氧化碳移动到纯水中的气体抽出方法。

采用双流路型气体交换芯片的气体抽出方法的第二种方式，是将液体流入双流路型气体交换芯片的一方的流路中，将气体通入另一方的流路中，使该气体移动、溶解到流路液体中的气体抽出方法。

采用双流路型气体交换芯片的气体抽出方法的第三种方式，是将液体流入双流路型气体交换芯片的一方的流路中，对另一方的流路进行减压，使一方的流路液体中的气体成分移动到另一方的流路中的气体抽出方法。

采用单流路型气体交换芯片的气体抽出方法的第一种方式，是将液体通入流路，使基体外部的的气体溶解到流路液体中的气体抽出方法。

采用单流路型气体交换芯片的气体抽出方法的第二种方式，是将液体通入流路，对基体外部进行减压，将流路液体中的气体成分抽出到基体外部的的气体抽出方法。

本发明的总有机碳测定装置，具备：将样品水中的有机碳转换为二氧化碳的有机物氧化分解部、将在有机物氧化分解部产生的二氧化碳抽出到纯水中的二氧化碳抽出部、以及为了对在二氧化碳抽出部抽出的二氧化碳进行测定而对在二氧化碳抽出部抽出了二氧化碳的纯水的导电率进行测定的检测部，作为二氧化碳抽出部，使用本发明的双流路型气体交换芯片，将来自有机物氧化分解部的样品水通入一方的流路中，将纯水通入另一方的流路中，将经该气体交换芯片的纯水导引到检测部。

采用本发明的气体交换芯片的话，可以短时间地、且以少的试剂量进行样品的气体交换，从而实现装置的小型化并降低试剂消耗量。

如果通过微细加工技术，将液体流经的流路宽度和深度加工到 1000 μm 以下的非常微小的尺寸，可以缩短槽和液体流经的流路之间的距离，并缩短包含在液体中的气体从流路移动到槽的距离，或者气体从槽移动到流路中的液体的距离。由于移动时间和移动距离的平方成比例，可以短时间地使被交换或抽出的气体产生移动。

在本发明的总有机碳测定装置中，因为在二氧化碳抽出部使用本发明的气体交换芯片，通过表面具有疏水性的微细槽中的气体移动的二氧化碳的移动速度非常快，较使用透过膜的情况能够使二氧化碳更快地移动。

当二氧化碳抽出部采用多孔质膜时，二氧化碳扩散到多孔质膜中，但作为二氧化碳抽出部的气体交换芯片，采用表面具有疏水性，被形成为微细孔与其他孔不交叉的膜时，可以不使二氧化碳在膜中扩散而进行移动。因此，根本不花费通入含有二氧化碳的样品水而将膜中的二氧化碳浓度调为一定值所需的时间。

另外，在二氧化碳抽出部的气体交换芯片中，由于通过微细加工技术将样品水流经的流路宽度和深度加工到非常小，可以缩短槽和样品水流经的流路之间的距离，并缩短包含在样品水中的二氧化碳从流路移动到槽的距离，从而能够短时间地进行从样品水中抽出的二氧化碳的移动。

附图说明

图 1A 是表示流路型气体交换芯片的第 1 实施例的流路和槽的配置平面图。

图 1B 是表示同一实施例的 A-A 线位置的截面图。

图 2A 是表示双流路型气体交换芯片的第 2 实施例的流路和槽的配置平面图。

图 2B 是表示同一实施例的 A-A 线位置的截面图。

图 3A 是表示双流路型气体交换芯片的第 3 实施例的流路和槽的配置平面图。

图 3B 是表示同一实施例的 A-A 线位置的截面图。

图 4A 是表示单流路型气体交换芯片的一实施例的流路和槽的配置平面图。

图 4B 是表示同一实施例的 A-A 线位置的截面图。

图 5 是表示总有机碳测定装置的一实施例的概略构成图。

图 6 是表示一实施例的气体交换芯片中含有二氧化碳的样品水流经的流路深度和二氧化碳的移动率的曲线图。

符号说明

- 1, 2, 31, 32, 40, 41 玻璃基板
- 3, 4, 19, 20, 33, 34, 42 流路
- 9, 21, 45 槽
- 5, 6, 7, 8, 22, 23, 24, 25, 35, 36, 37, 38, 43, 44 孔
- 39 膜
- 50 IC 去除部
- 53 有机物氧化分解部
- 55 二氧化碳抽出部
- 56 检测部

具体实施方式

图 1A~图 1B 为双流路型气体交换芯片的第一实施例，图 1A 是表示流路和槽的配置的平面图；图 1B 是表示图 1A 的 A-A 线位置的截面图。

1、2 为玻璃基板，例如是石英基板。在一方的玻璃基板 1 的一面上，形成有具有 $1000\ \mu\text{m}$ 以下，优选为数百 μm 以下的宽度和深度的流路 3、4。在另一方的玻璃基板 2 上，在其一面上连接流路 3、4 之间的位置上形成有具有疏水性表面的多个槽 9，在与流路 3、4 的两端对应的位置上，形成有贯通玻璃基板 2，用于导入和排出液体或气体的孔 5、6、7、8。

玻璃基板 1、2 被定位为使形成有流路 3、4 的面和形成有槽 9 的面相对朝向内侧，孔 5、6、7、8 被配置在流路 3、4 的两端，槽 9 连通流路 3、4，玻璃基板 1、2 以此状态被接合后形成一体化的基体。

槽 9 的长度和宽度在数百 μm 以下，优选为宽度和高度在 $10\ \mu\text{m}$ 以下。当液体流入流路 3、4 的一方或双方中时，液体不会浸入到槽 9 中，气体

通过槽移动。

这样的流路 3、4 及槽 9，例如可以通过光蚀刻法和蚀刻法的微细加工技术形成；孔 5、6、7、8 例如可以通过喷砂法形成。槽 9 内面的疏水性处理，例如可以在通入 CHF_3 气体或 CF_4 气体等氟化合物气体的同时施加 RIE（反应性离子蚀刻）处理，或者通过准分子激光器等的光照射使氟化合物气体分解对槽的内面进行氟化处理。

玻璃基板 1、2 可以通过氢氟酸接合法进行接合。在氢氟酸接合法中，例如可以使 1% 的氢氟酸水溶液设于玻璃基板 1、2 的界面，根据需要施加 1MPa 左右的载重，同时在室温下放置 24 小时左右。

图 2A~图 2B 为双流路型气体交换芯片的第 2 实施例，图 2A 是表示流路和槽的配置的平面图；图 2B 是表示图 2A 的 A-A 线位置的截面图。

基板 17、18 为硅基板。在硅基板 17 的一面上形成有流路 19、20，和连通流路 19、20 的具有疏水性表面的多个槽 21。在另一个硅基板 18 上，在与流路 19、20 的两端对应的位置上形成有用于导入或排出液体和气体的贯通孔 22、23、24、25。

硅基板 17、18 被定位为使硅基板 17 的形成有流路 19、20 和槽 21 的面朝向内侧，与硅基板 18 相对，孔 22、23、24、25 被配置在流路 19、20 的两端，硅基板 17、18 以此状态被接合后形成一体化的基体。

流路 19、20 和槽 21 的尺寸与第 1 实施例所示的尺寸相同，可以采用与第 1 实施例相同的方式形成流路 19、20 和槽 21 以及孔 22、23、24、25，并用同样的方式对槽 21 的内表面进行疏水性处理。硅基板 17、18 的接合可以利用硅基板表面的氧化膜，通过氢氟酸进行接合。

图 3A~图 3B 为双流路型气体交换芯片的第 3 实施例，图 3A 是表示流路和槽的配置的平面图；图 3B 是表示图 3A 的 A-A 线位置的截面图。

基板 31、32 为玻璃基板，例如是石英基板。在一方的玻璃基板 31 的一面上形成有流路 33，在流路 33 的两端的位置上形成有用于导入或排出液体或气体的贯通孔 35、37。在另一方的玻璃基板 32 的一面上形成有流路 34，在流路 34 的两端的位置上形成有用于导入或排出液体或气体的贯通孔 36、38。

39 表示树脂膜，在其膜厚方向上形成有贯通的、不与其他孔相互交叉

的微细孔。该膜 39 例如可以通过从垂直方向向聚碳酸酯薄膜面照射中子，形成直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下的多个孔，并对这些孔的至少一部分施加疏水性处理后形成。疏水性处理可以采用与第 1 实施例相同的方法，例如可以在通入 CHF_3 气体或 CF_4 气体等氟化合物气体的同时施加 RIE（反应性离子蚀刻）处理，或者通过准分子激光器等的光照射使氟化合物气体分解而对孔的内面进行氟化处理。这种情况下，虽然不易对孔的内部进行氟化处理，但在本发明中，只要孔的入口部分具有疏水性，就可以阻止液体的浸入。本发明中所说的只要槽的内表面的“至少一部分”具有疏水性即可，即包含这种形态。

玻璃基板 31、32 被定位为其间夹有膜 39，使形成有流路 33、34 的面朝向内侧相互面对，流路 33、34 隔着膜 39 相对，玻璃基板 33、34 在此状态下被接合，形成一体化的基体。中间夹有膜 39 的玻璃基板 31、32 的接合可以通过粘接剂进行。

流路 33、34 的尺寸与第 1 实施例所示相同，流路 33、34 以及孔 35、36、37、38 的形成可以采用与第 1 实施例相同的方式。

使用这些双流路型气体交换芯片的气体抽出方法的一例，是将液体通入双方的流路中，使一方流路的液体中的气体移动到另一方流路的液体中。

向双方的流路流入液体时，液体不会浸入到槽 9、21 或膜 39 的孔中，在槽 9、21 或膜 39 中残留气体，包含在流经流路的液体中的气体，通过该气体得到交换。

其一具体例是用含有二氧化碳的样品水作为一方流路的液体，用纯水作为另一方流路的液体，使样品水中的二氧化碳移动到纯水中。

使用这些双流路型气体交换芯片的气体抽出方法的其他例，是将液体通入一方的流路，将气体通入另一方的流路，使该气体经槽 9、21 或膜 39 的孔溶解到一方的流路液体中。

使用这些双流路型气体交换芯片的气体抽出方法的另外其他例，是将液体通入一方的流路，对另一方的流路进行减压，使一方流路的液体中的气体成分经槽 9、21 或膜 39 的孔移动到另一方的流路中。

图 4A~图 4B 表示单流路型气体交换芯片的一实施例，图 4A 是表示

流路和槽的配置的平面图；图 3B 是表示图 3A 的 A-A 线位置的截面图。

40、41 为玻璃基板，例如是石英基板。在一方的玻璃基板 40 的一面上，形成有具有 $1000\ \mu\text{m}$ 以下、优选为数百 μm 以下宽度和深度的流路 42。在另一方的玻璃基板 41 的一面上形成有多个槽 15，该槽 15 在从流路 42 通向外部的位置上具有疏水性的表面，在与流路 42 的两端对应的位置上贯通玻璃基板 41，形成有用于导入和排出液体的孔 43、44。

玻璃基板 40、41 被定位为使形成有流路 42 的面和形成有槽 45 的面朝向内侧相互面对，孔 43、44 被配置在流路 42 的两端，槽 45 被与流路 45 间接合，在此状态下，玻璃基板 40、41 被接合后形成一体化的基体。

流路 42 的尺寸与第 1 实施例中所示的相同，流路 42、槽 45 及孔 43、44 的形成，还有槽 45 的疏水性处理及两基板 40、41 之间的接合，都可以采用与第 1 实施例同样的方法。

本实施例的气体交换芯片也可以形成在硅基板上。

作为使用该单流路型气体交换芯片的气体抽出方法的一例，是将液体流入流路，使基体外部的的气体溶解到该流路的液体中。具体例是使外部的二氧化碳抽出到纯水中。这种情况下，将纯水通入流路 42 时纯水不会浸入槽 45，基体外部的二氧化碳通过槽 45 溶解到流路 42 中的纯水中。

作为使用该单流路型气体交换芯片的气体抽出方法的其他例，是将液体通入流路，对基体外部进行减压，将流路液体中的气体成分抽出到基体外部的的方法。

图 5 所示为采用图 1A~图 1B、图 2A~图 2B、图 3A~图 3B 的实施例所示的双流路型气体交换芯片的总有机碳测定装置的一实施例。

该总有机碳测定装置具备：将样品水中的有机碳转换为二氧化碳的有机物氧化分解部 53；将在有机物氧化分解部 53 产生的二氧化碳抽出到纯水中的二氧化碳抽出部 55；以及为了对在二氧化碳抽出部 55 抽出的二氧化碳进行测定而对来自二氧化碳抽出部 55 的纯水的导电率进行测定的检测部 56。作为该二氧化碳抽出部 55，使用图 1A~图 1B、图 2A~图 2B、图 3A~图 3B 的实施例所示的双流路型气体交换芯片。将来自有机物氧化分解部 53 的样品水流入该双流路型气体交换芯片的一方的流路中，将纯水通入另一方的流路中，经该气体交换芯片将纯水导引到检测部 56。

在该总有机碳测定装置中，为了去除最初溶解在样品水中的二氧化碳，在 IC（无机碳）去除部 50 中，经添加有酸的疏水性多孔质膜 51，用真空泵 52 对含有有机物的样品水进行减压而去除二氧化碳。由于二氧化碳在水中产生离解，所以难以从水中取出，但添加酸后能够防止离解，从而可以将二氧化碳从水中取出。

其次，样品水被送到有机物氧化分解部 53，除去了二氧化碳的样品水中的有机物被紫外线灯 54 照射的紫外线能量和添加的氧化剂或催化剂（例如氧化钛）氧化，变为二氧化碳。溶存有经有机物的氧化分解产生的二氧化碳的样品水，被送到二氧化碳抽出部 55 的气体交换芯片，包含在样品水中的二氧化碳向纯水移动。纯水被送到检测部 56，通过测量纯水的导电率，可以对二氧化碳的浓度进行定量。

图 6 是表示在图 1A~图 1B 所示的实施例的气体交换芯片中，对含有二氧化碳的样品水流经的流路的深度和二氧化碳的移动率进行测量的结果。横轴表示液体在流路中的滞留时间，由流量或流路的长度决定。流路的深度越浅，表示在越短时间内二氧化碳会产生移动。

本发明的气体交换芯片可以用作对液体间的气体成分进行交换，或者从液体中除去气体成分，或者使气体成分移动到气体或其他液体中的气体交换装置，另外，采用该气体交换芯片的全有机碳测定装置，可以用作对制药用水、半导体制造过程用水、冷却水、锅炉水、自来水等，特别是被称作纯水或超纯水的杂质少的水的有机性污染进行评估的分析仪。

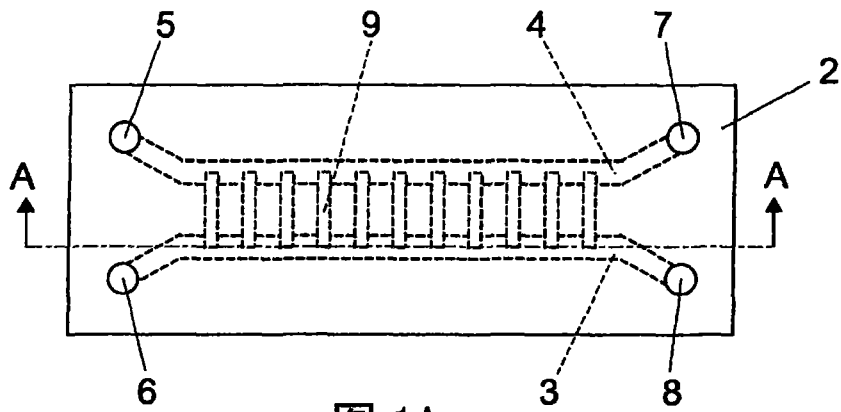


图 1A

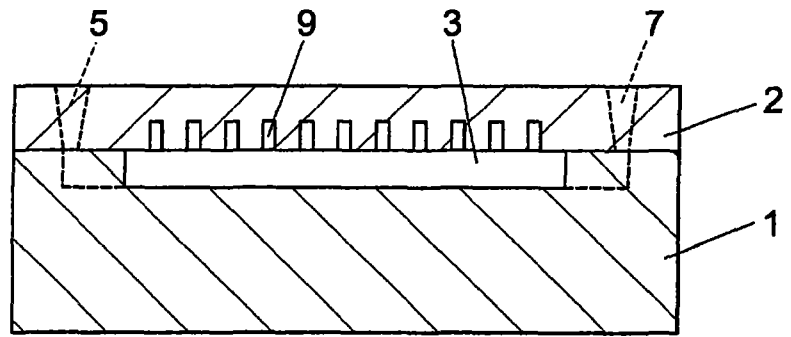


图 1B

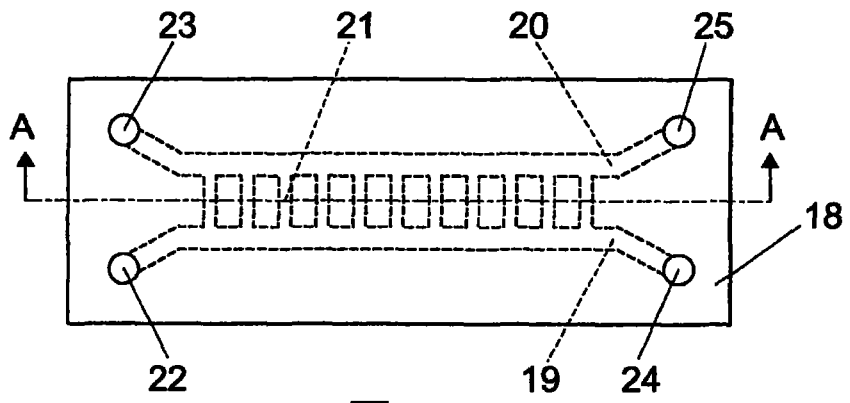


图 2A

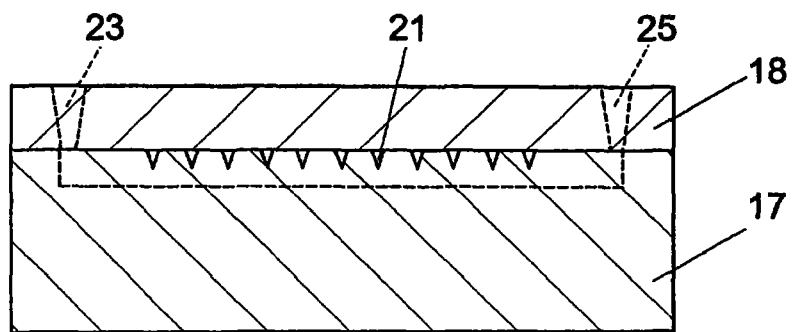


图 2B

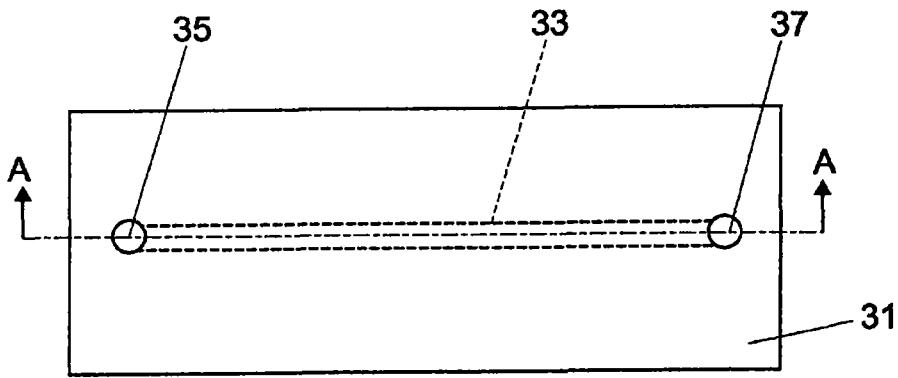


图 3A

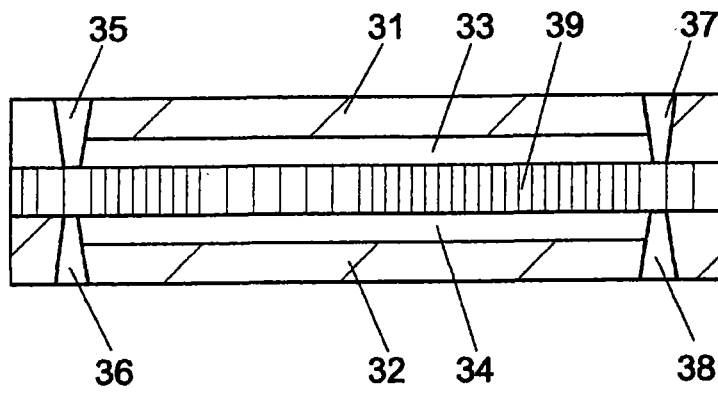


图 3B

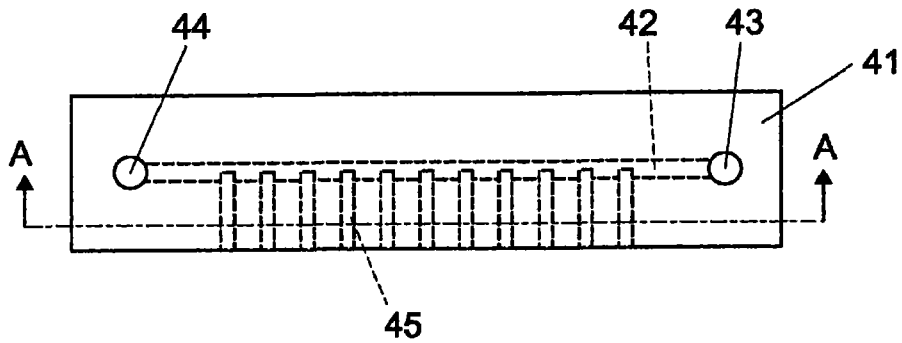


图 4A

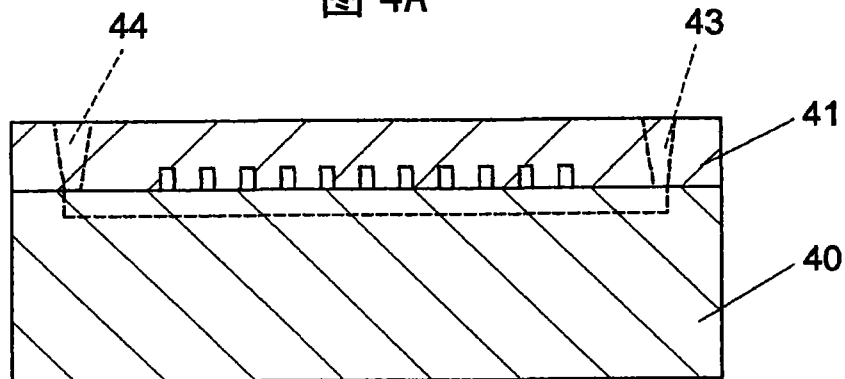


图 4B

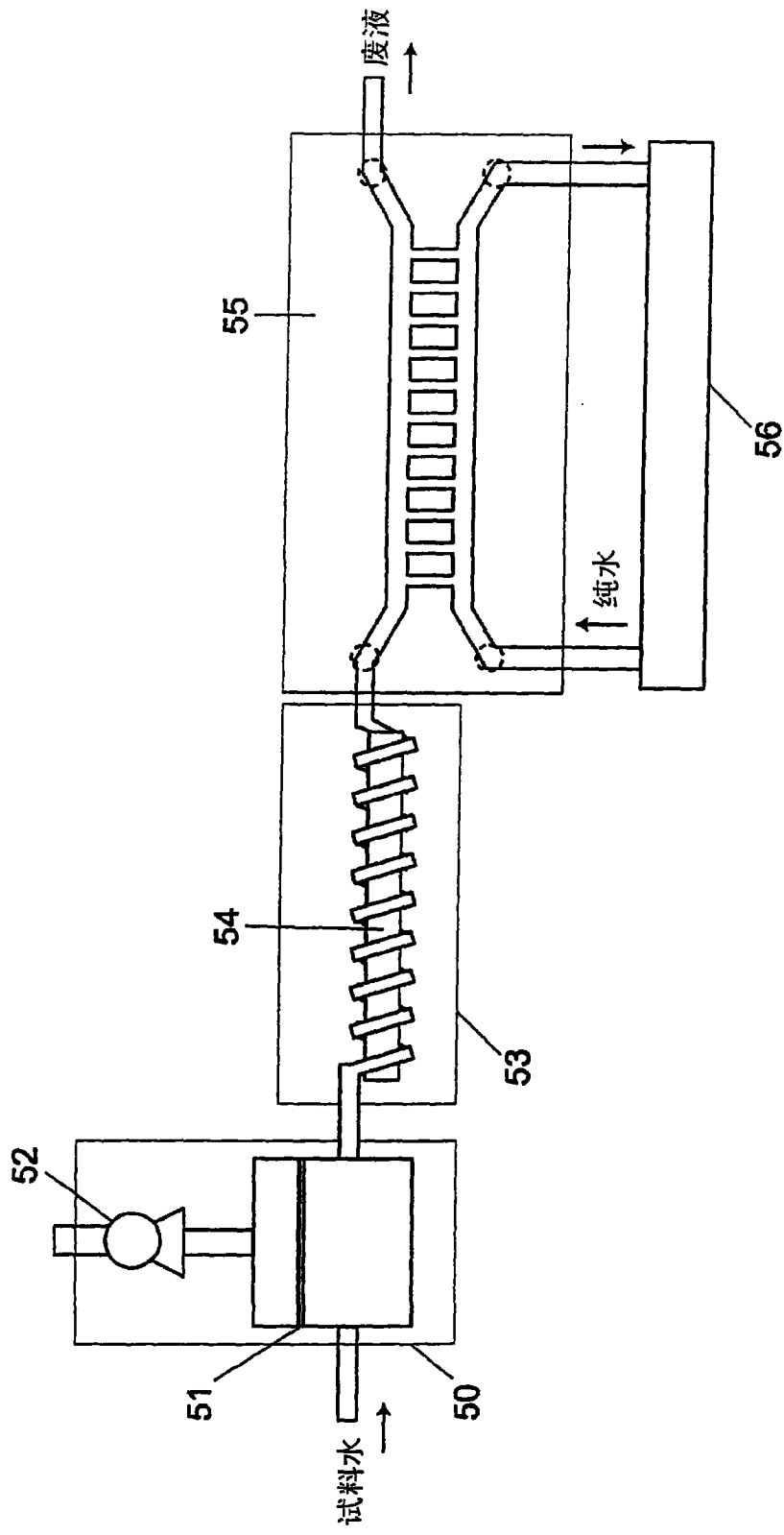


图 5

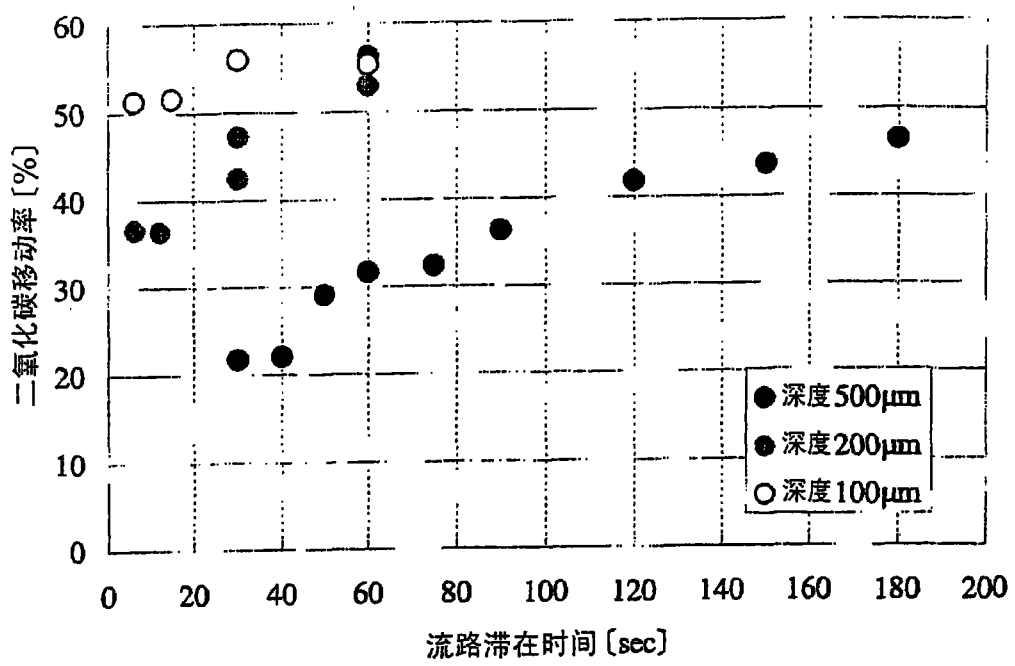


图 6