



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112654862 B

(45) 授权公告日 2024.03.22

(21) 申请号 201980046965.5

(22) 申请日 2019.09.02

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112654862 A

(43) 申请公布日 2021.04.13

(30) 优先权数据  
2018-171277 2018.09.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.01.13

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2019/034355 2019.09.02

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/054473 JA 2020.03.19

(73) 专利权人 株式会社日立高新技术  
地址 日本东京都

(72) 发明人 岸冈淳史 小野哲义

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 吴克鹏

(51) Int.Cl.  
G01N 27/26 (2006.01)  
G01N 27/333 (2006.01)  
G01N 27/416 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 101855544 A, 2010.10.06  
CN 106168599 A, 2016.11.30  
JP S5868656 A, 1983.04.23  
US 4189367 A, 1980.02.19  
US 2016054257 A1, 2016.02.25  
JP 2016188872 A, 2016.11.04  
US 2012261260 A1, 2012.10.18  
JP S57199949 A, 1982.12.08

审查员 周洁

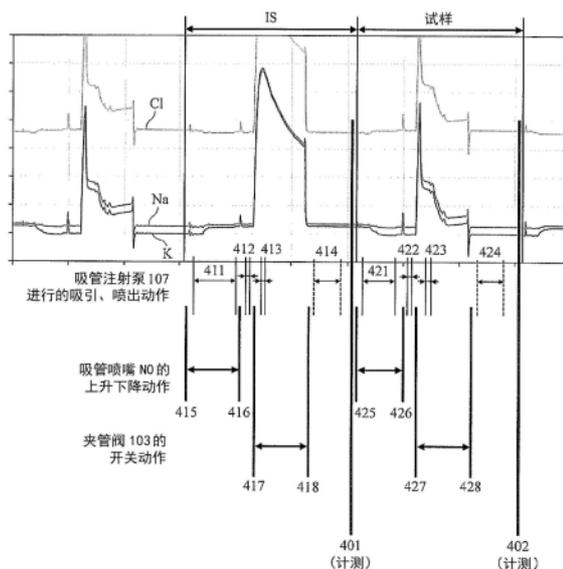
权利要求书1页 说明书12页 附图7页

## (54) 发明名称

电解质浓度测量装置

## (57) 摘要

一种电解质浓度测量装置,其具备:被供给液体的离子选择性电极;作为电位的基准的参比电极;取得离子选择性电极的电位的电位测量部;根据由电位测量部取得的电位,计算液体中所包含的离子的浓度的浓度算出部;持续监测离子选择性电极的电位而生成电位响应曲线的电位监测部;取得关于各种动作的时机的时机信号的时机信号取得部;基于电位响应曲线和时机信号的关联性,检测装置的异常预兆的电位响应曲线分析部。



1. 一种电解质浓度测量装置,是测量液体中的离子的浓度的电解质浓度测量装置,其具备:

测量部,其包括:具有流路以使得能被供给所述液体的离子选择性电极、作为与所述离子选择性电极之间的电位差的基准的参比电极和关系到液体的流路内的液体移动的机构部;

取得所述离子选择性电极与所述参比电极之间的电位差电位测量部;

根据由所述电位测量部取得的电位差来计算所述液体中包含的离子的浓度的浓度算出部;

用于控制所述测量部的装置控制部;

监测所述离子选择性电极与所述参比电极之间的电位差并生成电位响应曲线的电位监测部;

取得从所述装置控制部输出的与所述机构部的各种动作的时机有关的时机信号的时机信号取得部;和

将所述电位响应曲线与所述时机信号建立关联,并基于所述电位响应曲线和所述时机信号的关联性来检测所述电解质浓度测量装置的异常预兆的电位响应曲线分析部,

所述电位响应曲线分析部,对得到所述时机信号的时机下的所述电位响应曲线的特征量进行计算,根据该特征量以及与所述电解质浓度测量装置的正常状态对应的标准的电位响应曲线的特征量来检测所述电解质浓度测量装置的所述异常预兆。

2. 根据权利要求1所述的电解质浓度测量装置,其中,

所述电位响应曲线分析部,根据机构部的动作时和紧随该动作之后的所述电位响应曲线的波形,判断电极的物理性的变化和所述机构部的劣化的预兆。

3. 根据权利要求1所述的电解质浓度测量装置,其中,

所述电位响应曲线分析部,根据关系到所述液体的流路内的所述液体的移动的机构部的动作停止时的电位响应曲线的波形,判断所述离子选择性电极的离子感应膜的表面的污染。

4. 根据权利要求1所述的电解质浓度测量装置,其中,

还具备对所述电解质浓度测量装置内的举动进行检测的传感器,

所述电位响应曲线分析部,基于所述电位响应曲线、所述时机信号、和所述传感器的检测信号的关联性,检测所述异常预兆。

5. 根据权利要求1所述的电解质浓度测量装置,其中,

所述电位响应曲线分析部,具有关于所述电位响应曲线的特征量的程序库数据,将所述程序库数据的特征量与电位响应曲线的特征量比较而检测所述电解质浓度测量装置的异常预兆。

## 电解质浓度测量装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及测量液体中的电解质浓度的电解质浓度测量装置。

### 背景技术

[0002] 已知有作为以高精度且高通量对于包括血液和尿等的样本中所含的蛋白质的试料进行分析的装置的自动分析装置。电解质浓度测量装置多被搭载于这样的自动分析装置,但也有与血气等的复合测量装置和电解质浓度测量装置单体机等。电解质浓度测量装置构成为,例如,分析试料中的钠(Na)离子、钾(K)离子、氯(Cl)离子等的电解质成分。

[0003] 这样的电解质浓度测量装置大部分利用被称为离子选择电极法(ISE法)的方式。ISE法通过测量离子选择性电极(ISE电极)与生成基准电位的参比电极之间的电位差,从而测量样本中的电解质浓度。离子选择性电极具备响应离子成分而产生电位差的离子感应膜。一般来说这些电极是消耗品,例如,2~3个月或数千次测试就达成使用寿命,被新的电极替换。

[0004] 另外,在电解质浓度测量装置内,常规性地会使用数种的试剂。所使用的试剂的种类根据装置构成而不同,例如,有内标液、用于稀释样本的稀释液、供给到参比电极与样本液形成液接界的参比电极液等。

[0005] 在电解质浓度测量装置中,在装置的启动时、电极更换时、或试剂瓶更换时等情况下,使用已知浓度的标准液来实行定标,制成校准线。如此,通过定期地实施定标来进行分析精度的确保。

[0006] 另一方面,作为判断电极和装置的异常的预兆的方法,一般已知的方法是,根据装置启动时和电极、试剂更换时实施的定标的结果,判断异常的预兆。例如,在专利文献1中公开有一种技术,其为了从制造起截至使用寿命为止都对电极进行管理,而具有信息表,该信息表中记载有所测量的离子的种类、电极的制造后的有效期限、电极的现用户的使用天数、电极的测量样本数、电极的灵敏度(最新的灵敏度测量结果)、电极的精度(最新的精度测量结果)、电极的准确度(最新的准确度测量结果)、电极的电位(最新的电位测量结果),基于储存在该信息表中的各信息,以及在厂商侧或用户侧预设的算式和判断标准,来计算电极的性能寿命(更换时期)的预测。

[0007] 另外,与判断电极和装置的异常的预兆不同,作为判断测量值正常与否的技术,在专利文献2中公开有一种技术,从试料液的吸引至电位稳定化为止的电位数据,从根据吸引前后的试料液的电位差的值计算出的允许范围偏离时,判定为吸引后的试料的分析数据异常。

[0008] 在先技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2004—219352号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2012—42359号公报

[0012] 在电解质浓度测量装置中,为了达成24小时连续运转和分析通量提高,需要装置

总是稳定运转,即需要提高装置的运转率。为了实现这一点,重要的是定标频率和维护频率的恰当化。

[0013] 在现有的电解质浓度测量装置中,为了维持高测量精度,例如以数小时一次等比较高的频率进行定标。定标的频率变高,会成为装置的运转率提高的障碍,因此要求延长定标的间隔(降低频率)。这种情况下,重要的是在定标的间隙时常监测电极和装置的状态有没有大的变化。

[0014] 另外,在现有装置中,各种元件和电极更换的时机,基于所设定的期间和分析样本数量来判定。此外,校准线的倾斜(斜率)、电动势、测量再现性的变化等,在更换的时机的判断中也被认为是判断材料。如此,在定标时发现装置异常时,需要使装置停止,确定异常原因,准备更换元件,实施更换工作,再度实施定标等的操作。这期间,操作员也被长时间拘束,成为装置的停机时间,实质的通量降低。

[0015] 如果这样异常的预兆能够被事前把握,则能够不停止装置,一边使装置运转一边制定维护计划。但是,离子选择性电极的感应膜表面的污染和膜的剥落等造成的性能劣化、和电磁阀的慢泄漏等,在离子选择性电极的测量电位中不会作为明显的异常显现。因此,难以正确地检测这些异常的预兆。

## 发明内容

[0016] 本发明其目的在于,提供一种电解质浓度测量装置,其在一边使装置运转时,也能够正确地检测装置的各种异常预兆,可以使维护频率和定标频率恰当化,能够使实质的通量提高。

[0017] 本发明的电解质浓度测量装置,是测量液体中的离子的浓度的电解质浓度测量装置,其具备:被供给所述液体的离子选择性电极;作为电位的基准的参比电极;取得所述离子选择性电极的电位的电位测量部;根据由所述电位测量部取得的电位计算所述液体中包含的离子的浓度的浓度计算部;监测所述离子选择性电极的电位而生成电位响应曲线的电位监测部;取得关于各种动作的时机的时机信号的时机信号取得部;基于所述电位响应曲线和所述时机信号的关联性检测装置的异常预兆的电位响应曲线分析部。

[0018] 根据本发明,能够提供一种电解质浓度测量装置,在一边使装置运转时,也能够正确地检测装置的各种异常预兆,可以使维护频率和定标频率恰当化,并且能够使实质的通量提高。

## 附图说明

[0019] 图1是表示关于第一实施方式的流式的电解质浓度测量装置10的一例的概略图。

[0020] 图2是说明第一实施方式的电解质浓度测量装置的测量步骤的流程图。

[0021] 图3是由电位监测部181取得的电位响应曲线的图的一例。

[0022] 图4是使第一实施方式的电位监测部181所取得的测量区间A的电位响应曲线的部分的放大图,和时机信号取得部182所取得的时机信号重叠显示的概念图。

[0023] 图5是针对关于钠离子电极101C的电位的电位监测和异常预兆的判定的方法具体进行说明的概念图。

[0024] 图6是针对关于氯离子电极101A的电位的电位监测和异常预兆的判定的方法具体

进行说明的概念图。

[0025] 图7是表示关于第二实施方式的流式的电解质浓度测量装置10的一例的概略图。

[0026] 图8是使第二实施方式的电位监测部181所取得的测量区间A的电位响应曲线的部分的放大图,和时机信号取得部182所取得的时机信号重叠显示的概念图。

### 具体实施方式

[0027] 以下,参照附图而对于本实施方式进行说明。在附图中,也有功能上相同的要素由相同编号表示的情况。还有,附图表示遵照本公开的原理的实施方式和实装例,但这些是用于理解本公开的,绝不是用于限定性地解释本公开的。本说明书的记述不过是代表性的例示,在任何意义下都不限定本公开的专利要求的范围或适用例。

[0028] 本实施方式中,对于从业者实施本公开十分详细地进行了说明,但需要理解的是,也可以是其他的安装、方式,不脱离本公开的技术思想的范围和精神,可以进行构成、构造的变更和多样的要素的置换。因此,不限于于此而解释以后的记述。

[0029] [第一实施方式]

[0030] 参照图1~图6说明第一实施方式的电解质浓度测量装置10。图1是表示关于第一实施方式的流式的电解质浓度测量装置10的一例的概略图。该电解质浓度测量装置10,大致由测量部100、和运算控制部200构成。该电解质浓度测量装置10构成为,可以交替实行样本的测量和内标液的测量而测量电极间的电位差,使用电位差和校准线测量样本中的特定离子的浓度。而且,该电解质浓度测量装置10其构成如后述,可以基于指示规定的动作的时机信号、和表示电位变化的电位响应曲线,检测包括电极等的物理性的劣化、和电磁阀的慢泄漏等的装置的异常。

[0031] 测量部100具备:离子选择性电极101、参比电极102、夹管阀103、稀释槽104、内标液用注射泵105、稀释液用注射泵106、吸管注射泵107、内标液瓶108、稀释液瓶109、参比电极液瓶110、废液桶111和真空泵112。

[0032] 离子选择性电极101,作为一例,具备氯离子电极101A、钾离子电极101B和钠离子电极101C。离子选择性电极101,如后述,从稀释槽104经由吸管喷嘴N0,被供给与稀释液混合被稀释的样本液(稀释样本液)或内标液。参比电极102,如后述被供给参比电极液。参比电极液被储存在参比电极液瓶110中,经由适宜设有电磁阀V1的流路被喷出到参比电极102。还有在以下的说明中,也有统称氯离子电极101A、钾离子电极101B、和钠离子电极101C,以“离子选择性电极101A~101C”的方式称呼的情况。

[0033] 夹管阀103对于连接离子选择性电极101和参比电极102的流路的开放/遮断进行切换。

[0034] 稀释槽104,充满被稀释液稀释的样本液或内标液。内标液用注射泵105,是用于朝向稀释槽104喷出内标液的泵。内标液储存在内标液瓶108中,通过内标液用注射泵105被喷出到稀释槽104中。还有,在连接内标液瓶108和内标液用注射泵105的流路上设有电磁阀V2,在内标液用喷嘴N1上设有电磁阀V3。在内标液的喷出时,电磁阀V2和V3被开启。还有,也可以在内标液用喷嘴N1上设有用于加热内标液的预热器(未图示)。

[0035] 稀释液用注射泵106,是用于朝向稀释槽104喷出稀释液的泵。稀释液储存在稀释液瓶109中,通过稀释液用注射泵106被喷出到稀释槽104中。还有,在连接稀释液瓶109和稀

释液用注射泵106的流路上设有电磁阀V4,在吸管喷嘴N2上设有电磁阀V5。还有,也可以在吸管喷嘴N2上设有用于加热稀释液的预热器(未图示)。还有,内标液用喷嘴N1和吸管喷嘴N2,也可根据需要以相对于稀释槽104可以插拔的方式构成。

[0036] 吸管注射泵107,是在从稀释槽104将样本液等吸引到离子选择性电极101侧时工作的泵。在由吸管注射泵107对于样本液等进行吸引动作时,夹管阀103也被开启。吸管注射泵107所吸引的样本液,作为废液引向废液桶111被废弃。

[0037] 另外,吸管注射泵107,在朝向参比电极102吸引参比电极液时,以及从参比电极102吸引参比电极液并废弃时也工作。这时,参比电极102与吸管注射泵107之间的流路的电磁阀V8,以及吸管注射泵107与废液桶111之间的电磁阀V7被开启,另一方面,夹管阀103被关闭。真空泵112在从废液桶111进一步向外部排出废液时工作。

[0038] 如此,若离子选择性电极101被注入样本液等,参比电极102被注入参比电极液,则离子选择性电极101与参比电极102之间的电位差产生。此电位差根据被导入离子选择性电极101的流路中的液体的分析对象离子浓度而变化。因此,通过计测该电位差,能够计算分析对象的离子(例如,Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>)的溶液中的浓度。

[0039] 另一方面,运算控制部200具备:电位测量部171;浓度计算部172;输出部174;装置控制部175;输入部176;电位监测部181;时机信号取得部182;电位响应曲线分析部183;以及数据保存部184。

[0040] 电位测量部171具有测量离子选择性电极101A~101C与参比电极102之间的电位差(电动势)的功能。更具体地说,电位测量部171具有的功能是,测量将液体导入离子选择性电极101A~101C的流路之后起经过一定时间后的稳定的电位。浓度计算部172,基于由电位测量部171运算的电位差,运算稀释样本液或内标液中的特定离子(Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>)的浓度。输出部174具备用于输出浓度计算部172的运算结果等的显示器等。装置控制部175,掌管对于测量部100的控制。输入部176,是用于朝向装置控制部175输入各种数据或命令的接口。

[0041] 电位监测部181持续地监测离子选择性电极101A~101C的电位,生成表示所监测的电位的时间上的变化的电位响应曲线。更具体地说,电位监测部181具有的功能是,监测从液体导入离子选择性电极101A~101C的流路起至排出期间的瞬态的电位的变化(电位响应曲线)。在此,所谓“瞬态的”,意思是与取得稳定的测量电位的时机不同,由于各种元件的实际的动作、配管内的液体的流动、物质或液体的扩散等而引起的产生的电位的暂时性的变化。另外,时机信号取得部182,取得装置控制部175朝向测量部100输出的各种时机信号。

[0042] 电位响应曲线分析部183,具有分析由电位监测部181生成的电位响应曲线的功能。另外,电位响应曲线分析部183,也从时机信号取得部182取得前述的时机信号,与电位响应曲线发生关联。更具体地说,电位响应曲线分析部183,根据各种机构部在动作时及紧接其后的电位响应曲线的波形,判断电极的物理性的变化和各種机构部的劣化的预兆。另外,电位响应曲线分析部183,根据关系到液体的流路内的所述液体的移动的各种机构部在动作停止时的电位响应曲线的波形,判断离子选择性电极101的离子感应膜的表面的污染。

[0043] 还有,导入到参比电极102的流路中的参比电极液,和导入到离子选择性电极101的稀释样本液(或内标液),在液接界部120接触而形成液接界。该液接界使离子选择性电极101和参比电极102电连接。这时,各离子选择性电极101与参比电极102之间的电位差(电动势),根据导入到离子选择性电极101的流路中的稀释样本液(或内标液)的分析对象离子浓

度而变化。能够由电位测量部171测量此电动势,由浓度计算部172计算离子浓度。计算方法的详情后述。

[0044] 接下来,参照图2的流程图,说明第一实施方式的电解质浓度装置中的测量的步骤。图2中,(a)中显示装置启动时的步骤,(b)中显示在装置启动后,交替地连续地测量样本和内标液时(“连续分析”)的步骤。

[0045] 首先,参照图2(a)对于装置启动时的步骤进行说明。首先,接通未图示的电源来启动装置10(步骤S201),设置试剂用的瓶108、109、110(步骤S202)。其后,将试剂用的瓶内的试剂,初始充填到装置10内(试剂装填)(步骤S203)。

[0046] 温度调节完毕后,进行内标液的连续测量(步骤S204),确认电极的电位稳定。接着,为了求得离子选择性电极101A~101C的校准线,测量两种已知浓度(高浓度(H)、低浓度(L))的标准液,计算校准线的斜率灵敏度SL(步骤S205)。接着,基于由步骤S205求得的斜率灵敏度SL、以及所测量的电动势,计算内标液的浓度 $C_{is}$ (步骤S206)。

[0047] 在上述的步骤S201~S206中的各种动作中,用于使电解质浓度测量装置10内的各种泵105~107、电磁阀、其他各种驱动部动作的时机信号从装置控制部175被输出。时机信号在时机信号取得部182被取得。另外,上述步骤S201~S206中,离子选择性电极101A~101C的电位发生变动,该变动在电位监测部181中受到监测。监测到的电位的数据,也被发送至时机信号取得部182,与时机信号发生关联而被进行数据处理。电位响应曲线分析部183,遵循该电位的数据生成电位响应曲线,并且将时机信号和电位响应曲线关联,分析各时机的电位响应曲线的特征。

[0048] 在此,对于步骤S205和S206的具体的操作进行说明。将已知低浓度(浓度 $C_L$ )的标准液(L)分配到稀释槽104后,再使用稀释液用注射泵106,将稀释液瓶109内的稀释液分配到稀释槽104中,按设定的比例D1稀释已知低浓度的标准液(L)。

[0049] 其次,使吸管注射泵107工作,将稀释槽104中的经稀释的已知低浓度的标准液(L),经由吸管喷嘴N0吸引,导入离子选择性电极101A~101C的流路。再从参比电极液瓶110内向参比电极102的流路导入参比电极液。

[0050] 在液接界面部120,参比电极液与经稀释的已知低浓度的标准液(L)接触。之后,离子选择性电极101A~101C与参比电极102之间的各电位差(已知低浓度标准液(L)的电动势 $EMF_L$ )由电位测量部171测量。

[0051] 在测量已知低浓度的标准液(L)的电动势 $EMF_L$ 期间,残留在稀释槽104的标准液(L)被真空吸嘴N3吸引而废弃在废液桶111中。其后,使用内标液用注射泵105,向稀释槽104中重新分配内标液瓶108内的内标液。而后,使用吸管注射泵107吸引稀释槽104内的内标液,以内标液充满离子选择性电极101A~101C的流路。接着,从参比电极液瓶110向参比电极102的流路导入参比电极液。

[0052] 其后,与已知低浓度的标准液的情况同样,以电位测量部171,测量充满了内标液和参比电极液的状态下的离子选择性电极101A~101C的电动势(内标液的测量电动势 $EMF_{IS}$ )。测量该内标液期间,残留在稀释槽104的内标液,被真空吸嘴N3吸引而废弃到废液桶111。之后,将已知的浓度( $C_H$ )的标准液(H)分配稀释槽104后,使用稀释液用注射泵106将稀释液瓶109内的稀释液分配到稀释槽104中,按设定的比例D1稀释已知高浓度的标准液(H)。

[0053] 从吸管喷嘴N0吸引稀释槽104中的经稀释的已知高浓度的标准液(H),导入到离子

选择性电极101A~101C的流路。再从参比电极液瓶110内向参比电极102的流路导入参比电极液。

[0054] 在液交界部120,参比电极液与经稀释的已知高浓度的标准液(H)接触。其后,离子选择性电极101A~101C与参比电极102之间的各电位差(已知高浓度的标准液(H)的电动势 $EMF_H$ )由电位测量部171测量。

[0055] 在测量已知高浓度的标准液(H)的电动势 $EMF_H$ 期间,残留在稀释槽104的标准液(H)被真空吸嘴N3吸引而废弃到废液桶111中。此后,使用内标液注射泵105向稀释槽104中重新分配内标液瓶108内的内标液。而后,用吸管注射泵107吸引稀释槽104内的内标液,由内标液充满离子选择性电极101A~101C的流路。接着,从参比电极液瓶110内向参比电极102的流路导入参比电极液。其后,与上述同样,由电位测量部171测量离子选择性电极101A~101C的电动势。残留在稀释槽104中的内标液,由真空吸嘴N3吸引而被废弃在废液桶111中。

[0056] 根据如以上这样由电位测量部171测量的电动势 $EMF_H$ 、 $EMF_L$ ,在浓度计算部172,运用下式(1),计算校准线的斜率灵敏度SL。

[0057] (算式1)

$$[0058] \quad SL = (EMF_H - EMF_L) / (\log C_H - \log C_L) \cdots \cdots \text{式(1)}$$

[0059] 通过以上的操作进行定标。还有,斜率灵敏度SL,相当于下式(2)(能斯特方程)的 $2.303 \times (RT/zF)$ 。

[0060] (算式2)

$$[0061] \quad E = E_0 + 2.303 \times (RT/zF) \times \log(f \times C) \cdots \cdots \text{式(2)}$$

[0062]  $E_0$ :由测量系统确定的固定电位

[0063]  $z$ :测量对象离子的价数

[0064]  $F$ :法拉第常数

[0065]  $R$ :气体常数

[0066]  $T$ :绝对温度

[0067]  $f$ :活度系数

[0068]  $C$ :离子浓度

[0069] 斜率灵敏度SL,能够根据绝对温度T和测量对象离子的价数 $z$ 通过计算求得,但为了进一步提高分析精度,在此第一实施方式中,通过实行上述的定标求得电极固有的斜率灵敏度SL。

[0070] 另外,内标液的浓度 $C_{is}$ ,根据内标液的测量电动势 $EMF_{IS}$ ,由以下的式(3)、(4)求得。

[0071] (算式3)

$$[0072] \quad C_{is} = CL \times 10^a \cdots \cdots \text{式(3)}$$

$$[0073] \quad a = (EMF_{IS} - EMF_L) / SL \cdots \cdots \text{式(4)}$$

[0074] 以上,说明了具体的定标的步骤,但定标的步骤不限定为上述步骤。在上述的例子中,在已知低浓度的标准液的测量之后,实行已知高浓度的标准液的测量,但这一顺序也可以倒过来。

[0075] 像如图2(a)这样在装置的启动完毕时,接着实行样本的分析。在样本的分析中,样

本的分析 and 内标液的分析交替、连续地实行。

[0076] 参照图2(b),对于样本和内标液的连续分析的动作进行说明。定标后,以血清和尿等为样本进行分析。具体来说,使用样本分配喷嘴(未图示)将样本分配到稀释槽104后,使用稀释液用注射泵106将稀释液瓶109内的稀释液分配到稀释槽104中,按设定的比例D2稀释样本,生成稀释样本液。从吸管喷嘴N0吸引稀释槽104中的稀释样本液,导入离子选择性电极101A~101C的流路。此外,从参比电极液瓶110向参比电极102的流路导入参比电极液。

[0077] 在液接界面部120,参比电极液与稀释样本液接触。其后,离子选择性电极101A~101C与参比电极102之间的各电位差(样本的电动势 $EMF_s$ )由电位测量部171测量,由此可进行稀释样本液的分析(步骤S211)。

[0078] 在测量稀释样本液的电动势期间,残留在稀释槽104的稀释样本液被真空吸嘴N3吸引而废弃到废液桶111中。此后,使用内标液用注射泵105,从内标液瓶108向稀释槽104重新分配内标液。而后,使用吸管注射泵107吸引稀释槽104内的内标液,以内标液充满离子选择性电极101A~101C的流路。接着,从参比电极液瓶110内向参比电极102的流路导入参比电极液。之后,以电位测量部171测量各电极的电动势,进行内标液的分析(步骤S212)。

[0079] 如此,若稀释样本液和内标液的分析完毕,则依据该结果,计算样本浓度。

[0080] 根据斜率灵敏度SL和内标液的浓度 $C_{is}$ ,使用下述的计算式,计算样本的浓度 $C_s$ (步骤S213)。

[0081] (算式4)

[0082]  $C_s = C_{is} \times 10^b \dots \dots$  式(5)

[0083]  $b = (EMF_{IS} - EMF_s) / SL \dots \dots$  式(6)

[0084] 还有,以上的计算式是基本的算式。在本实施方式的装置,在稀释样本液的测量的前后,也实行浓度固定的内标液的测量。而后,基于该内标液的测量值,修正稀释样本液的测量值。因此,即使由于离子选择性电极101A~101C的感应膜的表面的变化,和温度变化等引起的缓和的电位变动(电位漂移现象)发生,也能够实现准确的测量。

[0085] 在上述的步骤S211~S213的各种动作中,用于使电解质浓度测量装置10内的各种泵105~107、电磁阀V1~V8、其他各种驱动部动作的时机信号,从装置控制部175被输出。时机信号,在时机信号取得部182被取得。另外,在上述步骤S201~S206中,离子选择性电极101A~101C的电位发生变动,该变动在电位监测部181中被持续地监测。监测到的电位的数据即电位响应曲线的数据,也被发送至时机信号取得部182,与时机信号关联而进行数据处理。电位响应曲线分析部183,将此电位响应曲线与时机信号关联,取得各时机的电位响应曲线的特征量并加以分析。

[0086] 图3表示由电位监测部181取得的电位响应曲线的图的一例。该图中,横轴表示时间,纵轴表示电位,按照从电位高的一方起的顺序,依次表示氯离子电极101A的电位、钠离子电极101C的电位、钾离子电极101B的电位。

[0087] 在图3的图中,区间A和A'是测量稀释样本液或内标液的测量区间,区间B是暂停区间,是包括返回测量区间的动作的区间。即,区间A和A',是夹隔暂停区间B而连续实行的测量区间。还有,在图3中,只显示有2个测量区间A,A',但能够多次实行这样的测量区间A,A'。

[0088] 夹隔暂停区间B而连续地实行测量区间A,A'时,内标液和稀释样本液交替成为分析的对象。详细的动作后述,但将内标液和稀释样本液导入离子选择性电极101A~101C时,

先由夹管阀103遮断流路,但这种情况下,离子选择性电极101A~101C显示高电位。另外,为了稀释样本液和内标液的分节而导入气隙,但这种情况下,离子选择性电极101A~101C的电位也会有大幅变动。

[0089] 图4中,使电位监测部181所取得的测量区间A的电位响应曲线的部分的放大图与时机信号取得部182所取得的时机信号重叠表示。

[0090] 连续分析时,内标液和稀释样本液交替地被导入离子选择性电极101A~101C。在电位测量部171,在电位比较稳定的时机401、402,分别计测内标液和稀释样本液的电位。在时机401、402,也能够不仅仅分别计测1点的数据,而是以短时间间隔多次计测电位,取这些平均值等。

[0091] 若能够在电位测量部171得到电位,则使用该电位的数据,由浓度计算部172计算样本的浓度。电位监测部181,作为一例,能够以10ms间隔(采样率)取得电位。还有,电位监测部181的取得间隔可以变更,但为了监测压力变动时等情况的瞬态的电位,以短于100ms的间隔取得为宜。

[0092] 另外,若采样率过高,则数据量庞大,因此以0.01ms以上的间隔取得电位的数据为宜。另外,电位监测部181的采样率不需要总是一定,也可以适宜变更。例如,也可以只在所着眼的装置元件和电极等动作的时机下,将电位监测部181的采样率设定为特定的值,其他设定为不同的值。另外,也可以根据所着眼的装置元件和电极的种类,或动作的状况,变更采样率。

[0093] 另外,也可以设定劣化模式,预定状态变化能够监测的时机,以电位监测部181,只取得由时机信号取得部182得到符合的时机前后的电位。

[0094] 在此,参照图4,引用图4中的参照符号,说明测量区间A中发生的各种动作的一例。内标液的测量时,在由内标液充满的稀释槽104内,吸管喷嘴N0下降(415),吸管喷嘴N0的前端进入到稀释槽104中的内标液。其后,吸管注射泵107工作,内标液从稀释槽104经由吸管喷嘴N0被吸引(411),导入到离子选择性电极101A~101C的测量流路。

[0095] 接着使吸管喷嘴N0上升,使其前端从内标液的液面脱离(416),此后以吸管注射泵107吸引而将气隙导入测量流路内(412)。之后,关闭夹管阀(417),再度使吸管注射泵107工作,从参比电极液瓶110吸引参比电极液(413),将参比电极液导入参比电极102的流路。

[0096] 其后,再度开启夹管阀(418),一定时间后以电位测量部171计测离子选择性电极101A~101C的电位(401)。其间,关闭与测量流路相连的电磁阀V8等,排出吸管注射泵107内的液体(414)。

[0097] 另外,图4的样本测量时,也进行与内标液测量时几乎同样的动作。在稀释槽104,样本被稀释液罐109所供给的稀释液稀释。其后,在被稀释样本液充满的稀释槽104内,吸管喷嘴N0下降(425),吸管喷嘴N0的前端进入到稀释槽104内的稀释样本液中。之后,吸管注射泵107工作,稀释样本液从稀释槽104经由吸管喷嘴N0被吸引(421),稀释样本液被导入离子选择性电极101A~101C的测量流路。

[0098] 接着使吸管喷嘴N0上升,使其前端从稀释样本液的液面脱离(426),其后由吸管注射泵107吸引而将气隙导入测量流路内(422),之后,关闭夹管阀(427),再度使吸管注射泵107工作,从参比电极液瓶110中吸引参比电极液(423),将参比电极液导入参比电极102的流路。

[0099] 其后,再度开启夹管阀(428),在一定时间后以电位测量部171计测离子选择性电极101A~101C的电位(402)。其间,关闭与测量流路相连的电磁阀V8等,排出吸管注射泵107内的液体(424)。

[0100] 指令上述这样的各种构件的驱动开始和结束等的时机信号(411~428),在时机信号取得部182从装置控制部175取得。所取得的时机信号被送至电位响应曲线分析部183。此一系列的动作几乎同时进行。还有,除了图4中具体表示的时机信号以外,还有指示电磁阀V1~V8的开关的时机信号、指示稀释槽104内的分配操作的时机信号、指示真空吸引操作的时机信号等,也从装置控制部175输出,被时机信号取得部182取得。另外,电位监测部181其能够以如下方式构成:不仅只在图3中的测量区间A,A'的连续分析时,而且在暂停区间B,和装置启动时或定标时也监测电位。

[0101] 如图4这样将时机信号411~428和由电位监测部181所取得的电位响应曲线按时间序列进行关联并记录,从而能够读取各种信息。例如,吸管喷嘴N0的下降或上升时,推测是由于与稀释槽104内的液体接触或流路内的液体的振动等而引起的电位变化出现在电位响应曲线中。另外,由于吸管注射泵107的吸引、喷出动作,也导致振动传递给各种电极和其他的构成元件,由此导致电位响应曲线的电位变化。

[0102] 如此,在此第一实施方式的装置中,因为液的吸引、喷出、流路的切换动作等在短时间段内频繁实施,所以根据电位监测部181所取得的瞬态的电位,不仅能够得到液中的离子浓度和温度,还能够得到压力变动、振动和电噪声等的信息。

[0103] 使用吸管注射泵107吸引稀释样本液和内标液时,可见被认为是由于液的离子浓度变化造成的瞬态的响应曲线。此外,以夹管阀103堵塞作为离子溶液(稀释样本液或内标液)的流路的管道时,该流路中发生离子溶液的切断,可见电位急剧的上升。

[0104] 如此,在各时机信号中,此时作为动作的对象元件和电极的状态(劣化的程度、故障、其他),由电位响应曲线的分析结果可以明确。例如,基于指示夹管阀103的关闭的时机信号被输出时出现在电位响应曲线中的电位变化,能够判断夹管阀103内的管的劣化的程度,和夹管阀103自身有无故障等。

[0105] 另外,在由吸管注射泵107吸引和喷出离子溶液的时机,离子溶液的移动、气泡的移动、压力变动、电噪音等作为电位的变化显现。另外,电磁阀的泄漏的程度的变化、注射泵105~107的密封部的劣化、离子选择性电极101A~101C的感应膜的物理的性质的变化等,也可以通过与时机信号的关联检测出来。关于这样的劣化和变动的信息,在离子选择性电极101A~101C的测量电位中难以出现,即使附加其他的传感器也难以检测出来。但是,根据第一实施方式,因为时机信号与电位响应曲线发生关联,在电位响应曲线分析部183得到分析,所以依据电位响应曲线能够容易判定劣化的程度。

[0106] 另外,与规定的时机信号一起,根据将内标液、与内标液不同的有着已知浓度的离子溶液和含有干扰离子的离子溶液吸引到离子选择性电极101A~101C的流路的前后的电位响应曲线,能够判断离子选择性电极101A~101C的感应膜表面的污染状态。还有,如果得到离子选择性电极101A~101C的感应膜表面疑似有污染的测量结果,则在维护时,用清洗液对于包括感应膜表面在内的电极流路进行清洗,由此能够使测量流路刷新。

[0107] 离子选择性电极101A~101C的任意一个的电位被检测出特异的变化时,能够判断为离子选择性电极101A~101C的任意一个发生劣化和故障的预兆的可能性高。另一方面,

离子选择性电极101A~101C全部的电位出现同样的特异的变化时,这能够判断为,不是离子选择性电极101A~101C,而是其他的装置中的元件,或参比电极102发生异常的预兆的可能性高。

[0108] 在电位响应曲线分析部183,设有数据保存部184,电位响应曲线的存储关于特征量的程序库数据。程序库数据,是在装置处于正常的状态时所能得到的关于标准的电位响应曲线的各种特征量相关的数据的集合。电位响应曲线分析部183,将此程序库数据的特征量,与测量的结果得到的电位响应曲线的特征量,在各时机信号输出的时机进行比较。据此,能够判断各种电极和装置元件的劣化,离子选择性电极101A~101C的感应膜的表面污染等的状态。

[0109] 程序库数据,也可以是作为模拟的结果而得到的标准的数据,也能够将用户最初设置装置10并使之工作之后随即得到的电位响应曲线作为程序库数据。程序库数据,也可以基于其后实行的测量的结果适宜更新。由于装置10的设置场所不同,因环境等造成的振动和电噪音等也有不同的情况。因此,通过使装置10实际工作而得到程序库数据,能够期待异常预兆的精度提高。另外,也可以经由网络等,使程序库数据能够上传和下载。

[0110] 如以上说明,在第一实施方式的电解质浓度测量装置10中,通过使表示各种动作的时机的时机信号和计算离子选择性电极的电位所得到的电位响应曲线对应相关而取得,并对其进行分析,由此能够检测出异常的征兆,并通过预测而在测量电位出现异常之前计划维护,其后遵循计划实行维护。作为一例,在电位响应曲线分析部183中,根据由时机信号引起的各种机构部在动作时及紧接其后的电位响应曲线的波形,能够判断离子选择性电极101的物理性的变化和各種机构部的劣化的预兆。另外,在电位响应曲线分析部183中,根据起因于时机信号的、关系到液体的流路内的所述液体的移动的各种机构部的动作停止时的电位响应曲线的波形,能够判断离子选择性电极101的离子感应膜的表面的污染。

[0111] 还有,作为电位响应曲线的分析方法,能够也使用在时间序列数据的分析中所使用的一般的手法,也能够使用机器学习和深度学习等。另外,受到遵循时机信号的各种元件和电极的动作影响的其他的装置内的元件等的举动,也能够利用装置构成和物理方程式等,对其进行预测或模拟,并将这一结果用于电位响应曲线的分析。

[0112] 参照图5,对于有关钠离子电极101C的电位的电位的监测和异常预兆的判定的方法具体地加以说明。图5中,表示利用过了保管期限的钠离子电极101Ce,计测规定的样本液所得到的电位响应曲线(NA1),和利用比较新的、未过保管期限的钠离子电极101Cn,计测相同的样本液所得到的电位响应曲线(NA2)。在图5中,指示吸管注射泵107的吸引、喷出动作的时机、吸管喷嘴N0的上升、下降时机、夹管阀103的开关动作的时机的时机信号也一并图示。

[0113] 在图5的图中,旧的钠离子电极101Ce的斜率灵敏度为59.2mV/位数,新的钠离子电极101Cn的斜率灵敏度为60.0mV/位数,两方均在允许范围内。另外,由旧的钠离子电极101Ce得到的电位响应曲线NA1,和由新的钠离子电极101Cn得到的电位响应曲线NA2的任意一个,都能够得到允许范围内的测量精度。

[0114] 但是,如图5所示,在吸管喷嘴N0下降后由吸管注射泵107刚开始吸引样本液之后,与电位响应曲线NA2相比,电位响应曲线NA1的电位的变化急剧,其后,电位慢慢恢复。这时,图5中虽未图示,但关于氯离子电极101A与钾离子电极101B的电位响应曲线,未确认有剧烈

的变化。

[0115] 取得以上说明的信息时,能够判断为钠离子电极101Ce的劣化进行。这一判断的结果被输出部174输出。输出部174,对于操作员发出警报,在下次装置维护时,更换钠离子电极101Ce。如此,测量精度在允许范围内,但通过分析电位响应曲线的形状,能够判定有异常的预兆。通过以此方式检测异常的预兆,操作员能够正确地制定维护计划,并按照计划实行维护。

[0116] 参照图6,对于有关氯离子电极101A的电位的电位的监测和异常预兆的判定的方法具体地加以说明。图6中,表示利用作为离子感应膜的表面状态而具有第一状态的氯离子电极101Ae计测规定的样本液所得到的电位响应曲线(C11),和利用具有不同于第一状态的第二状态的氯离子电极101An计测同一样本液所得到的电位响应曲线(C12)。在图6中,也一并图示指示吸管注射泵107的吸引、喷出动作的时机、吸管喷嘴N0的上升、下降时机、夹管阀103的开关动作的时机的时机信号。另外,该图6是作为测量对象(试样),测量含有干扰离子的水溶液时的图。

[0117] 如图6所示,在吸管喷嘴N0的下降后由吸管注射泵107刚开始吸引试样之后,氯离子电极101Ae、氯离子电极101An,电位一起急剧提升。这是由于,电极101Ae、101An的流路内的液体由内标液被置换为试样,液组成发生了改变。在试样吸引动作的后半段,曲线C11具有上凸的峰,另一方面,曲线C12平缓地上升,未出现上凸的峰。另一方面,进行试样的浓度计算的时机402的测量电位,曲线C11和C12几乎相同。如此,将时机信号被输出的时机下的电位响应曲线中的波形的形状的特征(有无凸起的峰,其振幅,宽度)作为特征量计算,与基准值比较,能够判断异常的预兆。

[0118] 试样吸引时和吸引后的电位响应曲线C11、C12的波形产生差异的理由,被认为是基于氯离子电极101Ae、101An的离子感应膜表面的状态不同,或者,离子感应膜中的离子平衡的差异。

[0119] 如此,通过使时机信号和电位响应曲线发生关联,能够检测仅单纯测量测量电位时难以检测的现象。

[0120] [第二实施方式]

[0121] 接下来,参照图7~图8说明第二实施方式的第一实施方式的电解质浓度测量装置10。图7是表示关于第二实施方式的流式的电解质浓度测量装置10的一例的概略图。关于与第一实施方式(图1)相同的构成要素,附加相同的参照符号,以下省略重复的说明。

[0122] 此第二实施方式的电解质浓度测量装置10,具备对于装置10内的举动进行检测的各种传感器,这些传感器的检测信号,在时机信号取得部182取得,在电位响应曲线分析部183,基于时机信号、传感器的检测信号、及电位响应曲线的关联性,分析电位响应曲线,基于其结果判定装置的异常预兆。作为传感器的一例,在此,展示检测配管内的气泡的气泡传感器121、和配置在连接吸管注射泵107和液界面部120的流路中检测流路的压力的压力传感器122。传感器的种类不限于此,例如,装置10内能够包含针对稀释槽104等检测液面的变化的液面传感器、检测电极或其他各种元件的振动的振动传感器等。气泡传感器121,在规定尺寸以上的气泡通过规定位置时使脉冲信号发生。另外,压力传感器122,在测量位置的压力达到规定值时使脉冲信号发生。不限于此,也可以持续随时输出压力值。

[0123] 参照图8,说明第二实施方式的动作。图8中,使电位监测部181所取得的测量区间A

的电位响应曲线的部分的放大图和时机信号取得部182所取得的时机信号和传感器检测信号重叠显示。在第一实施方式中,由时机信号取得部182取得装置控制部175输出的时机信号,与电位响应曲线关联,但在第二实施方式中,除了时机信号以外,传感器121、122的传感器检测信号也与电位响应曲线关联。规定的传感器检测信号被输出的时机,与时机信号从装置控制部175被输出的时机关联。因此,通过由时机信号取得部182取得传感器检测信号,还将装置10的动作与电位响应曲线正确地关联,从而可以更准确地判断异常的预兆。

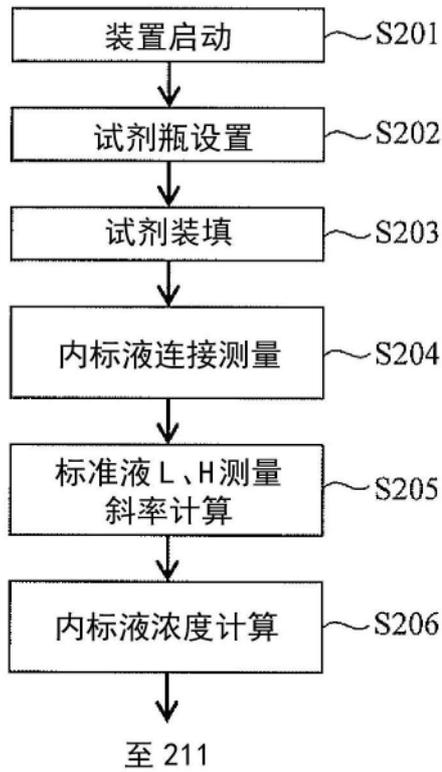
[0124] 本发明不受上述实施方式限定,包含各种各样的变形例。例如,上述实施方式为了易于理解地说明本发明而进行了详细地说明,但并不限定为必须具备所说明的全部构成。另外,可以将某一实施方式的构成的一部分置换成其他的实施方式的构成,另外,也可以在某一实施方式的构成中添加其他的实施方式的构成。另外,关于各实施方式的构成的一部分,可以进行其他的构成的追加、删除、置换。

[0125] 符号说明

[0126] 101…离子选择性电极、101A…氯离子电极、101B…钾离子电极、101C…钠离子电极、102…参比电极、03…夹管阀、104…稀释槽、105…内标液用注射泵、106…稀释液用注射泵、107…吸管注射泵、108…内标液瓶、109…稀释液瓶、110…参比电极液瓶、111…废液桶、112…真空泵、120…液接界部、121…气泡传感器、122…压力传感器、V1~V8…电磁阀、171…电位测量部、172…浓度计算部、174…输出部、175…装置控制部、176…输入部、181…电位监测部、182…时机信号取得部、183…电位响应曲线分析部、184…数据保存部。



(a) 装置启动时



(b) 连接分析时

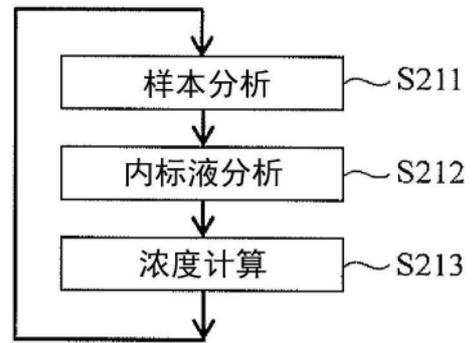


图2

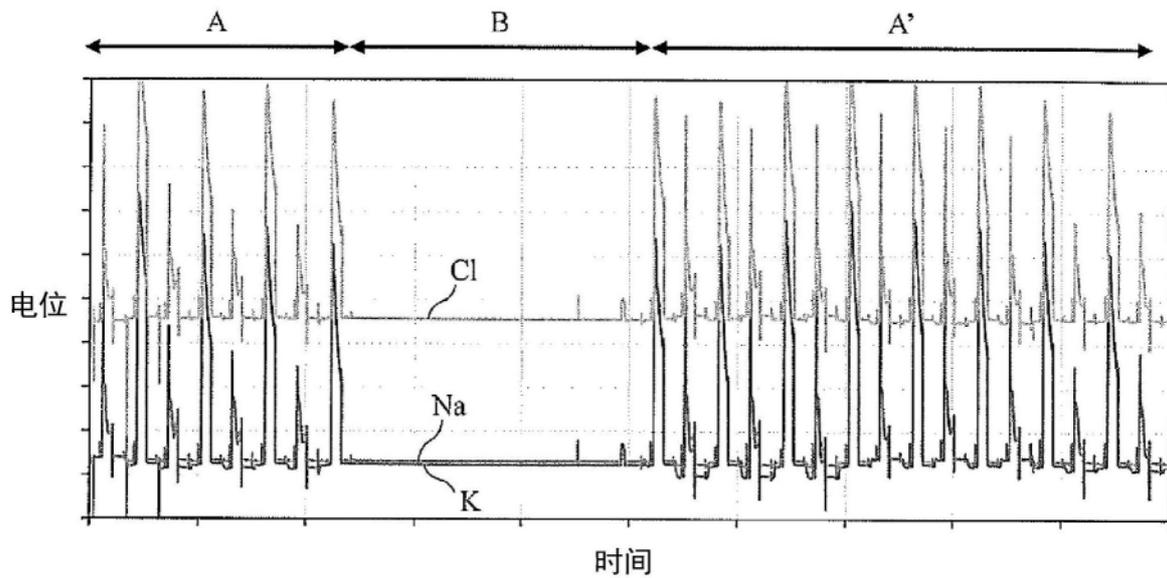


图3

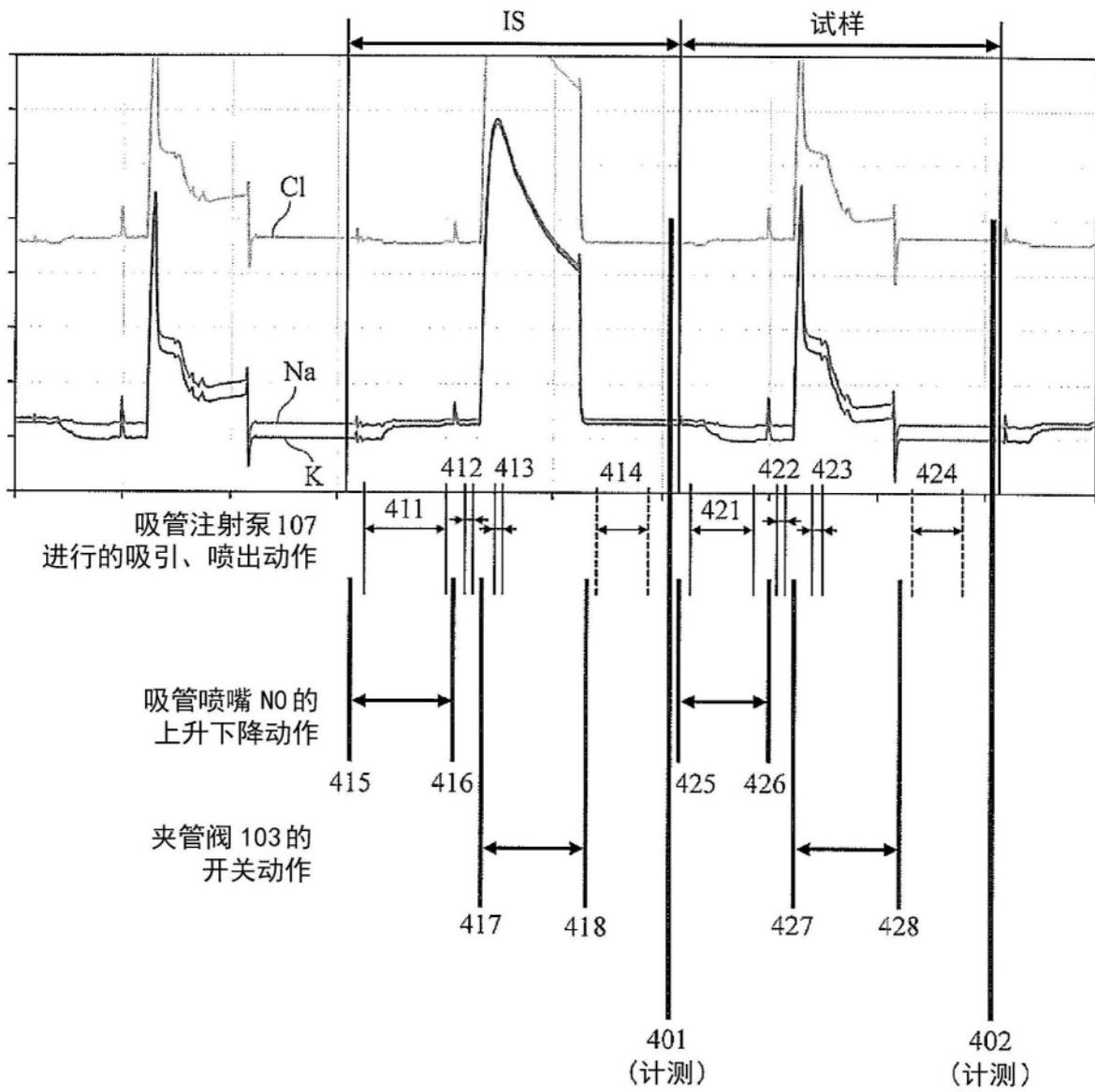


图4

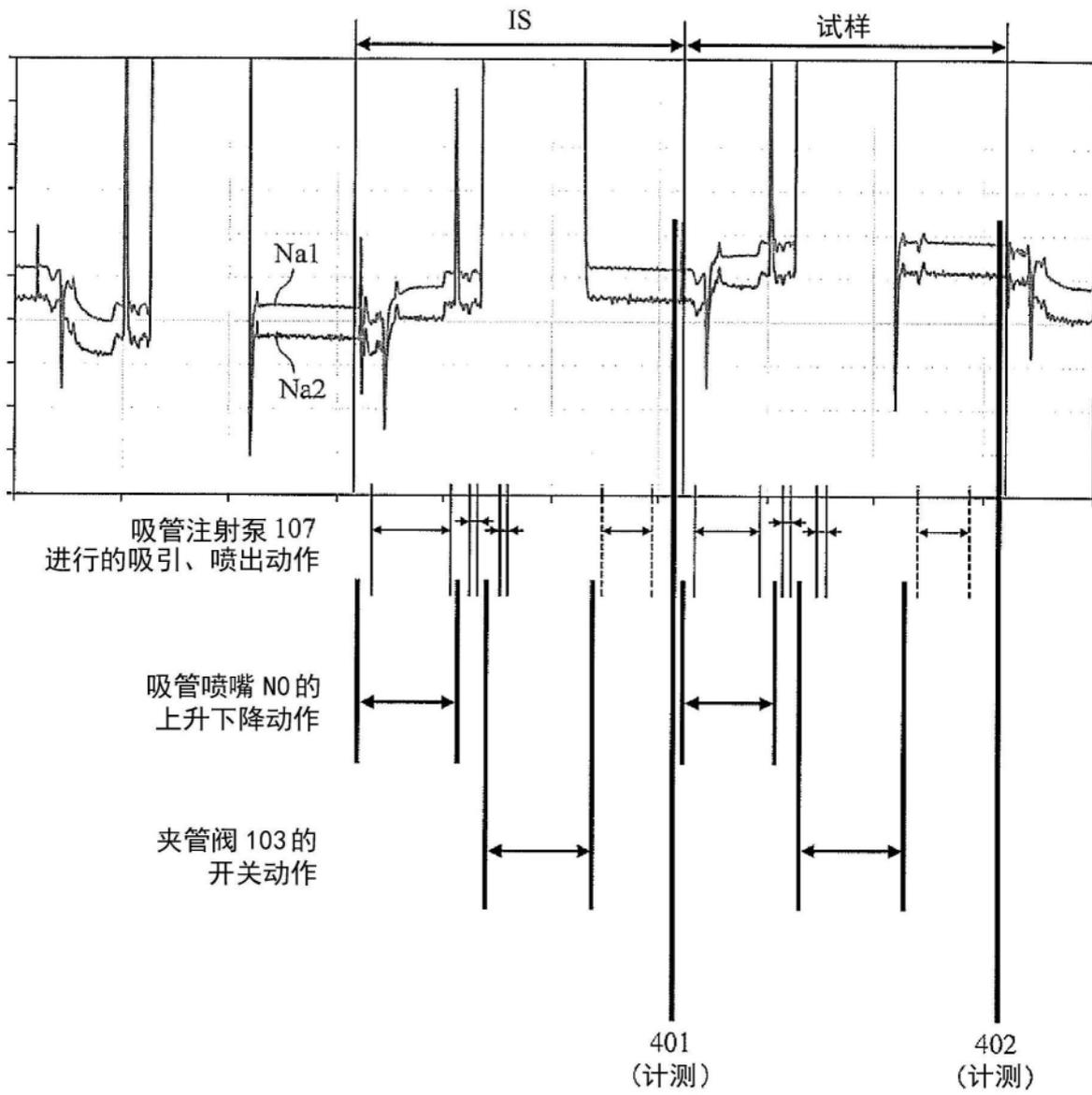


图5

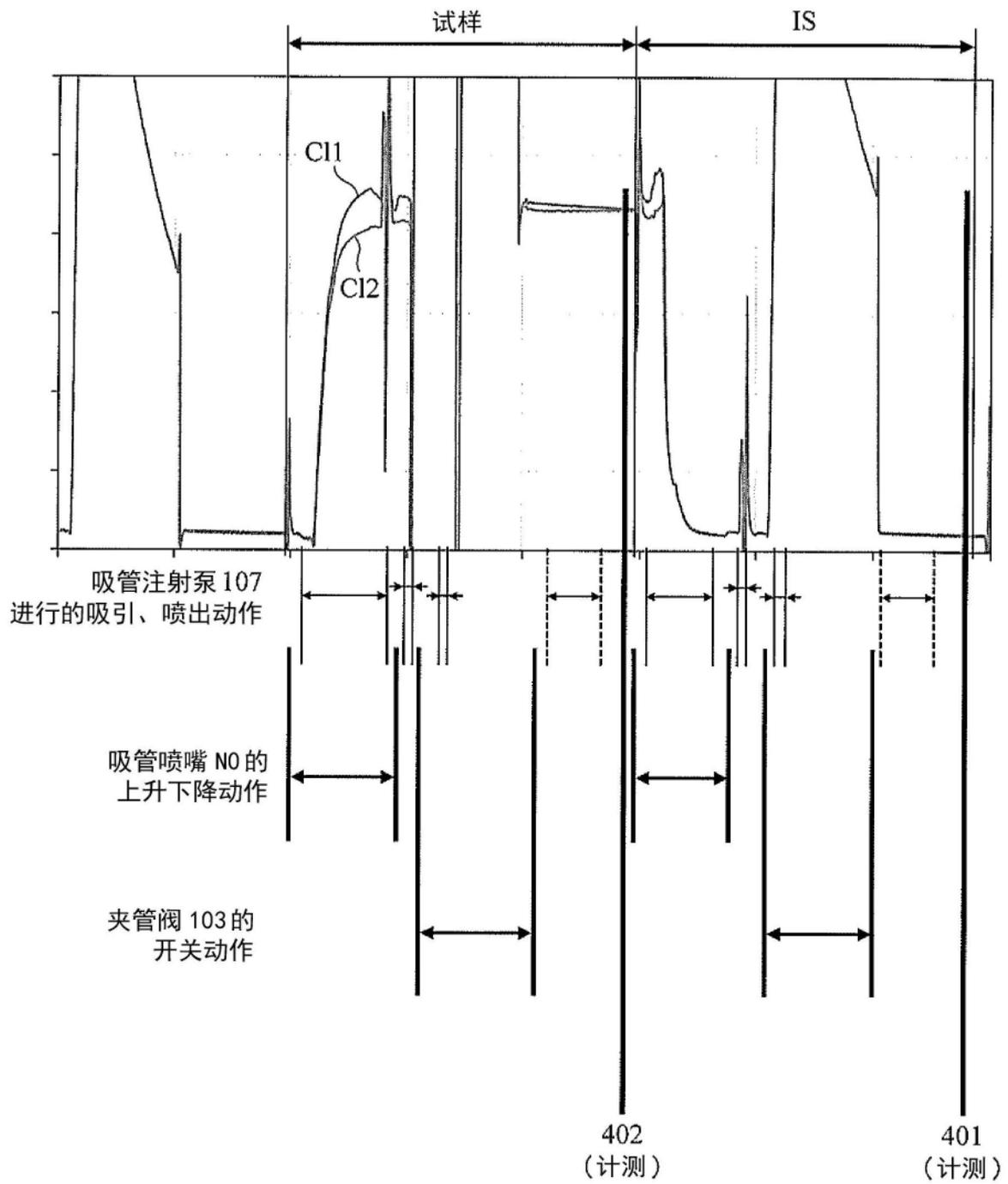


图6



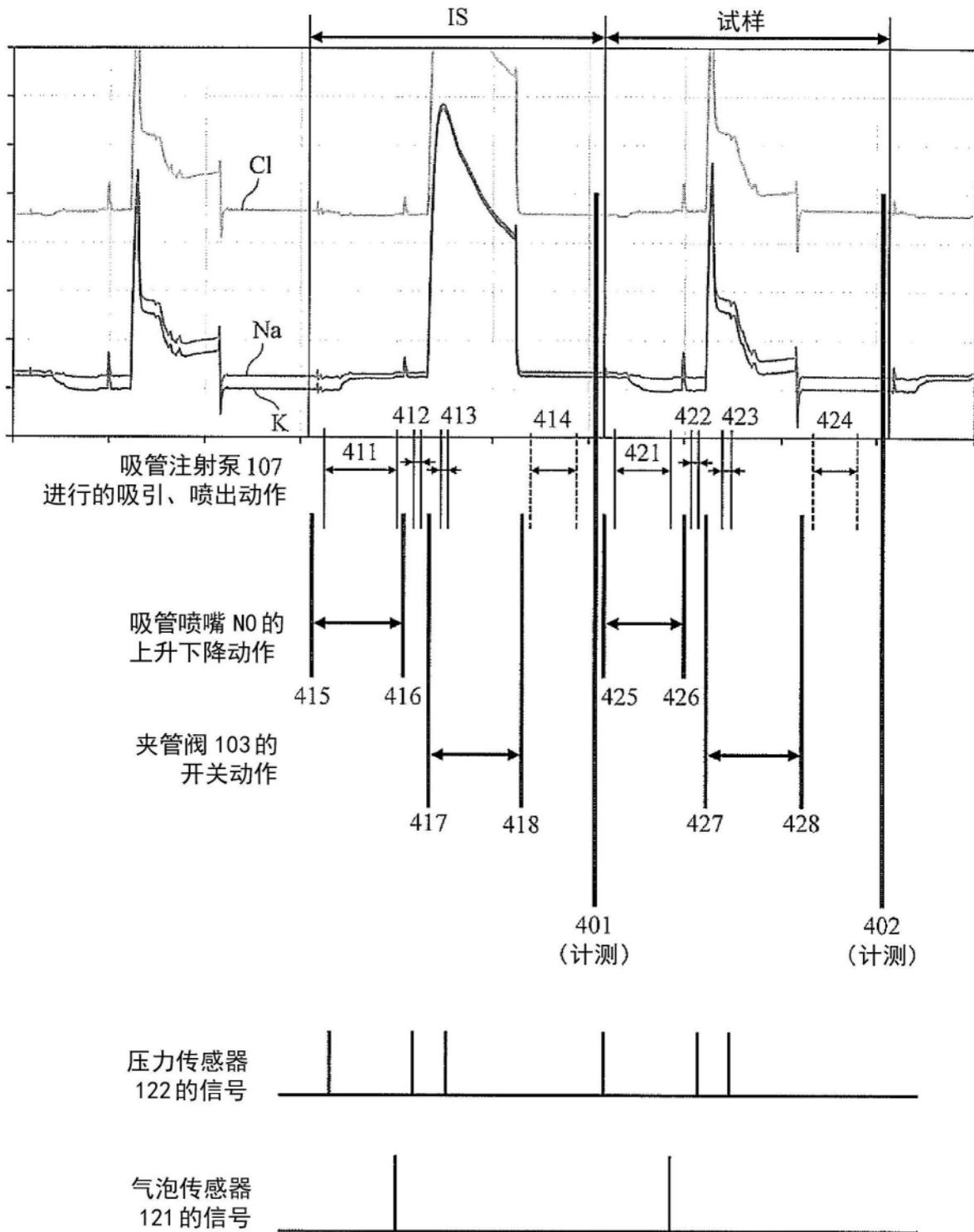


图8