

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年8月6日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/115303 A1

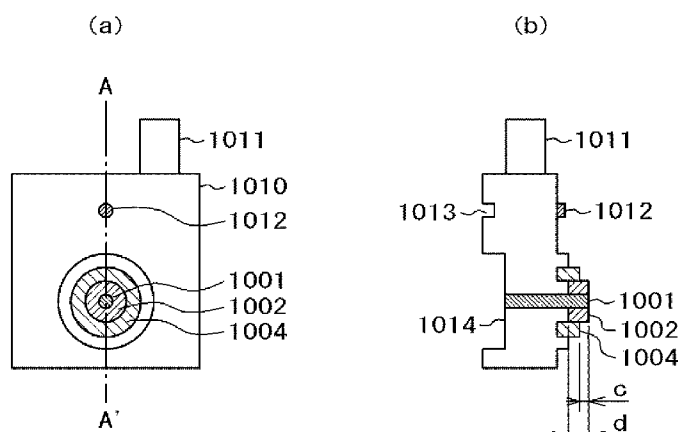
- (51) 国際特許分類:
G01N 27/28 (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/051719
- (22) 国際出願日: 2015年1月22日(22.01.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-016777 2014年1月31日(31.01.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社日立ハイテクノロジーズ(HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058717 東京都港区西新橋一丁目2番14号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岸岡 淳史(KISHIOKA Atsushi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 石毛 悠(ISHIGE Yu); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 小野 哲義(ONO Tetsuyoshi); 〒1058717 東京都港区西新橋一丁目2番14号 株式会社日立ハイテクノロジーズ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青稜特許業務法人(SEIRYO I.P.C.); 〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目24番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: FLOW TYPE ION-SELECTIVE ELECTRODE, ELECTROLYTE CONCENTRATION MEASUREMENT DEVICE USING SAME, AND AUTOMATIC BIOCHEMICAL ANALYZER

(54) 発明の名称: フロー型イオン選択性電極およびそれを用いた電解質濃度測定装置、並びに生化学自動分析装置

図10



(57) Abstract: Provided is an electrolyte concentration measurement device that uses a reduced amount of liquid for measurement and makes it possible to significantly reduce retained sample liquid and to maintain the high measurement accuracy of conventional ion-selective electrodes while achieving a stable seal with no spaces during ion-selective electrode flow path connection. In a flow type ion-selective electrode, a seal material used in a flow path connection part can be adhered up to the vicinity of a flow path hole, there is a gap definition material for maintaining a prescribed gap between electrodes and preventing the seal material from being excessively crushed, and an electrode housing has a structure corresponding to the seal material so that the seal material can be aligned and held.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/115303 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

従来のイオン選択性電極の高い測定精度を維持したまま、イオン選択性電極の流路接続時に間隙がなく、安定したシールが可能で、滞留する試料液を大幅に低減させることが可能な測定に使用する液量を低減した電解質測定装置を提供する。フロー型イオン選択性電極において、流路接続部に流路穴付近まで密着できるシール材を用い、電極間の間隙を一定に保ち過度にシール材が押しつぶされるのを防ぐための間隙規定材を有し、シール材のアライメントと保持ができるよう電極筐体もシール材に応じた構造を有する。

明 細 書

発明の名称：

フロー型イオン選択性電極およびそれを用いた電解質濃度測定装置、並びに生化学自動分析装置

技術分野

[0001] 本発明は、溶液中の電解質濃度を測定するフロー型イオン選択性電極、およびその電極を備えた電解質濃度測定装置、並びに生化学自動分析装置に関する。

背景技術

[0002] イオン選択性電極(ISE : Ion Selective Electrode)は検出部に試料液を接触させ、参照電極との電位差を計測することで、試料中の測定対象イオンが定量できる。この簡便さゆえ分析分野で広く利用されている。特に、フロー型イオン選択性電極は、試料液の流れる流路に検出部が設けられており、複数の試料についてのイオン濃度の定量が連続してできる。そのため、医療分野の臨床検査に用いられており、電解質測定の専用機だけでなく生化学自動分析装置や緊急検体検査装置に電解質測定ユニット（装置）として搭載されている。

[0003] 電解質測定ユニットは、通常複数のイオン（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、塩素イオンなど）を同時に検出するために、検出するイオンに対応した複数のイオン選択性電極を搭載される。一般的にこれらの電極は消耗品であり、例えば、2、3ヶ月で使用寿命となり新しい電極に交換される。電解質測定装置に搭載されるフロー型イオン選択性電極には、複数のイオン選択性電極が一体となった一体型と、それぞれのイオン選択性電極が別個に存在する個別型がある。個別型は、ユーザーの希望の電極のみ交換できるという大きな利点がある。例えば、電解質分析装置に搭載されている複数の電極の中の一つが、使用寿命や不具合発生のため、新しい電極への交換が必要となった場合、一体型は必然的に正常な他の電極

も同時に取り替えられるのに対し、個別型は交換対象の1つの電極のみを交換することができる。

[0004] 個別型のイオン選択性電極の電解質分析装置への取り付け例としては、特許文献1に開示されているように、複数個のイオン選択性電極を積み重ね、電極間の流路のつなぎにOリングを介在させて、電極の固定と液漏れ防止のため、複数の電極を両側から押さえつける方式がある。また、特許文献1では、個別型に特有の問題である、装置への取り付け時に電極同士がばらばらになる問題の解決のため、電極相互を密着保持できるように突起と溝部を相対して圧入かん合できるように形成した形状が開示されている。特許文献2では、Oリングが容易に取れないように止め部を形成した形状が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：実開昭62-86548号公報

特許文献2：実開平01-70155号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 電解質分析装置では、検体の他に、例えば、測定の基準となる内部標準液や検体を希釈するための希釈液などの試薬を使用する。これらは消耗品のため、購入時や廃棄時にコストがかかる。また、連続運転中に試薬ボトルの交換が必要となった場合は装置稼働率が低下する。そのため、電解質分析装置に対する試料液量低減の要求は大きい。なお、以下の説明において、内部標準液および、検体あるいは希釈液を含む溶液を試料、または試料液と呼ぶ。そこで、発明者らは電解質測定装置において従来のイオン選択性電極の高い測定精度を維持したまま、試料液量を低減する装置と方法を考案すべく、研究開発を行った。その結果、従来の構造では、液量低減したときに十分な測定精度が得られないことが分かった。

[0007] 特許文献1や特許文献2に開示されている電極の流路接続部にOリングを具備し、電極相互を密着させる構成の場合、液漏れ防止としては十分な役割を果たしている。しかし、流路穴位置から、Oリングで密着させている位置まで距離があるため、その間隙に試料液が滞留する。液置換が十分できる液量を保っている場合は、流路間に間隙があっても測定結果にほとんど影響しないが、試料液量を微量化すると、流路間の間隙の液残りの影響が大きくなることが分かった。例えば、測定対象のイオン濃度が高い試料液を測定した後に、濃度が低い試料液を測定する場合を考える。流路間に間隙があると、濃度の高い液が間隙に滞留する。そこに、濃度の低い試料液を流し続けると、滞留した高い濃度の液が徐々に置換される。

[0008] 発明者らがこの液残りについてシミュレーションを行った結果を図19に示す。直径1mmで長さ10mmの流路を有し、検出部が流路の途中に曲面を描いて突き出しているイオン選択性電極と、その上流側に、同等のサイズの流路を接続し、流路間の間隙が無い場合(a)と150 μ mの間隙が存在する場合(b)をモデル化した。なお、150 μ mの間隙の端はOリングでシールされており、流路からOリング内径までの距離を1mmとした。シミュレーションソフトには、有限要素法CAEであるANSYS社のANSYS 13.0を用いた。まず、流路を濃度1の液で満たし、その後、濃度0の液を流速175 μ Lで1秒間流したときの様子をシミュレートした。その結果、(a)の間隙なしの場合、流路中が濃度0の液に置換されたのに対し、(b)の間隙ありの場合は、間隙に濃度の高い液が残っており、さらに、表面を伝って濃度の高い液が流れ出ている結果が得られた。特に、表面に存在する検出部表面付近の濃度は高かった。滞留した液が表面近くに高濃度で存在するため、表面センサであるイオン選択性電極に対して大きな影響を与える可能性が高いことが確認された。また、従来構造において、流路間の間隙を制御するためには、電極筐体やOリングの成形や電極を密着させるための圧力を精密に制御する必要がある。さらに、個別型の場合は、一体型電極に比べて流路接続部が多く存在するため、流路間の間隙が生じやすい。なお、以下の

説明で、特に断らに限り、フロー型イオン選択性電極をイオン選択性電極と称する。

[0009] 以上、高い測定精度を維持したまま液量低減するためには、流路接続部の流路間の間隙を低減する必要がある。

[0010] そこで、本発明の目的は、従来のイオン選択性電極の高い測定精度を維持したまま、イオン選択性電極の流路接続時に間隙がなく、安定したシールが可能で、滞留する試料液を大幅に低減させることが可能な測定に使用する液量を低減した電解質測定装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するために、本発明のイオン選択性電極の一例は、以下の特徴を有する。

- ・ 筐体を貫通する流路と、流路を流れる試料液中のイオンを検出する検出部と、試料液を供給する他の筐体に設けられた流路と、もしくは試料液を排出する他の筐体に設けられた流路との接続が可能な流路接続部とを有し、流路接続部は、接続時における筐体の流路と他の筐体との間の間隙をシールするシール部材を具備し、シール部材はシート部と凸部とを有し、シール部材を構成する材料のゴム硬度は筐体を構成する材料のゴム硬度より低く、流路接続部にシール部材を保持するための凹部が設けられ、シール部材の凸部の高さは凹部の深さより短く、シート部材には流路の端部位置における流路径と同じもしくはそれ以上の大きさを有する開口部が設けられていることを特徴とする。

[0012] また、本発明の電解質濃度測定装置の一例は、以下の特徴を有する。

- ・ 試料液を供給する上流側に配置された上流側接続部と該試料液を排出する下流側に配置された下流側接続部と、上流側接続部と下流側接続部との間に接続されたフロー型イオン選択性電極とを有し、イオン選択性電極は、筐体と、該筐体を貫通する流路と、該流路を流れる試料液中のイオンを検出する検出部と、筐体の一側面に設けられた第1流路接続部と、該一側面と対向する他側面に設けられた第2流路接続部とを具備し、第1流路接続部は、筐体

の流路と他の筐体との接続時における両筐体間の間隙をシールするシール部材を具備し、第2流路接続部は、他の筐体に設けられた第1流路接続部との接続を可能とする脱着可能な接続手段を具備し、シール部材はシート部と凸部とを有し、シール部材を構成する材料のゴム硬度は筐体を構成する材料のゴム硬度より低く、第1流路接続部にシール部材を保持するための凹部が設けられ、シール部材は、他の筐体と筐体とが、第1流路接続部において接続される際にシール部材に付加される押圧により、シール部材の横断面積が拡張され、横断面積が拡張されたシール部材の側面が流路の外周部の延長線に接する位置または、該延長線より流路内側の位置まで達するように調整されることを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、従来のイオン選択性電極の高い測定精度を維持したまま、イオン選択性電極の流路接続時に間隙がなく、安定したシールが可能で、滞留する試料液を大幅に低減させることが可能な測定に使用する液量を低減した電解質測定装置を提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]イオン選択性電極の一例を示す概略図。
[図2]電解質測定装置の一例を示す概略図。
[図3]電解質濃度測定装置を用いた電解質測定システムの例を示す図。
[図4]電解質濃度測定のプロフローチャートの一例を示す図。
[図5]電解質測定装置の他の一例を示す概略図。
[図6]電解質濃度測定のプロフローチャートの一例を示す図。
[図7]イオン選択性電極の流路接続部の従来構造の一例を示す概略図。
[図8]イオン選択性電極の流路接続部の本発明構造の一例を示す概略図。
[図9]イオン選択性電極の流路接続部の本発明構造の他の一例を示す概略図。
[図10]イオン選択性電極の流路接続部の本発明構造の他の一例を示す概略図。
。
[図11]イオン選択性電極の流路接続部の本発明構造の他の一例を示す概略図

。

[図12]測定ユニットの流路接続部の従来構造の一例を示す概略図。

[図13]測定ユニットの流路接続部の本発明構造の一例を示す概略図。

[図14]測定ユニットの流路接続部の本発明構造の他の一例を示す概略図。

[図15]測定ユニットの流路接続部の本発明構造の他の一例を示す概略図。

[図16]測定ユニットの流路接続部の本発明構造の他の一例を示す概略図。

[図17]測定ユニットおよびイオン選択性電極の連結構造の一例を示す概略図

。

[図18]測定ユニットおよびイオン選択性電極の本発明連結構造の一例を示す概略図。

[図19]液残りシミュレーション結果を示す図。

[図20]液残り確認実験の一結果を示す図。

[図21]測定ユニットおよびイオン選択性電極の連結状態の一例を示す概略図

。

[図22]イオン選択性電極の流路接続部の本発明構造の一例を示す概略図。

[図23]測定ユニットの流路接続部の本発明構造の一例を示す概略図。

[図24]イオン選択性電極の流路接続部の本発明構造の他の一例を示す概略図

。

[図25]イオン選択性電極のシール部材の構造の一例を示す概略図。

[図26]イオン選択性電極の保持部材の構造の一例を示す概略図。

発明を実施するための形態

[0015] 上記した以外の、課題、構成及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。

図1は、イオン選択性電極の一例を示す概略図である。なお、この図では流路接続部は簡略化しておりその詳細は後述する。硬質プラスチック製のイオン選択性電極の筐体101には流路102が通っており、(a)は流路に垂直な面を、(b)は流路に平行な面を示した図である。(c)は(a)の鎖線A-A'での

断面を表した図である。

[0016] (c)に示すように、流路102に検出部となる感応膜105が接しており、流路と反対側には内部液104が充填され、内部液104には銀塩化銀電極103が接触している。銀塩化銀電極103は端子も兼ねている。感応膜105には、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの陽イオン選択性電極の場合は、Pure Appl. Chem., Vol.72, No.10, pp.1851-2082, 2000に記載されているような、例えばクラウンエーテルなどのイオノフォアを含む膜を用いることができ、塩素、炭酸、チオシアン、硝酸、水酸、リン酸、硫酸、ヨウ素などの陰イオン選択性電極の場合は、Pure Appl. Chem., Vol.74, No. 6, pp. 923-994, 2002に記載されているようなイオノフォアを含む膜の他に、塩化銀、臭化銀などのハロゲン化銀やイオン交換膜(特開平10-318973、特開平11-132991 特開2003-207476)を用いることができ、参照電極の場合は、多孔質ガラス、セラミックなどを用いることができるが、これらに限らない。

[0017] ここで、イオン選択性電極の流路接続部に関して述べる。まずは比較のため、特許文献1で開示されている電極構造について説明する。図7は、イオン選択性電極の流路接続部の従来構造の一例を示す概略図である。(a)は流路に垂直な面を、(c)はその反対側の面を、(b)は(a)の鎖線A-A'での断面を、(d)は同形状のイオン選択性電極を重ね合わせて押し付けたときの流路接続部を表した図である。

[0018] イオン選択性電極は、電極筐体710を貫通する流路701とリング702、電極相対位置決め用の突起712、電極相対位置決め用の溝部713、端子711、流路接続用の凸部703、流路接続用の凹部714からなる。例えば、同形状の電極を重ね合わせて装置に搭載した際に、リング702が別の電極の流路接続用の凹部に押し付けられ、流路701中を通る試料液が漏れるのを防ぐシールの役割をしている。

[0019] しかし、この構造では、流路701からリング702まで距離があるため、間隙720が生じる((d)参照)。この間隙720に、流路701を

流れて来た試料液が滞留し、次の試料液が流れてきた際に、しばらくの間、前の試料液が徐々に流路 701 に流出する。

[0020] これは前述のように、表面センサであるイオン選択性電極の測定結果に影響を及ぼす。しかし、測定に使用する液量が多い場合は、置換が十分できる量の試料液を流すことで、測定にはほとんど影響しない。しかし、液量を低減した場合、この間隙に滞留した液残りの影響を大きく受ける。

[0021] 次に、本発明の流路接続部の構造について説明する。図 8 は、イオン選択性電極の流路接続部の本発明構造の一例を示す概略図である。(a)は流路に垂直な面を、(b)は(a)のA-A' 鎖線での断面を表した図である。イオン選択性電極は電極筐体 810 を貫通する流路 801 とシール材 802、電極相対位置決め用の突起 812、電極相対位置決め用の溝部 813、端子 811、流路接続用の凹部 814 からなる。なお、本実施の形態の説明では、電極筐体 810 と別の電極筐体の流路接続用に凹部 814 を設けたが、脱着可能な接続手段であれば、例えば、電極筐体と別の電極筐体との間に介在するシール材 802 に押圧を加え、圧着する手段などでも構わない。また、以下の説明における溝部も同様である。

[0022] シール材は筐体より軟らかい材質からなる。シール材 802 は、シールのための平坦なシート部と電極筐体 810 への保持とアライメントのための凸部を有しており、電極筐体 810 は、シール材 802 の保持とアライメントのための凹部を有している。シート部には、流路接続部の流路位置に流路断面の直径の大きさと同じ、もしくはそれ以上の大きさの穴が設けられている。この構造であれば、例えば、同形状の電極を重ね合わせ、装置に搭載した際に、シール材が別の電極の流路接続用の凹部に押し付けられる（例えば、図 17 参照）ことで流路近傍までシールされ、図 7 の構造で発生した間隙 720 がなくなり、試料液の滞留が大きく低減する。

[0023] また、通常シール材は軟らかいほうが押し付けられたときの密着性は良いが、押付け圧力がばらついても形状を保ち、かつシール性を維持するために、シール部のゴム硬度を 40 以上（デュロメータ タイプ A）とした。また、

シール材の凸部を電極筐体のアライメント用凹部の幅より広く、かつ短く成形したため、接着剤や溶着の必要なく、シール材 802 を電極筐体 810 にはめ込むだけで効率よく一体化できる。

[0024] 電極の交換時やハンドリングの際にシール材が脱落すると操作が煩雑となるため、個別型の電極にとって、シール材が電極筐体に確実に保持されることは大きな利点である。

また、電極筐体は射出成形プラスチックを用いており、平面精度がそれほど高くはない。そのため、シール材が薄すぎる場合、ボディの面粗さを吸収できずシール性が低下するため、シート部の厚さ c を 0.01 mm 以上とし、シール性を確保できる厚さにした。

[0025] 図 9 は、イオン選択性電極の流路接続部の本発明構造の他の一例を示す概略図である。

(a) は流路に垂直な面を、(b) は (a) の鎖線 A-A' での断面を表した図である。イオン選択性電極は、電極筐体 910 を貫通する流路 901 とシール材 902、電極相対位置決め用の突起 912、電極相対位置決め用の溝部 913、端子 911、流路接続用の凹部 914 からなる。シール材は筐体より軟らかい材質からなる。シール材には流路接続部の流路位置に流路断面の直径の大きさと同じ、もしくはそれ以上の大きさの穴が設けられている。電極筐体 910 はシール材 902 の保持とアライメントのための凹部を有している。シール材 902 は電極筐体のシール材保持のための凹部へはめ込む形で一体化されている。シール材が具備されている近傍の電極筐体は間隙規定部 904 として働く。例えば、同形状の電極を重ね合わせ、装置に搭載した際に、一定範囲内の圧力（例えば、5～50 N）でシール材が押し付けられると、この間隙規定部 904 と他の電極の凹部 914 とが接触することで電極間の間隙を一定に保ち、過度にシール材が押しつぶされるのを防ぐ働きを有している。この構造であれば、電極を組み合わせ、装置に搭載した際に、シール材が別の電極の流路接続用の凹部に適度に押し付けられることで流路近傍までシールされ、試料液の滞留が大きく低減する。押付け圧力が異なる装置に搭

載しても、シールのつぶされ方が一定となり安定した流路接続が可能である。

[0026] また、シール材の外径は、電極筐体のシール材の保持のための凹部の内径より大きく成形してある。このことで、シール材 902 を電極筐体 910 にはめ込むだけで効率よく一体化できる。電極の交換時やハンドリングの際にシール材が脱落すると操作が煩雑となるため、個別型の電極にとって、シール材が電極筐体に確実に保持されることは大きな利点である。また、シール材が薄すぎる場合、ボディの面粗さを吸収できずシール性が低下するため、シール材の出っ張り高さ c を 0.01 mm 以上にした。また、シール材のつぶれ量が多い場合、シール材が流路に迫り出して液流を乱すため、シール材の出っ張り高さ c をシール材全長 d で除した値が 0.4 以下になるように設計した。

[0027] 図 10 は、イオン選択性電極の流路接続部の本発明構造の他の一例を示す概略図である。

(a) は流路に垂直な面を、(b) は (a) の鎖線 A-A' での断面を表した図である。イオン選択性電極は電極筐体 1010 を貫通する流路 1001 とシール材 1002、間隙規定材 1004、電極相対位置決め用の突起 1012、電極相対位置決め用の溝部 1013、端子 1011、流路接続用の凹部 1014 からなる。シール材は筐体より軟らかい材質からなり、間隙規定材はシール材より硬い材質からなる。シール材には流路接続部の流路位置に流路断面の直径の大きさと同じ、もしくはそれ以上の大きさの穴が設けられている。

[0028] 電極筐体 1010 は、間隙規定材 1004 の保持とアライメントのための凹部を有している。間隙規定材 1004 は、電極筐体の間隙規定材保持のための凹部へはめ込む形で一体化されている。シール材 1002 の外径は、間隙規定材 1004 の内径より大きく成形されており、シール材 1002 を間隙規定材 1004 にはめ込む形で一体化されている。もしくは、より強固にシール材を保持するために、シール材と間隙規定材との接触部を予め溶着もしくは接着剤で接着させても良い。電極の交換時やハンドリングの際にシー

ル材が脱落すると操作が煩雑となるため、個別型の電極にとって、シール材が電極筐体に確実に保持されることは大きな利点である。

[0029] 例えば、同形状の電極を重ね合わせ、装置に搭載した際に、一定範囲内の圧力（例えば、 $5 \sim 50 \text{ N}$ ）でシール材が押し付けられると、この間隙規定部 1004 と他の電極の凹部 1014 とが接触することで電極間の間隙を一定に保ち、過度にシール材が押しつぶされるのを防ぐ働きを有している。この構造であれば、電極を組み合わせ、装置に搭載した際に、シール材が別の電極の流路接続用の凹部に適度に押し付けられることで流路近傍までシールされ、試料液の滞留が大きく低減する。押付け圧力が異なる装置に搭載しても、シールのつぶされ方が一定となり安定した流路接続が可能である。また、シール材が薄すぎる場合、ボディの面粗さを吸収できずシール性が低下するため、シール材の出っ張り高さ c を 0.01 mm 以上にした。また、シール材のつぶれ量が多い場合、シール材が流路に迫り出して液流を乱すため、シール材の出っ張り高さ c をシール材全長 d で除した値が 0.4 以下になるよう設計した。

[0030] 図 22 は、イオン選択性電極の流路接続部の本発明構造の一例を示す概略図である。基本構成は図 10 と同一であるが、間隙規定材の形状が図 10 と異なる。図 10 では間隙規定材保持のための凹部の底面を基準に間隙規定するのに対し、図 22 では、間隙規定材 2204 は間隙規定材保持のための凹部の底面には接触させず、電極筐体の平坦面 2220 と接触させ、平坦面 2220 を基準として間隙規定した。

[0031] 図 11 は、イオン選択性電極の流路接続部の本発明構造の他の一例を示す概略図である。(a)は流路に垂直な面を、(b)は(a)の鎖線A-A'での断面を表した図である。イオン選択性電極は、電極筐体 1110 を貫通する流路 1101 とシール材 1102、電極相対位置決め用の突起 1112、電極相対位置決め用の溝部 1113、端子 1111、流路接続用の凹部 1114 からなる。シール材は筐体より軟らかい材質からなる。シール材 1102 は、シールのための平坦なシート部と電極筐体 1110 への保持とアライメントのた

めの凸部を有しており、電極筐体はシール材の保持とアライメントのための凹部を有している。

[0032] シート部には、流路接続部の流路位置に流路断面の直径の大きさと同じ、もしくはそれ以上の大きさの穴が設けられている。シール材 1102 は、電極筐体 1110 のシール材保持のための凹部へはめ込む形で一体化されている。シール材が具備されている近傍の電極筐体は間隙規定部 1104 として働く。例えば、同形状の電極を重ね合わせ、装置に搭載した際に、一定範囲内の圧力（例えば、5～50N）でシール材が押し付けられると、この間隙規定部 1104 と他の電極の凹部 1114 とが接触することで電極間の間隙を一定に保ち、過度にシール材が押しつぶされるのを防ぐ働きを有している。

[0033] この構造であれば、電極を組み合わせ、装置に搭載した際に、シール材が別の電極の流路接続用の凹部に適度に押し付けられることで流路近傍までシールされ、試料液の滞留が大きく低減する。押付け圧力が異なる装置に搭載しても、シールのつぶされ方が一定となり安定した流路接続が可能である。また、シール材の凸部を電極筐体のアライメント用凹部の幅より広くかつ短く成形した。このことで、シール材 1102 を電極筐体 1110 にはめ込むだけで効率よく一体化できる。電極の交換時やハンドリングの際にシール材が脱落すると操作が煩雑となるため、個別型の電極にとって、シール材が電極筐体に確実に保持されることは大きな利点である。また、シール材が薄すぎる場合、ボディの面粗さを吸収できずシール性が低下するため、シール材の出っ張り高さ c を 0.01mm 以上にした。また、シール材のつぶれ量が大きい場合、シール材が流路に迫り出して液流を乱すため、シール材の出っ張り高さ c をシール材全長（凸部を除く） d で除した値が 0.4 以下になるように設計した。

図 24 は、イオン選択性電極の流路接続部の本発明構造の他の一例を示す概略図である。(a)は流路に垂直な面を、(b)は(a)の鎖線A-A'での断面を、(c)は(b)中の円Bで囲まれる領域を詳細に表した図である。イオン選択性電極は

、電極筐体3010を貫通する流路3001とシール材3100、保持部材3110、位置決め用の孔3012、端子3011、流路接続用の凸部3004、流路接続用の凹部3014、感応膜（図示しない）を設置する感応膜接着部3005、内部液（図示しない）を保持する空間3024、などからなる。

図25は、シール材3100の構造の概略を示す俯瞰図である。本実施例によるシール材3100は概ね円柱状の形状であり、中央部に貫通孔を有する。

図26は、保持部材3110の構造の概略を示す俯瞰図である。本実施例による保持部材3110は概ね円柱状の形状であり、中央部に貫通孔を有し、また一部にスリット3111を有する。

シール材は筐体より軟らかい材質からなる。本実施例のシール材3100は、基本的にシールのための平坦な構造のみを有している。従って本実施例のシール材3100は、本願の他の実施例におけるシート部に相当する部分のみからなり、凸部を有しないと解釈することもできる。電極筐体はシール材の保持、アライメント、そして流路接続の機能を果たす凹部3014を有している。

[0034] シート部には、流路接続部の流路位置に流路断面の直径の大きさと同じ、もしくはそれ以上の大きさの穴が設けられている。シール材3100は、電極筐体3010の凹部3014へはめ込むことができ、さらに保持部材3110で押さえることにより、電極筐体3010と一体化されている。より詳細には、凹部3014は図24に示すように内径が異なる2段階の窪みを有し、内側（奥側）の窪みにシール材3100を、外側（表面側）の窪みに保持部材3110をはめ込む形で、一体化されている。

本実施例におけるシール材3100の厚みは0.5mm、電極筐体3010の表面から凸部3004の凸出部までの高さは0.5mm、また電極筐体3010の表面から凹部3014の内側（奥側）の窪みの面までの深さは0.9mmとした。また、凸部3004の外径は3mm、保持部材3110の貫通孔の内径は3

.1mmとした。第1の電極筐体の凸部3004と、第2の電極筐体の凹部3014（シール材を設置したもの）とを組み合わせると、第1の電極筐体の凸部3004の外径は、第2の電極筐体の凹部3014に設けられた保持部材3110の貫通孔の内径よりも小さいため、凸部3004は保持部材3110の貫通孔を通り抜ける。また凸部3004と凹部3014（シール材を設置したもの）とを組み合わせた部分の厚みは電極筐体3010の他の部分と比べて0.1mm厚い。第1の電極筐体と第2の電極筐体を互いに圧接するとこの厚みの差がシール材のつぶれ代となって、第1の電極筐体の凸部は、第2の電極筐体の凹部3014に設けられたシール材3100の表面に圧接される。本実施例では、筐体3010表面に対して保持部材3110は出っ張っておらず、筐体3010表面が間隙規定部の役割を行う。なお、保持部材3110をより厚くすることで、筐体3010表面に対して保持部材3110が出っ張り、凹部3014の外側（手前側）の窪みを第一間隙規定部、保持部材3110を第二間隙規定部として、機能を持たせることもできる。例えば、同形状の電極を重ね合わせ、装置に搭載した際に、一定範囲内の圧力（例えば、5～50N）でシール材が押し付けられると、この間隙規定部と他の電極の筐体とが接触することで電極間の間隙を一定に保ち、過度にシール材が押しつぶされるのを防ぐ働きを有している。

[0035] この構造であれば、電極を組み合わせ、装置に搭載した際に、シール材が別の電極の流路接続用の凹部に適度に押し付けられることで流路近傍までシールされ、試料液の滞留が大きく低減する。押付け圧力が異なる装置に搭載しても、シールのつぶされ方が一定となり安定した流路接続が可能である。本実施例では弾力性のある材料（POM）を用いて保持部材3110を形成し、また、保持部材3110の外径を、凹部3014の外側の窪みの内径よりもわずかに大きく成形した。このことで、保持部材3110はOリングとして機能し、電極筐体3010の凹部3014の外側の窪みにはめ込むだけで効率よく保持できる効果がある。あるいはまた、保持部材3110の材料として電極筐体と同じ硬質塩ビを用い、また保持部材3110にスリット311

1 を設けずに単なるドーナツ状の形状とし、電極筐体 3010 の凹部 3014 の外側の窪みに超音波溶着などにより接着することにより一体化することもできる。電極の交換時やハンドリングの際にシール材が脱落すると操作が煩雑となるため、個別型の電極にとって、シール材が電極筐体に確実に保持されることは大きな利点である。

シール材が薄すぎる場合、ボディの面粗さを吸収できずシール性が低下するため、シール材の厚さを 0.01 mm 以上にした。本実施例において、位置決め用の孔 3012 を用いて、複数の電極筐体の流路の位置を互いに正確に配置することができる。具体的には、位置決め用の孔 3012 の内径と同じか僅かに小さい外径をもつ位置決めピン（図示しない）を用い、それを複数の電極筐体の位置決め用の孔 3012 に通すことにより、各電極筐体の位置決め用の孔 3012 を同一軸上に整列することができる。各電極筐体は、凸部 3004 と、保持部材が具備されている凹部 3014 とによって、互いの流路が概ね同一軸上に整列されうるが、上記の位置決め用の孔 3012 の整列を併用することにより、複数の電極筐体の流路の位置をさらに正確に配置することができる。これにより、流路接続部における流路同士のずれを防止し、ずれによって生じうる液残りや、気泡発生などの弊害を回避することができる、という効果がある。

[0036] 図 2 は、図 1 のイオン選択性電極を用いた電解質測定装置の一例を示す概略図である。

測定ユニット 201 には、制御部 202、演算記録部 203、出力部 204 が接続されている。測定ユニット 201 は、希釈槽 211、検体分注ノズル 212、希釈液分注ノズル 213、内部標準液分注ノズル 214、吸引ノズル 215、配管 216、ナトリウムイオン (Na^+) 選択電極 217、カリウムイオン (K^+) 選択電極 218、塩素イオン (Cl^-) 選択電極 219、参照 (Ref) 電極 220、測定ユニットのイオン選択性電極用の上流側流路接続部 240 と下流側流路接続部 241、配管 221、ポンプ 222、電位計測部 223 を有する。

[0037] 検体分注ノズル 2 1 2、希釈液分注ノズル 2 1 3、内部標準液分注ノズル 2 1 4 は、それぞれ血液や尿などの検体、希釈液、内部標準液を希釈槽 2 1 1 に分注吐出する。吸引ノズル 2 1 5 は上下動でき、希釈槽 2 1 1 内の溶液をポンプ 2 2 2 の駆動力により吸引する。吸引された溶液は、配管 2 1 6 を通じて電極 2 1 7 ~ 2 2 0 の流路に導入され、さらに、配管 2 2 1 を通じて廃液される。電極の端子は電位計測部 2 2 3 に接続されている。

[0038] ここで、測定ユニットのイオン選択性電極用の流路接続部に関して述べる。まずは比較のため、特許文献 1 で開示されている電極構造に準じた従来の測定ユニットの流路接続部について説明する。

図 1 2 は、電解質測定ユニットの流路接続部の従来構造の一例を示す概略図である。(a)は上流側流路接続部の流路に垂直な面を、(b)は(a)の鎖線A-A'での断面を、(c)は下流側流路接続部の流路に垂直な面を、(d)は(c)の鎖線B-B'での断面を表した図である。上流側流路接続部は筐体 1 2 1 0 を貫通する流路 1 2 0 1 とオリング 1 2 0 2、電極相対位置決め用の突起 1 2 1 2、流路接続用の凸部 1 2 0 3 を有しており、下流側流路接続部は筐体 1 2 3 0 を貫通する流路 1 2 3 1、電極相対位置決め用の溝部 1 2 1 3、流路接続用の凹部 1 2 1 4 からなる。例えば、この測定ユニットに前述の電極を重ね合わせて搭載した際に、測定ユニットの上流側流路接続部のオリング 1 2 0 2 が電極の流路接続用の凹部に押し付けられ、流路 1 2 0 1 中を通る試料液が漏れるのを防ぐシールの役割をする。

[0039] しかし、この構造では、流路 1 2 0 1 からオリング 1 2 0 2 まで距離があるため、図 7 (d)で述べたように、その間に間隙 7 2 0 が生じる。この間隙に試料液が滞留し、次の試料液が流れてきた際に、しばらくの間、前の試料液が徐々に流出する。置換が十分できる量の試料液を流すことで、測定にはほとんど影響しなくなるが、試料液量を低減した場合、この間隙に滞留した液残りの影響を大きく受ける。

[0040] ここで、本発明の測定ユニットの流路接続部の構造について説明する。

図 1 3 は、測定ユニットのイオン選択性電極用の流路接続部の本発明構造

の一例を示す概略図である。(a)は流路に垂直な面を、(b)は(a)の鎖線A-A'での断面を表した図である。測定ユニットの流路接続部は筐体1310を貫通する流路1301とシール材1302、電極相対位置決め用の突起1312からなる。シール材は筐体より軟らかい材質からなる。シール材1302はシールのための平坦なシート部と筐体1310への保持とアライメントのための凸部を有しており、筐体はシール材の保持とアライメントのための凹部を有している。シート部には流路接続部の流路位置に流路断面の直径の大きさと同じ、もしくはそれ以上の大きさの穴が設けられている。

[0041] この構造であれば、例えば、この測定ユニットに前述の電極を重ね合わせて搭載した際に、シール材が電極の流路接続用の凹部に押し付けられることで流路近傍までシールされ、図7(d)に示すような間隙720がなくなり、試料液の滞留が大きく低減する。また、通常シール材は軟らかいほうが押し付けられたときの密着性は良いが、押し付け圧力がばらついても形状を保ち、かつシール性を維持するために、シール部のゴム硬度を40以上（デュロメータタイプA）とした。また、シール材の凸部は筐体のアライメント用凹部の幅より広くかつ短く成形したため、接着剤や溶着の必要なく、シール材1302を筐体1310にはめ込むだけで効率よく一体化できる。電極の交換時に測定ユニットの流路接続部のシール材が脱落すると操作が煩雑となるため、シール材が測定ユニット筐体に確実に保持されることは大きな利点である。また、装置メンテナンス時にシール材のみの交換を可能としている。また、電極筐体は射出成形プラスチックを用いており、平面精度がそれほど高くない。そのため、シール材が薄すぎる場合、ボディの面粗さを吸収できずシール性が低下するため、シート部の厚さcを0.01mm以上にした。

[0042] 図14は、測定ユニットの流路接続部の本発明構造の一例を示す概略図である。

(a)は流路に垂直な面を、(b)は(a)の鎖線A-A'での断面を表した図である。測定ユニットの流路接続部は筐体1410を貫通する流路1401とシール材1402、電極相対位置決め用の突起1412からなる。シール材は筐体

より軟らかい材質からなる。シール材には流路接続部の流路位置に流路断面の直径の大きさと同じ、もしくはそれ以上の大きさの穴が設けられている。筐体はシール材の保持とアライメントのための凹部を有している。シール材 1402 は筐体のシール材保持のための凹部へはめ込む形で一体化されている。シール材が具備されている近傍の筐体は間隙規定部 1404 として働く。

[0043] 例えば、この測定ユニットに前述の電極を重ね合わせて搭載した際に、一定範囲内の圧力（例えば、5～50N）でシール材が押し付けられると、この間隙規定部 1404 と電極の筐体とが接触することで電極との間隙を一定に保ち、過度にシール材が押しつぶされるのを防ぐ働きを有している。この構造であれば、シール材が電極の流路接続用の凹部に適度に押し付けられることで流路近傍までシールされ、試料液の滞留が大きく低減する。押付け圧力にばらつきがあっても、シールのつぶされ方が一定となり安定した流路接続が可能である。また、シール材の外径は筐体のシール材の保持のための凹部の内径より大きく成形してある。このことで、シール材 1402 を筐体 1410 にはめ込むだけで効率よく一体化でき、電極の交換時に測定ユニットの流路接続部のシール材が脱落すると操作が煩雑となるため、シール材が測定ユニット筐体に確実に保持されることは大きな利点である。また、装置メンテナンス時にシール材のみの交換を可能としている。また、シール材が薄すぎる場合、ボディの面粗さを吸収できずシール性が低下するため、シール材の引っ張り高さ c を 0.01mm 以上にした。また、シール材のつぶれ量が大きい場合、シール材が流路に迫り出して液流を乱すため、シール材の引っ張り高さ c をシール材全長 d で除した値が 0.4 以下になるように設計した。

[0044] 図 15 は測定ユニットの流路接続部の本発明構造の一例を示す概略図である。(a)は流路に垂直な面を、(b)は(a)の鎖線A-A'での断面を表した図である。測定ユニットの流路接続部は筐体 1510 を貫通する流路 1501 とシール材 1502、間隙規定材 1504、電極相対位置決め用の突起 1512

からなる。シール材は筐体より軟らかい材質からなり、間隙規定材はシール材より硬い材質からなる。シール材には流路接続部の流路位置に流路断面の直径の大きさと同じ、もしくはそれ以上の大きさの穴が設けられている。筐体は間隙規定材の保持とアライメントのための凹部を有している。間隙規定材 1504 は筐体の間隙規定材保持のための凹部へはめ込む形で一体化されている。また、シール材 1502 の外径は間隙規定材 1504 の内径より大きく成形されており、シール材 1502 を間隙規定材 1504 にはめ込む形で一体化されている。もしくはより強固にシール材を保持するために、シール材と間隙規定材との接触部を予め溶着もしくは接着剤で接着させても良い。電極の交換時に測定ユニットの流路接続部のシール材が脱落すると操作が煩雑となるため、シール材が測定ユニット筐体に確実に保持されることは大きな利点である。また、この構造は装置メンテナンス時にシール材のみの交換を可能としている。

[0045] 例えば、この測定ユニットに前述の電極を重ね合わせて搭載した際に、一定範囲内の圧力（例えば、 $5 \sim 50 \text{ N}$ ）でシール材が押し付けられると、この間隙規定部 1504 と電極の筐体とが接触することで電極との間隙を一定に保ち、過度にシール材が押しつぶされるのを防ぐ働きを有している。この構造であれば、シール材が電極の流路接続用の凹部に適度に押し付けられることで流路近傍までシールされ、試料液の滞留が大きく低減する。押付け圧力が異なる装置においても、シールのつぶされ方が一定となり安定した流路接続が可能である。また、シール材が薄すぎる場合、ボディの面粗さを吸収できずシール性が低下するため、シール材の出っ張り高さ c を 0.01 mm 以上にした。また、シール材のつぶれ量が大きい場合、シール材が流路に迫り出して液流を乱すため、シール材の出っ張り高さ c をシール材全長 d で除した値が 0.4 以下になるように設計した。

[0046] 図 23 は、測定ユニットの流路接続部の本発明構造の一例を示す概略図である。基本構成は図 15 と同一であるが、間隙規定材の形状が図 15 と異なる。図 15 では間隙規定材保持のための凹部の底面を基準に間隙規定するの

に対し、図 23 では、間隙規定材 2304 は間隙規定材保持のための凹部の底面には接触させず、電極筐体の平坦面 2320 と接触させ、平坦面 2320 を基準として間隙規定した。

[0047] 図 16 は、測定ユニットの流路接続部の本発明構造の一例を示す概略図である。

(a) は流路に垂直な面を、(b) は (a) の鎖線 A-A' での断面を表した図である。測定ユニットの流路接続部は筐体 1610 を貫通する流路 1601 とシール材 1602、電極相対位置決め用の突起 1612 からなる。シール材は筐体より軟らかい材質からなる。シール材 1602 はシールのための平坦なシート部と筐体への保持とアライメントのための凸部を有しており、筐体はシール材の保持とアライメントのための凹部を有している。シート部には流路接続部の流路位置に流路と同じもしくはそれ以上の大きさの穴が設けられている。シール材 1602 は筐体 1610 のシール材保持のための凹部へはめ込む形で一体化されている。シール材が具備されている近傍の筐体は間隙規定部 1604 として働く。

[0048] 例えば、この測定ユニットに前述の電極を重ね合わせて搭載した際に、一定範囲内の圧力（例えば、5～50N）でシール材が押し付けられると、この間隙規定部 1604 と電極の筐体とが接触することで電極との間隙を一定に保ち、過度にシール材が押しつぶされるのを防ぐ働きを有している。

[0049] この構造であれば、シール材が電極の流路接続用の凹部に適度に押し付けられることで流路近傍までシールされ、試料液の滞留が大きく低減する。押付け圧力が異なる装置に搭載しても、シールのつぶされ方が一定となり安定した流路接続が可能である。また、シール材の凸部を筐体のアライメント用凹部の幅より広くかつ短く成形した。

[0050] このことで、シール材 1602 を筐体 1610 にはめ込むだけで効率よく一体化でき、電極の交換時に測定ユニットの流路接続部のシール材が脱落すると操作が煩雑となるため、シール材が測定ユニット筐体に確実に保持されることは大きな利点である。また、装置メンテナンス時にシール材のみの交

換を可能としている。また、シール材が薄すぎる場合、ボディの面粗さを吸収できずシール性が低下するため、シール材の出っ張り高さ c を 0.01 m 以上にした。また、シール材のつぶれ量が大きい場合、シール材が流路に迫り出して液流を乱すため、シール材の出っ張り高さ c をシール材全長（凸部を除く） d で除した値が 0.4 以下になるように設計した。

[0051] ここでは、一例として、図 15 と図 10、との流路接続部構造のについて述べたが、連結構造として図 24 ないし図 26 に示すシール構造を採用する場合であっても、同様に効果を発揮する。ここで、測定ユニットの流路接続部と電極の連結構造に関する本発明について述べる。まず、比較のため、従来連結構造について説明する。

図 17 は、電解質測定ユニットおよびイオン選択性電極の連結構造の一例を示す概略図である。(a)は図 15 に示した本発明の測定ユニットの上流側流路接続部 1701 と下流側流路接続部 1702 の間に、図 10 で示した本発明の流路接続部構造を有する電極を 3 個 1711 ~ 1713 を並べ、両側から押付ける前の状態であり、(b)は(a)の構成を両側から押付けた時の状態である。

[0052] 従来の連結構造では、矢印 F の方向から流路 1720 に液を流すため、この構成ではシール材が具備された上流側流路接続部 1701 が最上流の流路接続部となる。前述の通り、表面センサにとって上流側の流路接続部の間隙が、測定精度に大きく影響するため、上流側のシール材は常に良好な状態を保つのが望ましい。イオン選択性電極は消耗品のため定期的に交換される。同時に電極に付属したシール材も同時に交換されることになる。

[0053] しかし、測定ユニットの流路接続部に付属したシール材 1721 は通常は交換されず、装置メンテナンス時に交換される場合もあるが、ユーザーもしくはサービスマンの負担となる。また、その交換頻度は電極の交換頻度に比べて低い。

[0054] 図 18 は、電解質測定ユニットおよびイオン選択性電極の本発明連結構造の一例を示す概略図である。

(a)は図15に示した測定ユニットの上流側流路接続部1801と下流側流路接続部1802の間に、図10で示した流路接続部構造の電極を3個1811～1813を並べ、両側から押付ける前の状態であり、(b)は(a)の構成を両側から押付けた時の状態である。流路1820には矢印Fの方向から液を流すため、この構成ではシール材を具備しない上流側流路接続部1801が最上流の流路接続部となる。そのため、本発明構造では、イオン選択性電極を交換と同時に、上流側のシール材も交換される。

[0055] 一方で、本構造では測定ユニットの上流側流路接続部1801に具備されたシール材1821は定期交換されないが、仮にシール材が劣化して最下流で流路間に間隙ができ、液の滞留が発生しやすい状態となっても、上流にある電極の測定値にはほとんど影響を与えない。そのため、本発明構造は、従来構造よりシール材の劣化に対する測定信頼性は高い。また、ユーザーもしくはサービスマンの負担が軽減され、メンテナンス性が向上する。ここでは、一例として、図15と図10との流路接続部構造の連結構造について述べたが、本発明の連結構造は他のシール構造であっても効果を発揮する。

[0056] 図21は、測定ユニットおよびイオン選択性電極の連結状態の一例を示す概略図である。(a)は図18の構成のイオン選択性電極と測定ユニットの上流側流路接続部との組み合わせにおいて、押し付ける圧力の中心軸がずれて電極が傾いて連結した状態を、(b)はその電極の流路に垂直な面を表した図である。シール材の流路連結部の接触面積が小さく、点接触に近くなると図21(a)のように電極が傾いて連結しやすくなる。このように電極が傾き連結されると、電極間流路のシール性が悪くなり、液残りや液漏れが発生する可能性がある。測定ユニットの押付け圧力の中心位置や方向に対して、尤度を持ってシール性を維持するために、連結した電極の流路長と流路中心からシール部平面外形までの幅とが成す正接の角度が2度以上であることが望ましい ($\tan(a/b) \geq 2^\circ$ 、ここでaは、図21で示す寸法aであり、bは、図21で示す寸法bであり、 Atan は逆三角関数を示す)。

[0057] また、本発明構造は従来構造よりシール材が流路を流れる液に接触する頻

度が高くなるため、シール材の材質として、洗浄剤の一つである次亜塩素酸に対する耐性を考慮し、ポリメチレン型の飽和主鎖を有するゴム、もしくは主鎖にケイ素と酸素を有するゴムから選び使用した（JISのMグループとQグループに相当）。具体的には、ポリメチレン型の飽和主鎖を有するゴムとしては、アクリル酸エチルまたは他のアクリル酸エステル類と加硫を可能にする少量の単量体とのゴム状共重合体（アクリルゴム）、アクリル酸エチルまたは他のアクリル酸エステル類とエチレンとのゴム状共重合体、アクリル酸エチルまたは他のアクリル酸エステル類とアクリロニトリルとのゴム状共重合体、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレンとプロピレンとジエンとのゴム状共重合体、エチレンとプロピレンとのゴム状共重合体、エチレンと酢酸ビニルとのゴム状共重合体、四フッ化エチレンとプロピレンとのゴム状共重合体、すべての側鎖がフルオロおよびパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシ基であるゴム状共重合体、フルオロおよびパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルコキシ基を側鎖にもつゴム状共重合体、ポリイソブテンまたはポリイソブチレン、主鎖が完全水素化されたアクリロニトリルとブタジエンとのゴム状共重合体、スチレンとエチレンとブテンとのゴム状共重合体、スチレンとエチレンとプロピレンとのゴム状共重合体、主鎖にケイ素と酸素を有するゴムとしては、ポリマー鎖にメチル置換基とフルオロ置換基とをもつシリコーンゴム、ポリマー鎖にメチル置換基とビニルとフルオロ置換基とをもつシリコーンゴム（フロロシリコーンゴム）、ポリマー鎖にメチル置換基をもつシリコーンゴム（ポリジメチルシロキサン）、ポリマー鎖にメチル置換基とフェニル置換基とをもつシリコーンゴム、ポリマー鎖にメチル置換基とビニル置換基とフェニル置換基とをもつシリコーンゴム、ポリマー鎖にメチル置換基とビニル置換基とをもつシリコーンゴムなどがある。

[0058] 図4は、図2の電解質測定装置を用いた電解質濃度測定において制御部202によって行われるフローチャートの一例を示す図である。

内部標準液分注ノズル214を用いて内部標準液を希釈槽211に吐出す

る(S401)。吸引ノズル215とポンプ222を用いて希釈槽211内の内部標準液を吸引する(S402)。これにより、電極217～220の流路は内部標準液で満たされる。電位計測部223を用いて参照電極220を基準とした電極217～219の電位を計測し $E_{1,n}$ (n は各イオン)とする(S403)。検体分注ノズル212を用いて検体を希釈槽211に吐出する(S404)。希釈液分注ノズル213を用いて希釈液を希釈槽211に吐出する(S405)。

- [0059] これにより、検体量と希釈液量の比 D で検体が希釈される。吸引ノズル215とポンプ222を用いて希釈槽内の試料液を吸引する(S406)。電極217～220の流路は試料液で満たされる。電位計測部223を用いて参照電極220を基準とした電極217～219の電位を計測し $E_{2,n}$ とする(S407)。 $E_{1,n}$ 、 $E_{2,n}$ 、 D および内部標準液中の測定対象イオン濃度 $c_{1s,n}$ から、ネルンストの式を基にした下記の式を用いて検体中の測定対象イオン濃度 c_n を算出する(S408)。(z:測定対象イオンの価数、F:ファラデー定数、R:気体定数、T:絶対温度)

$$c_n = D c_{1s,n} \exp(zF/RT(E_{2,n} - E_{1,n}))$$

算出された濃度を画面出力、印字などの方法で出力する(S409)。

- [0060] 希釈液には測定対象イオンを含まないもの、例えば、トリスほう酸バッファ、ピストリスほう酸バッファ等を用いる(例えば、特開平5-209857)。内部標準液は、血中濃度基準値程度の測定対象イオン、例えば、ナトリウム140mM、カリウム4mM、塩素100mM程度の溶液を検体に見立て、希釈液で希釈倍率 D で希釈したものを用いることができる。

- [0061] 図5は、図8～11の流路接続部を有するイオン選択性電極を用いた電解質測定装置の一例を示す概略図である。測定ユニット501には、制御部502、演算記録部503、出力部504が接続されている。測定ユニット501は希釈槽511、検体分注ノズル512、希釈液分注ノズル513、内部標準液分注ノズル514、吸引ノズル515、配管516、塩素イオン選択性電極517、カリウムイオン選択性電極518、ナトリウムイオン選択

性電極 519、図 13～16 の流路接続部を有する測定ユニットのイオン選択性電極用の上流側流路接続部 540 と下流側流路接続部 541、配管 520、弁 521、ジャンクション 522、配管 523、参照電極 524、図 13～16 の流路接続部を有する参照電極用の上流側流路接続部 543 と下流側流路接続部 542、弁 525、配管 526、参照液 527、配管 528、ポンプ 529、電位計測部 530 を有する。また、図 18 の電解質測定ユニットおよびイオン選択性電極の連結構造を用いた。

[0062] 検体分注ノズル 512、希釈液分注ノズル 513、内部標準液分注ノズル 514 はそれぞれ血液や尿などの検体、希釈液、内部標準液を希釈槽 511 に分注吐出する。吸引ノズル 515 は上下動でき、希釈槽 511 内の溶液をポンプ 529 の駆動力により吸引する。弁 521 が開いていて、弁 525 が閉じている場合、吸引された溶液は配管 516 を通じて電極 517～519 の流路に導入され、さらに、配管 520、ジャンクション 522、配管 528 を通じて廃液される。

[0063] また、弁 521 が閉じていて、弁 525 が開いているときにポンプ 529 を駆動させると、参照液 527 が配管 526 を通じて吸引され参照電極 524 の流路に導入され、さらに、配管 523、ジャンクション 522、配管 528 を通じて廃液される。電極 517～519 および 524 の端子は電位計測部 530 に接続されている。電位計測部 530 は図 3 と同様のものを用いることができる。参照電極 524 に図 2 を用いて説明した多孔質ガラスやセラミックを用いた参照電極を用いる以外にも、参照電極 524 にイオン選択性電極を用いてそれに対応する参照液 527 中の電解質濃度を一定としても良い。なお、参照電極の流路には 1 種類の参照液しか流れないため、流路間の間隙での液の滞留は測定結果に対しほとんど影響しない。そのため、参照電極や参照電極用の上流側流路接続部 542 と下流側流路接続部 543 に本発明構造を適用しても効果は低い。2 種類以上の液が通過する流路接続部に適用することで本発明のより高い効果が発揮される。

[0064] 図 6 は、図 5 の電解質測定装置を用いた電解質濃度測定において制御部 5

02によって行われるフローチャートの一例を示す図である。

弁521を閉じ、弁525を開け(S601)、ポンプ529を用いて参照液527を吸引する(S602)。これにより、参照電極524の流路および配管523、ジャンクション522は参照液で満たされる。内部標準液分注ノズル514を用いて内部標準液を希釈槽511に吐出する(S603)。弁521を開け、弁525を閉じ(S604)、吸引ノズル515とポンプ529を用いて希釈槽511内の内部標準液を吸引する(S605)。

[0065] これにより、電極517～519の流路および配管520、ジャンクション522は内部標準液で満たされる。この時、電極517～519と参照電極524は溶液で満たされた配管520、523とジャンクション522で接続されているため、電位計測部530を用いて参照電極524を基準とした電極517～519の電位 $E_{1,n}$ が計測できる(S606)。

[0066] 同様にして、弁521を閉じ、弁525を開け(S607)、ポンプ529を用いて参照液527を吸引してから(S608)、検体分注ノズル512を用いて検体を希釈槽511に吐出する(S609)。希釈液分注ノズル513を用いて希釈液を希釈槽511に吐出する(S610)。これにより、検体量と希釈液量の比Dで検体が希釈される。弁521を開け、弁525を閉じ(S611)、吸引ノズル515とポンプ529を用いて希釈槽511内の試料液を吸引する(S612)。

[0067] これにより、電極517～519の流路および配管520、ジャンクション522は試料液で満たされる。電位計測部530を用いて参照電極524を基準とした電極517～519の電位 $E_{2,n}$ を計測する(S613)。 $E_{1,n}$ 、 $E_{2,n}$ 、Dおよび内部標準液中の測定対象イオン濃度 $c_{IS,n}$ から、ネルンストの式を基にした下記の式を用いて検体中の測定対象イオン濃度 c_n を算出する(S614)。(z:測定対象イオンの価数、F:ファラデー定数、R:気体定数、T:絶対温度)

$$c_n = D c_{IS,n} \exp(zF/RT(E_{2,n} - E_{1,n}))$$

算出された濃度を画面出力、印字などの方法で出力する(S615)。

[0068] 図20は液残り確認実験の一結果を示す図である。測定方法としては、高濃度試料(H)を測定した後に、低濃度試料(L; 濃度は高濃度試料の1/100)を測定し、測定濃度から下記の式を用いて液残りrを算出した。

$$c_{\text{meas}} = r c_H + c_L$$

(ここで、 c_{meas} : 低濃度試料の測定値、 c_H : 高濃度試料の濃度、 c_L : 低濃度試料の濃度、 r : 液残り)

図20は、液残り量確認実験の一結果を示す図である。従来構造で液置換量を350 μL とした場合と、本発明構造で液置換量を350 μL とその半分の175 μL とした場合で液残り量を比較した。結果、従来構造では平均0.69%、標準偏差0.02%の液残りが発生していたのに対し、本発明構造では、液置換量が350 μL の場合、平均0.28%、標準偏差0.07%、液置換量が175 μL の場合でも、平均0.30%、標準偏差0.14%の液残りであった。つまり、本発明構造は、液置換量を半分にしても、従来構造同等以上の測定精度を保てることが実証された。

[0069] 図3は、電解質濃度測定装置を用いた電解質測定システムの例を示す図である。

(a)は生化学自動分析装置2401に主に光学計測を行う生化学測定装置と本発明の電解質濃度測定装置が搭載されている。生化学自動分析装置2401は操作部から操作を行うことができる。(b)は電解質濃度測定装置と生化学測定装置と免疫測定装置などの各装置が独立しており、検体搬送装置との間で検体のやり取りが行われる。各装置は操作部から操作を行うことができる。

[0070] なお、本発明は上記した実施例に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。例えば、上記した実施例は本発明を分かりやすく説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施例の構成の一部を他の実施例の構成に置き換えることが可能であり、また、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。また、各実施例の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

符号の説明

- [0071] 1 0 1 : イオン選択性電極の筐体、
1 0 2 : 流路、
1 0 3 : 銀塩化銀電極、
1 0 4 : 内部液、
1 0 5 : 感応膜、
2 0 1, 5 0 1 : 測定ユニット、
2 0 2, 5 0 2 : 制御部、
2 0 3, 5 0 3 : 演算記録部、
2 0 4, 5 0 4 : 出力部、
2 1 1, 5 1 1 : 希釈槽、
2 1 2, 5 1 2 : 検体分注ノズル、
2 1 3, 5 1 3 : 希釈液分注ノズル、
2 1 4, 5 1 4 : 内部標準液分注ノズル、
2 1 5, 5 1 5 : 吸引ノズル、
2 1 6, 2 2 1, 5 1 6, 5 2 0, 5 2 3, 5 2 6, 5 2 8 : 配管、
2 1 7, 5 1 9 : ナトリウムイオン選択性電極、
2 1 8, 5 1 8 : カリウムイオン選択性電極、
2 1 9, 5 1 7 : 塩素イオン選択性電極、
2 2 0, 5 2 4 : 参照電極、
2 2 2, 5 2 9 : ポンプ、
2 2 3, 5 3 0 : 電位計測部、
5 2 1, 5 2 5 : バルブ、
5 2 2 : ジャンクション、
5 2 7 : 参照液、
2 4 0, 5 4 0, 5 4 3, 1 7 0 1, 1 8 0 1 : 上流側流路接続部、
2 4 1, 5 4 1, 5 4 2, 1 7 0 2, 1 8 0 2 : 下流側流路接続部、
7 0 2, 1 2 0 2 : Oリング、

703, 1203 : 流路接続用の凸部、
701, 801, 901, 1001, 1101, 3001 : 流路、
802, 902, 1002, 1102, 3100 : シール材、
710, 810, 910, 1010, 1110, 3010 : 電極筐体、
711, 811, 911, 1011, 1111, 3011 : 端子、
712, 812, 912, 1012, 1112 : 電極相対位置決め用の突起、
713, 813, 913, 1013, 1113, 1213 : 電極相対位置決め用の
溝部、
714, 814, 914, 1014, 1114, 1214, 3014 : 流路接続用
の凹部、
904, 1104, 1404, 1604 : 間隙規定部、
1004, 1504 : 間隙規定材、
1201, 1231, 1301, 1401, 1501, 1601 : 流路、
1302, 1402, 1502, 1602 : シール材、
1210, 1230, 1310, 1410, 1510, 1610 : 筐体、
1212, 1312, 1412, 1512, 1612 : 電極相対位置決め用の突
起、
1711, 1712, 1713, 1811, 1812, 1813 : 電極、
2401 : 生化学自動分析装置。
3004 : 流路接続用の凸部、
3005 : 感応膜接着部、
3012 : 位置決め用の孔、
3024 : 空間、
3110 : 保持部材、
3111 : スリット。

請求の範囲

[請求項1]

筐体を貫通する流路と、
前記流路を流れる試料液中のイオンを検出する検出部と、
前記試料液を供給する他の筐体に設けられた流路と、もしくは前記試料液を排出する他の筐体に設けられた流路との接続が可能な流路接続部と、を有し、
前記流路接続部は、前記接続時における前記筐体の流路と前記他の筐体との間の間隙をシールするシール部材を具備し、
前記シール部材はシート部と凸部と、を有し、
前記シール部材を構成する材料のゴム硬度は前記筐体を構成する材料のゴム硬度より低く、
前記流路接続部に前記シール部材を保持するための凹部が設けられ、
前記シール部材には前記流路の端部位置における流路径と同じもしくはそれ以上の大きさを有する開口部が設けられているイオン選択性電極。

[請求項2]

筐体を貫通する流路と、
前記流路を流れる試料液中のイオンを検出する検出部と、
前記試料液を供給する他の筐体に設けられた流路と、もしくは前記試料液を排出する他の筐体に設けられた流路との接続が可能な流路接続部と、を有し、
前記流路接続部は、前記接続時における前記流路と前記他の筐体に設けられた流路との間の相対位置を規定する第1間隙規定部と、前記筐体の流路と前記他の筐体との間の間隙をシールするシール部材と、を具備し、
前記第1間隙規定部は、前記筐体の一側面側に設けられ、
前記シール部材を構成する材料のゴム硬度は前記第1間隙規定部を構成する材料のゴム硬度より低く、

前記シール部材には前記流路の端部位置における流路径と同じもしくはそれ以上の大きさを有する開口部が設けられているイオン選択性電極。

[請求項3] 前記第 1 間隙規定部の側面上に、前記筐体と前記他の筐体との相対位置を規定する第 2 間隙規定部が設けられ、

前記第 2 間隙規定部を構成する材料のゴム硬度は前記シール部材を構成する材料のゴム硬度より高く、

前記第 1 間隙規定部および第 2 間隙規定部の少なくともどちらか一方は、前記流路の延長線との間に前記シール部材が介在する位置に配置される請求項 2 記載のイオン選択性電極。

[請求項4] 前記流路接続部は、前記第 1 間隙規定部の側面上に設けられ、前記筐体と前記他の筐体との相対位置を規定する第 2 間隙規定部、もしくは前記シール部材を保持するための凹部を有する請求項 2 に記載のイオン選択性電極。

[請求項5] 前記流路接続部は、前記シール部材を保持するための凹部を有し、
前記シール部材は、前記凹部に埋め込まれる凸部と、前記筐体の流路と前記他の筐体との間の間隙をシールするシート部とを有する請求項 2 に記載のイオン選択性電極。

[請求項6] 前記凹部の一側面は、前記流路に接する開放端を有する請求項 1 に記載のイオン選択性電極。

[請求項7] 前記凹部の一側面は、前記流路に接する開放端を有する請求項 4 に記載のイオン選択性電極。

[請求項8] 前記シール部材の材質がポリメチレン型の飽和主鎖を有するゴム、もしくは主鎖にケイ素と酸素を有するゴムである請求項 1 に記載のイオン選択性電極。

[請求項9] 前記シール部材の材質がポリメチレン型の飽和主鎖を有するゴム、もしくは主鎖にケイ素と酸素を有するゴムである請求項 2 に記載のイオン選択性電極。

[請求項10] 前記筐体の一側面に対向する前記筐体の他側面に、前記他の筐体の流路接続部と継合する前記一側面に設けられた流路接続部と異なる別の流路接続部が設けられ、

前記別の流路接続部は、前記シール部材を具備していない請求項1に記載のイオン選択性電極。

[請求項11] 前記筐体の一側面に対向する前記筐体の他側面に、前記他の筐体の流路接続部と継合する前記一側面に設けられた流路接続部と異なる別の流路接続部が設けられ、

前記別の流路接続部は、前記シール部材を具備していない請求項2に記載のイオン選択性電極。

[請求項12] 前記筐体は、凹状の流路接続部と、凸状の流路接続部を具備し、
前記シール材を保持するためのシール保持部材を、前記凹状の流路接続部に具備し、

前記シール保持部材には、前記凸状の流路接続部の径以上の大きさを有する開口部が設けられたことを特徴とする、請求項2に記載のイオン選択性電極。

[請求項13] 試料液を供給する上流側に配置された上流側接続部と、該試料液を排出する下流側に配置された下流側接続部と、前記上流側接続部と前記下流側接続部との間に接続されたフロー型イオン選択性電極と、を有し、

前記イオン選択性電極は、筐体と、該筐体を貫通する流路と、該流路を流れる試料液中のイオンを検出する検出部と、前記筐体の一側面に設けられた第1流路接続部と、該一側面と対向する他側面に設けられた第2流路接続部と、を具備し、

前記第1流路接続部は、前記筐体の流路と他の筐体との接続時における前記両筐体間の間隙をシールするシール部材を具備し、

前記第2流路接続部は、前記他の筐体に設けられた第1流路接続部との接続を可能とする脱着可能な接続手段を具備し、

前記シール部材はシート部と凸部と、を有し、

前記シール部材を構成する材料のゴム硬度は前記筐体を構成する材料のゴム硬度より低く、

前記第 1 流路接続部に前記シール部材を保持するための凹部が設けられ、

前記シール部材は、前記他の筐体と前記筐体とが、前記第 1 流路接続部において接続される際に前記シール部材に付加される押圧により、前記シール部材の横断面積が拡張され、

前記横断面積が拡張されたシール部材の側面が前記流路の外周部の延長線に接する位置または、該延長線より前記流路内側の位置まで達するように調整される電解質濃度測定装置。

[請求項14]

試料液を供給する上流側に配置された上流側接続部と、該試料液を排出する下流側に配置された下流側接続部と、前記上流側接続部と前記下流側接続部との間に接続されたフロー型イオン選択性電極と、を有し、

前記イオン選択性電極は、筐体と、該筐体を貫通する流路と、該流路を流れる試料液中のイオンを検出する検出部と、前記筐体の一側面に設けられた第 1 流路接続部と、該一側面と対向する他側面に設けられた第 2 流路接続部と、を具備し、

前記第 1 流路接続部は、前記筐体の流路と他の筐体との接続時における前記両筐体間の相対位置を規定する第 1 間隙規定部と、前記筐体の流路と前記他の筐体との間の間隙をシールするシール部材と、を具備し、

前記第 2 流路接続部は、前記他の筐体に設けられた第 1 流路接続部との接続を可能とする脱着可能な接続手段を具備し、

前記シール部材を構成する材料のゴム硬度は前記第 1 間隙規定部を構成する材料のゴム硬度より低く、

前記シール部材は、前記他の筐体と前記筐体とが、前記第 1 流路接

続部において接続される際に前記シール部材に付加される押圧により、前記シール部材の横断面積が拡張され、

前記横断面積が拡張されたシール部材の側面が前記流路の外周部の延長線に接する位置または、該延長線より前記流路内側の位置まで達するように調整される電解質濃度測定装置。

[請求項15] 前記第1間隙規定部の側面上に、前記筐体と前記他の筐体との相対位置を規定する第2間隙規定部が設けられ、

前記第2間隙規定部を構成する材料のゴム硬度は前記シール部材を構成する材料のゴム硬度より高く、

前記第1間隙規定部および第2間隙規定部の少なくともどちらか一方は、前記流路の延長線との間に前記シール部材が介在する位置に配置される請求項14に記載の電解質濃度測定装置。

[請求項16] 前記第1流路接続部は、前記第1間隙規定部の側面上に設けられ、前記筐体と前記他の筐体との相対位置を規定する第2間隙規定部、もしくは前記シール部材を保持するための凹部を有する請求項14に記載の電解質濃度測定装置。

[請求項17] 前記流路接続部は、前記シール部材を保持するための凹部を有し、前記シール部材は、前記凹部に埋め込まれる凸部と、前記筐体の流路と前記他の筐体との間の間隙をシールするシート部とを有する請求項14に記載の電解質濃度測定装置。

[請求項18] 前記凹部の一側面は、前記流路に接する開放端を有する請求項13に記載の電解質濃度測定装置。

[請求項19] 前記凹部の一側面は、前記流路に接する開放端を有する請求項16に記載の電解質濃度測定装置。

[請求項20] 前記シール部材の材質がポリメチレン型の飽和主鎖を有するゴム、もしくは主鎖にケイ素と酸素を有するゴムである請求項13に記載の電解質濃度測定装置。

[請求項21] 前記シール部材の材質がポリメチレン型の飽和主鎖を有するゴム、

もしくは主鎖にケイ素と酸素を有するゴムである請求項 1 4 に記載の電解質濃度測定装置。

[請求項22] 前記上流側接続部は、前記第 1 流路接続部を備えず前記第 2 流路接続部を備え、

前記下流側接続部は、前記第 2 流路接続部を備えず前記第 1 流路接続部を備える請求項 1 3 に記載の電解質濃度測定装置。

[請求項23] 前記上流側接続部は、前記第 1 流路接続部を備えず前記第 2 流路接続部を備え、

前記下流側接続部は、前記第 2 流路接続部を備えず前記第 1 流路接続部を備える請求項 1 4 に記載の電解質濃度測定装置。

[請求項24] 前記イオン選択性電極が、前記第 1 流路接続部を介して複数連結され、連結された前記イオン選択性電極の流路の全長を b とし、該流路中心から前記シール部材の外側までの長さを a とした時、 a/b から算出される逆正接角度が 2 度以上であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の電解質濃度測定装置。

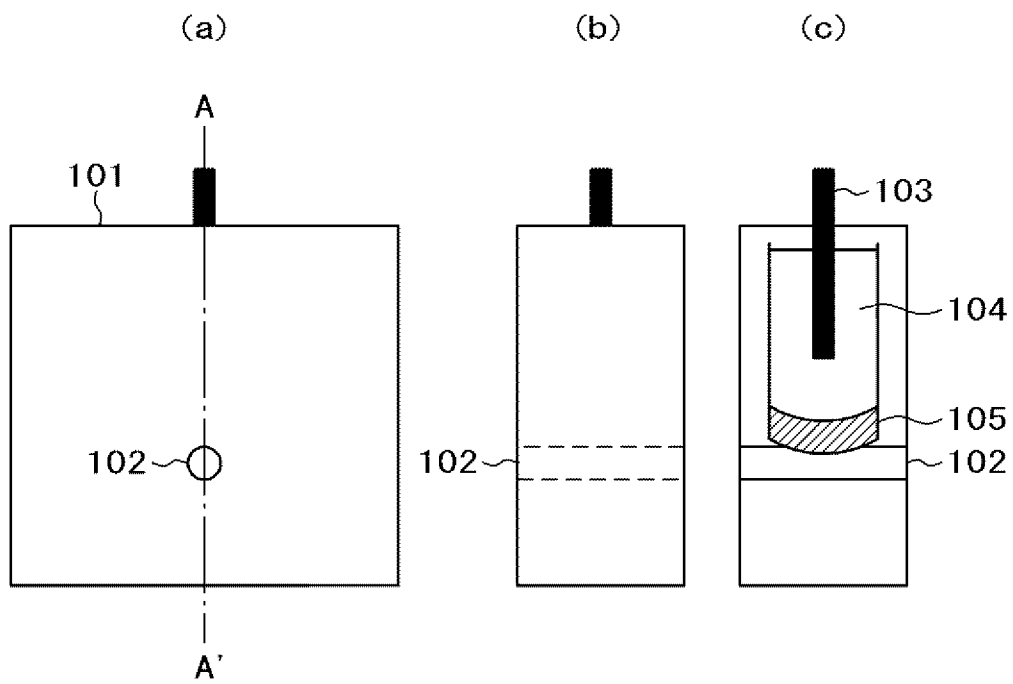
[請求項25] 前記イオン選択性電極が、前記第 1 流路接続部を介して複数連結され、連結された前記イオン選択性電極の流路の全長を b とし、該流路中心から前記シール部材の外側までの長さを a とした時、 a/b から算出される逆正接角度が 2 度以上であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の電解質濃度測定装置。

[請求項26] 前記シール材を保持するためのシール保持部材を、前記第 1 の流路接続部に具備し、

前記シール保持部材には、前記第 2 の流路接続部の径以上の大きさを有する開口部が設けられたことを特徴とする、請求項 1 4 に記載の電解質濃度測定装置。

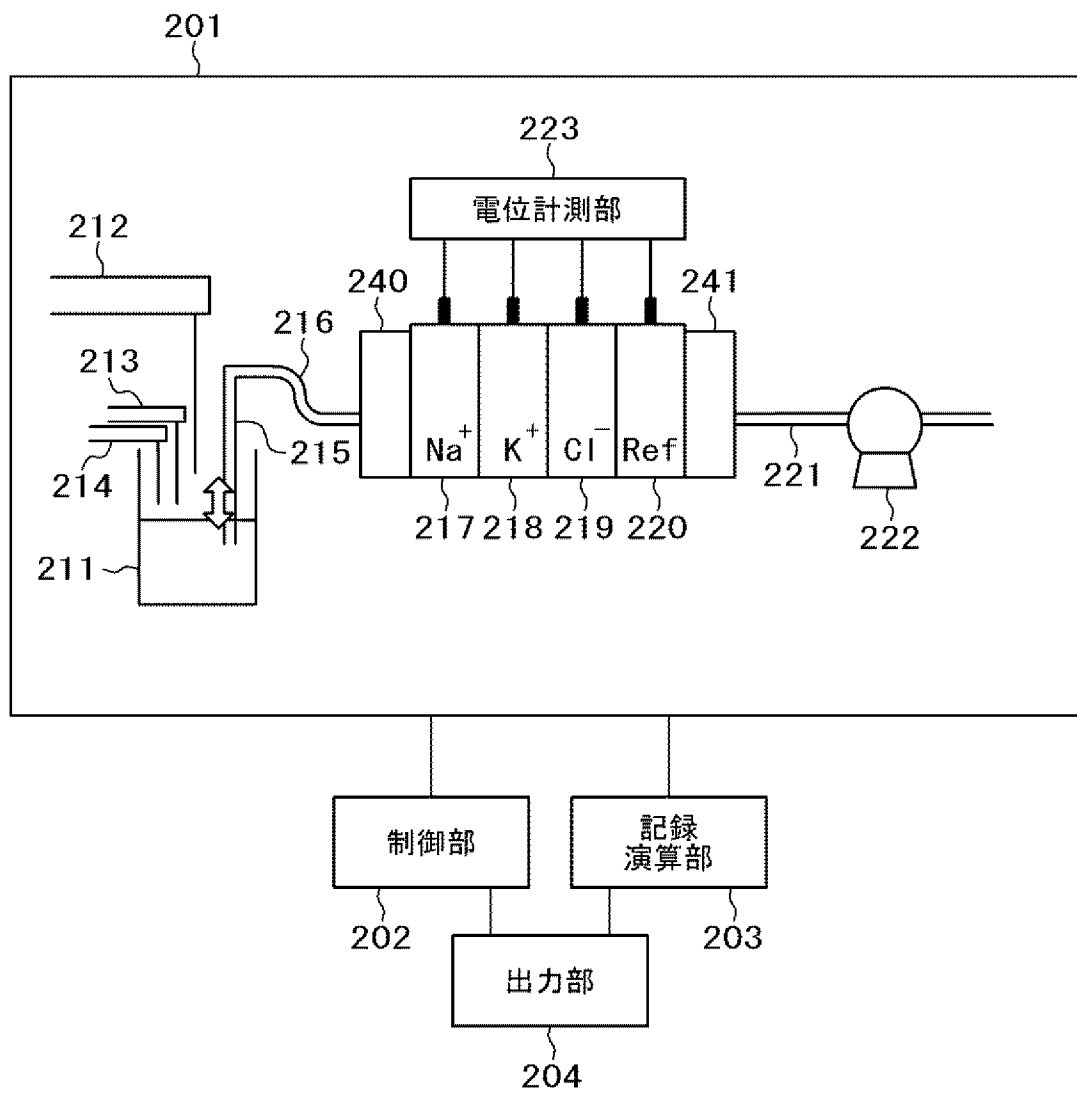
[図1]

図 1



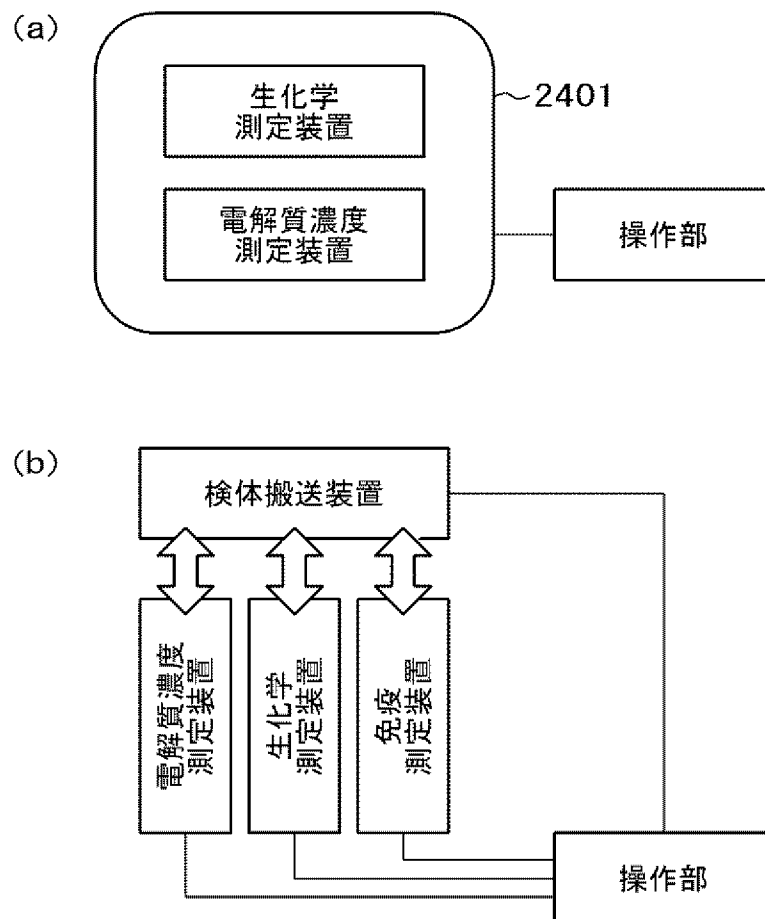
[図2]

図 2



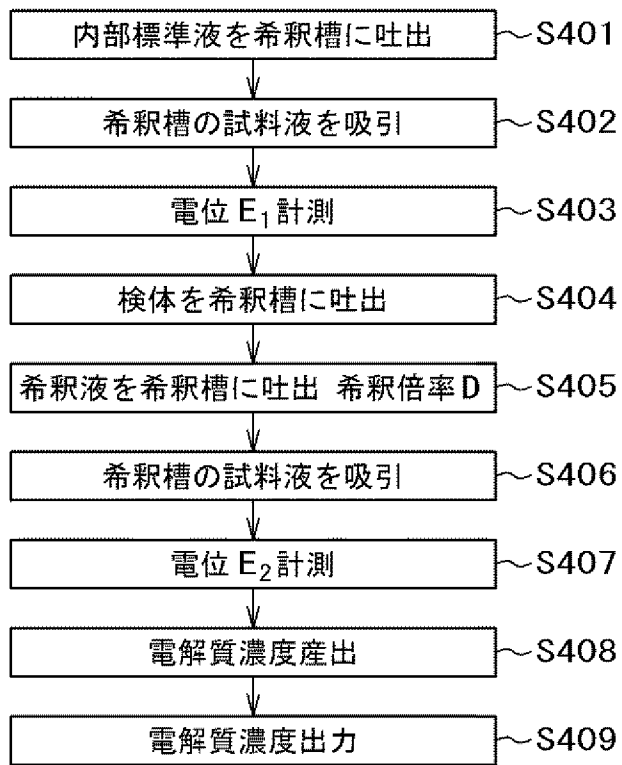
[図3]

図 3



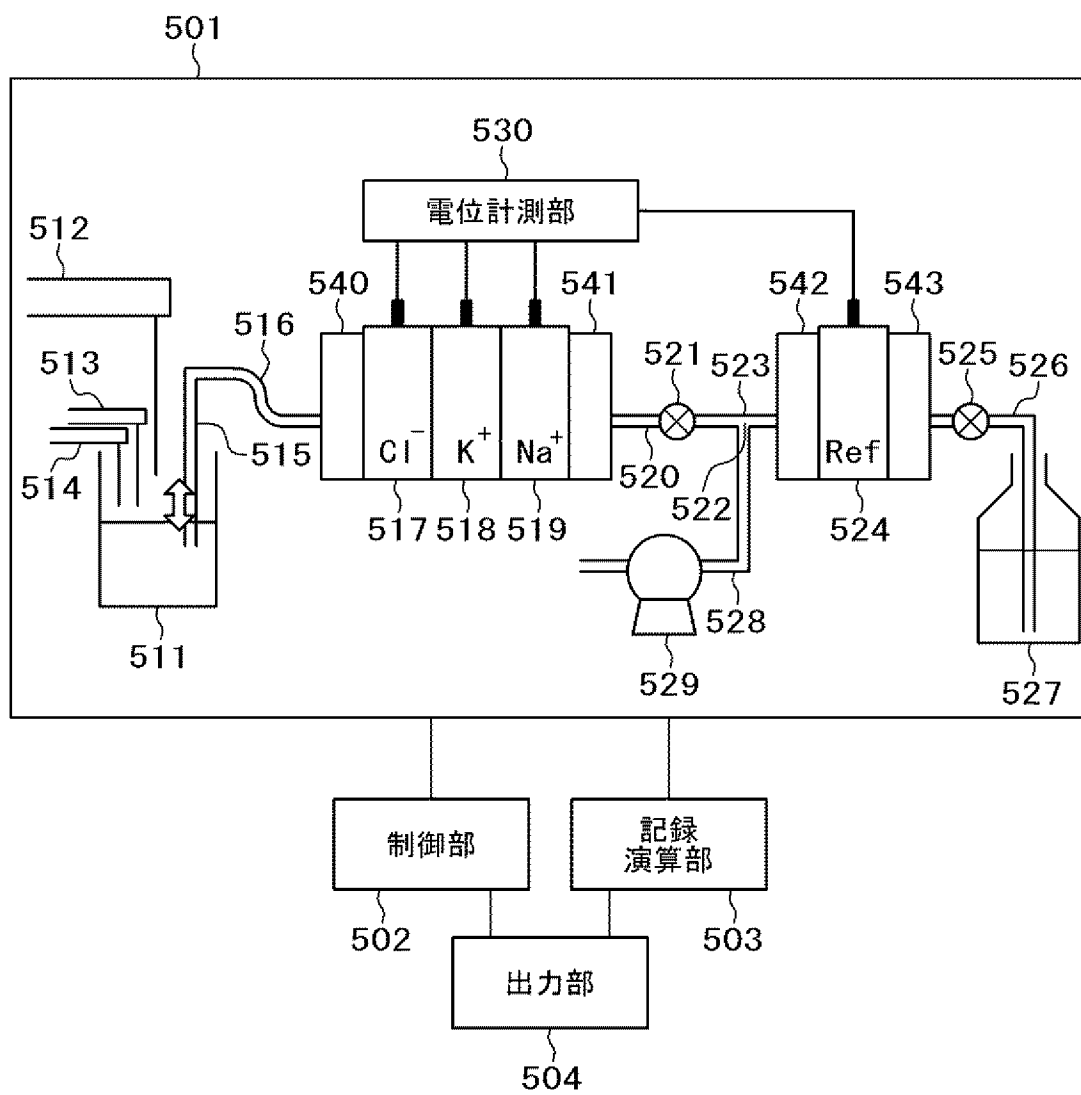
[図4]

図 4



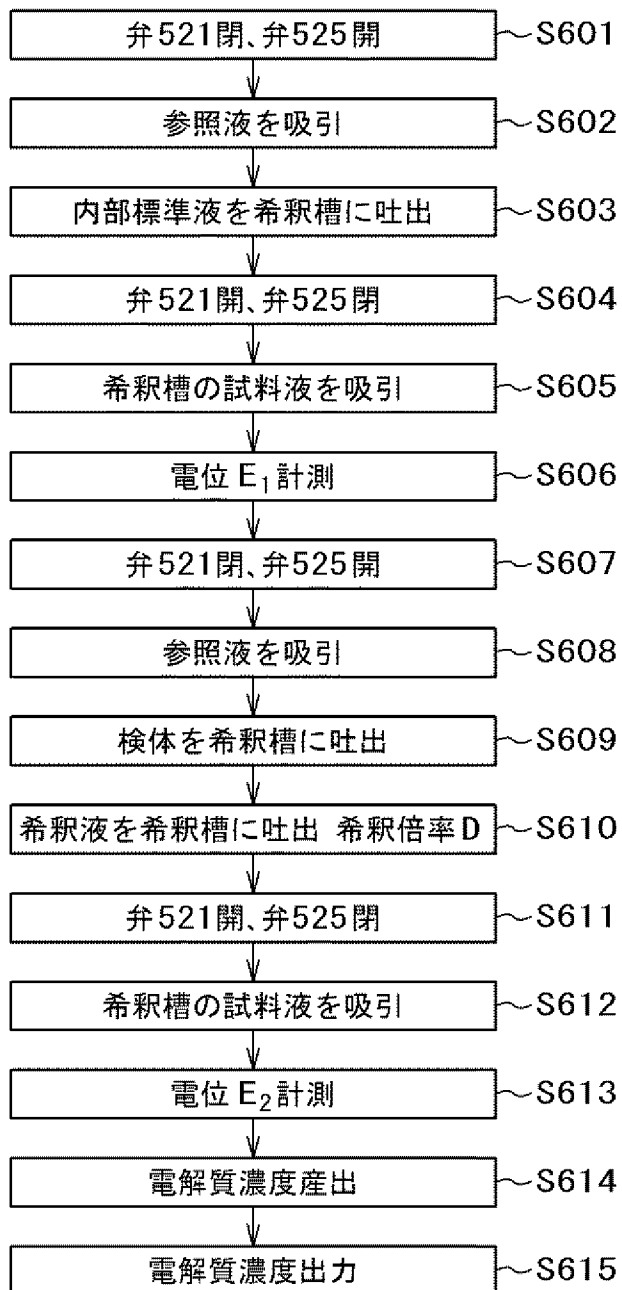
[図5]

図5



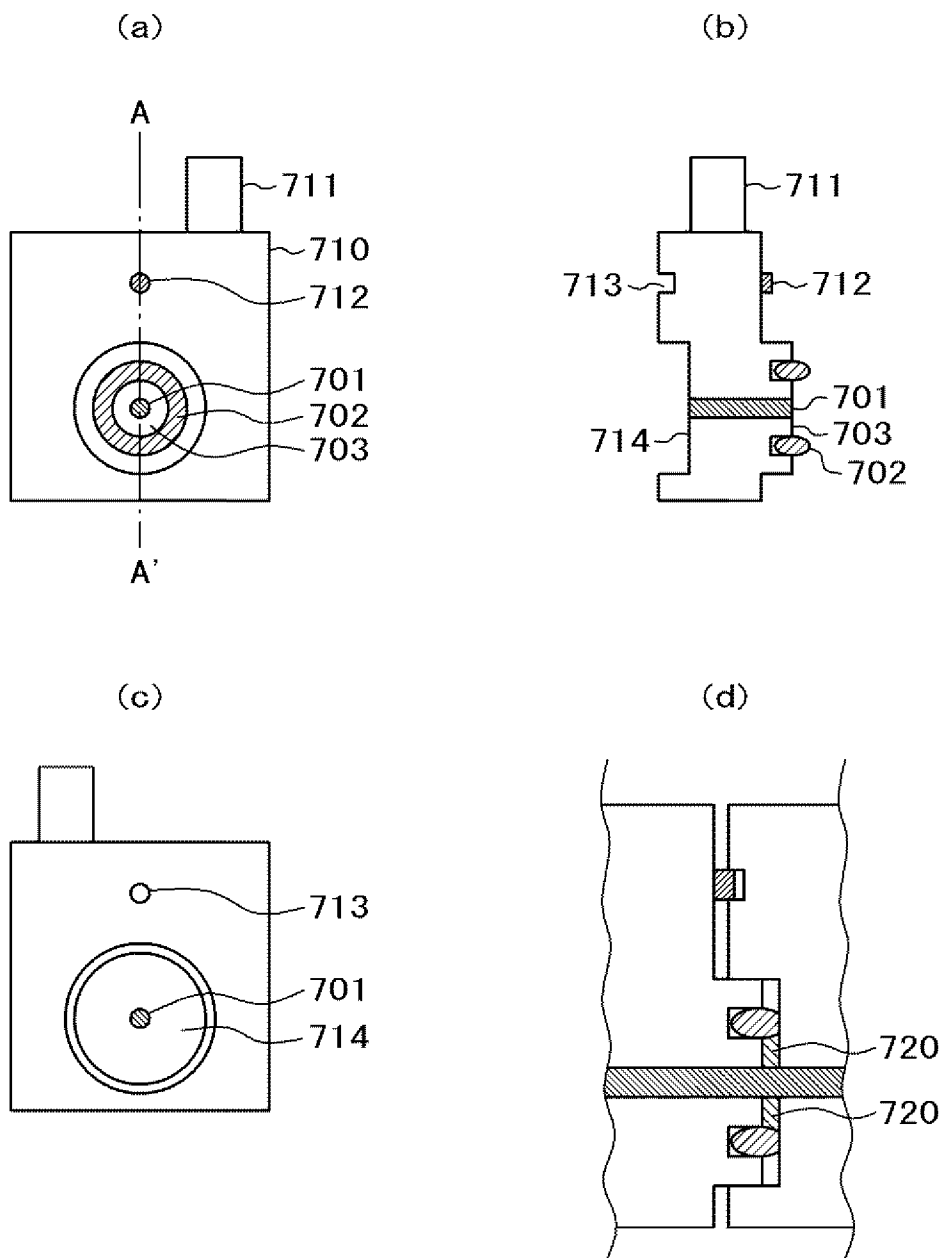
[図6]

図 6



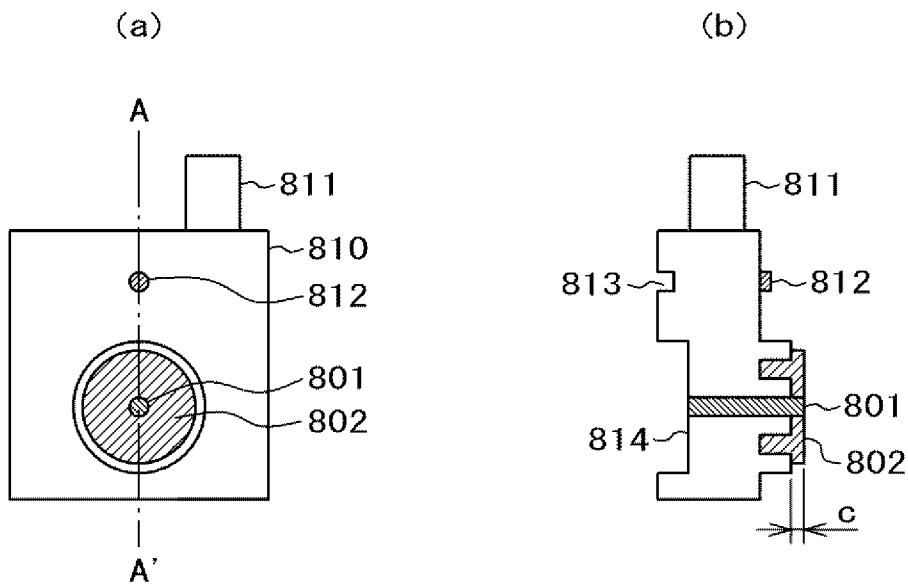
[図7]

図 7



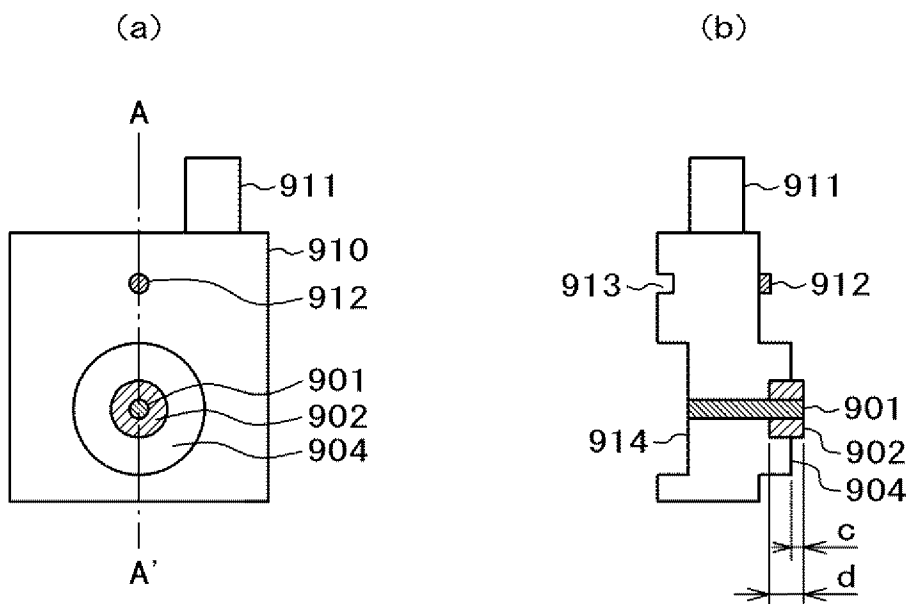
[図8]

図 8



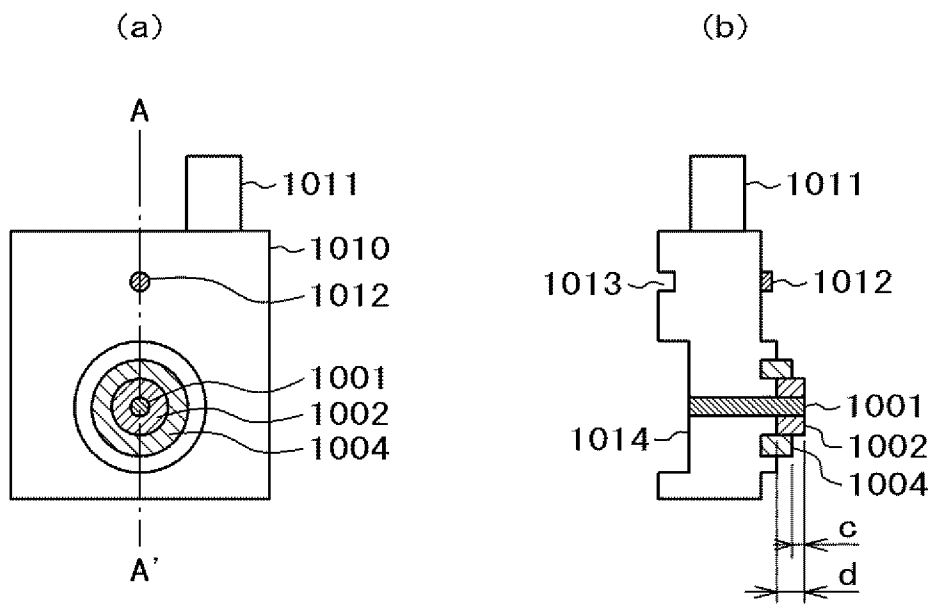
[図9]

図 9



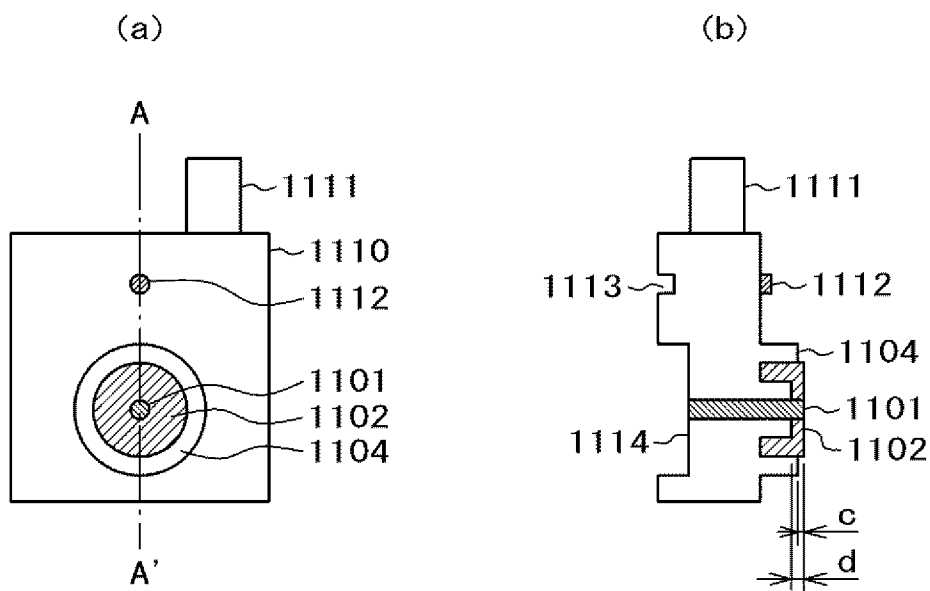
[図10]

図 10



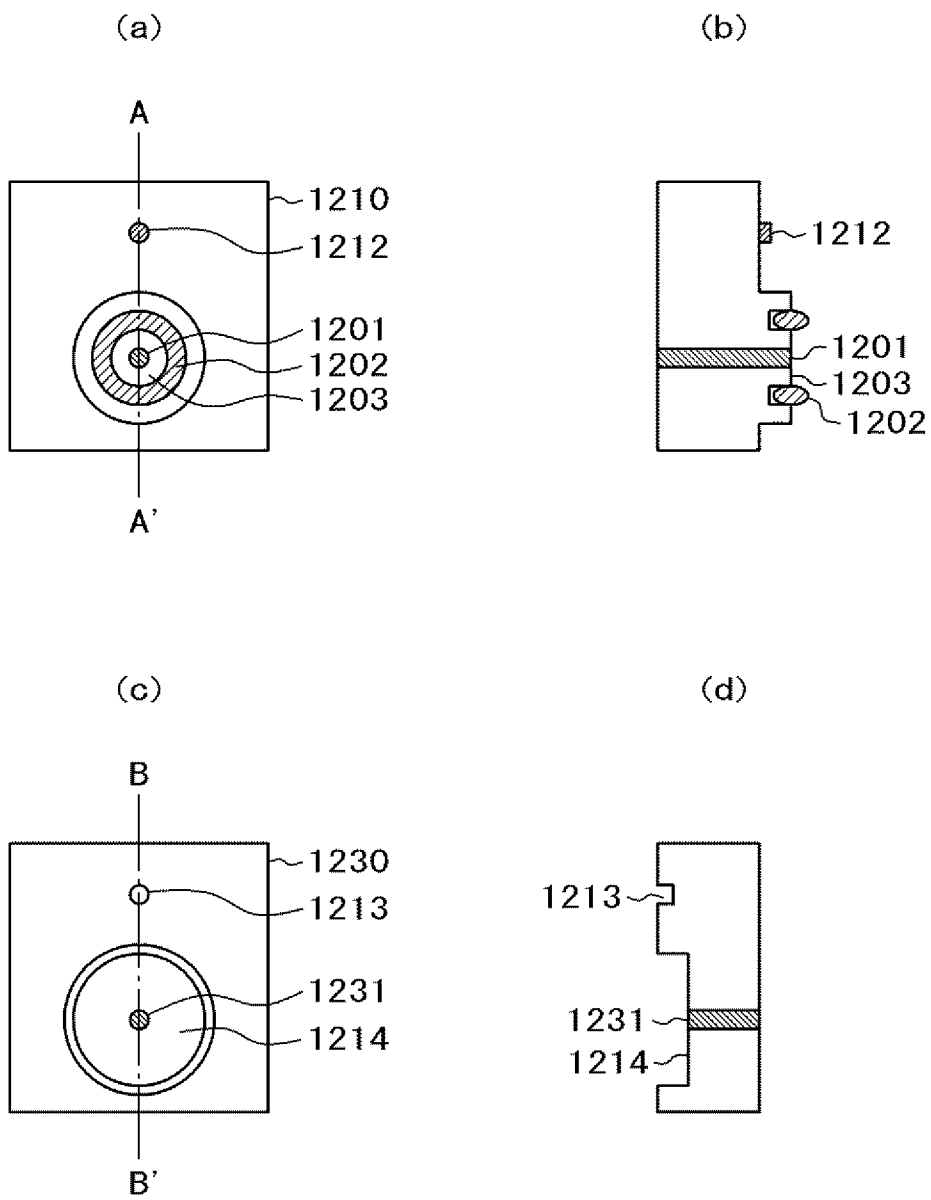
[図11]

図 11



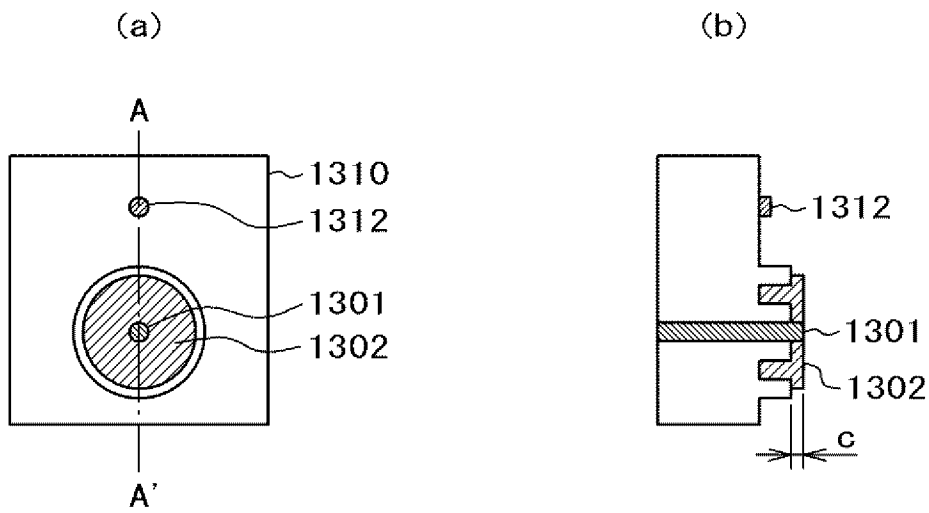
[図12]

図 12



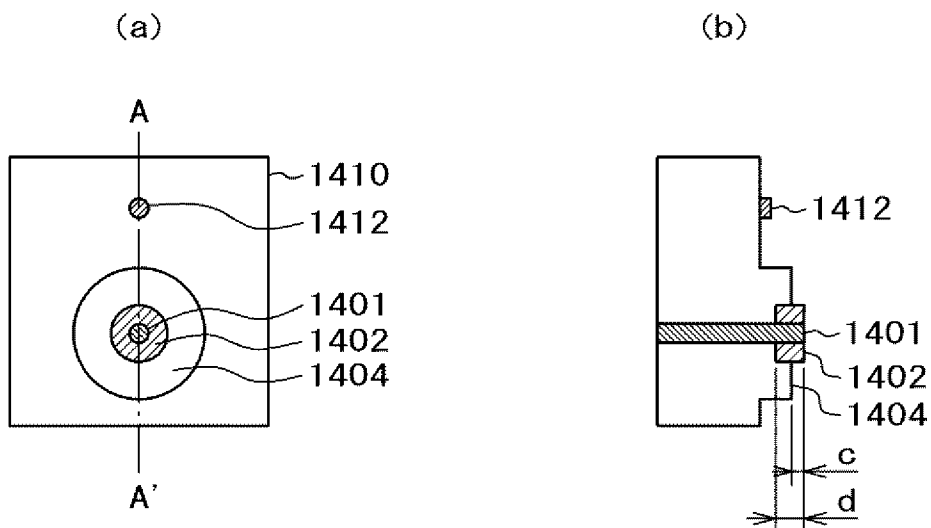
[図13]

図 1 3



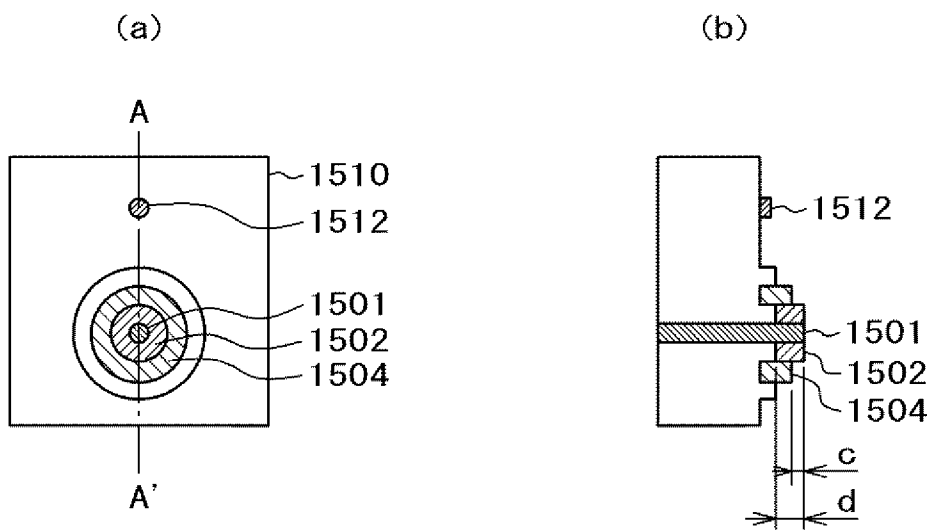
[図14]

図 1 4



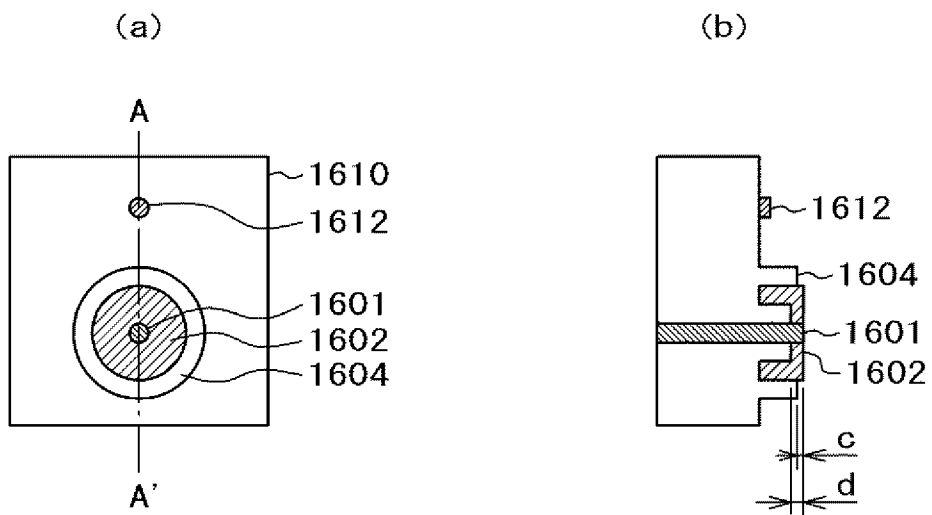
[図15]

図 1 5



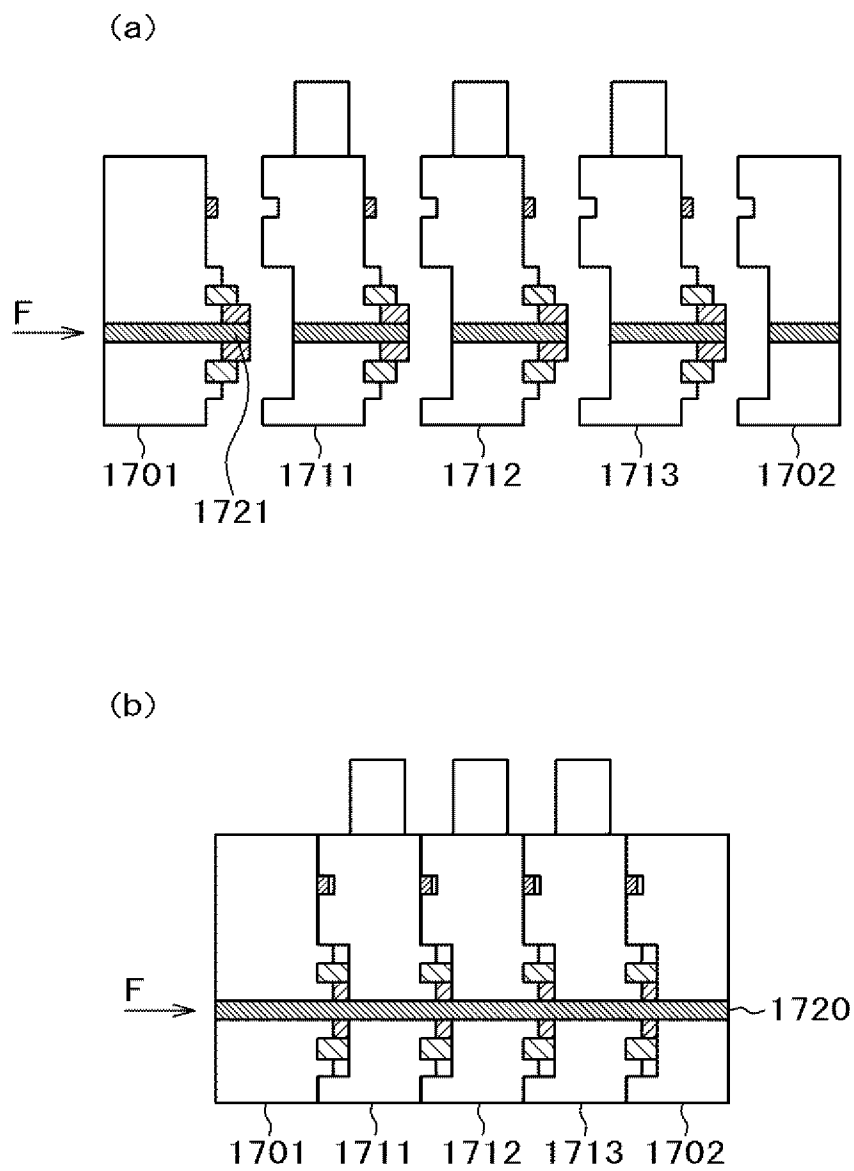
[図16]

図 1 6



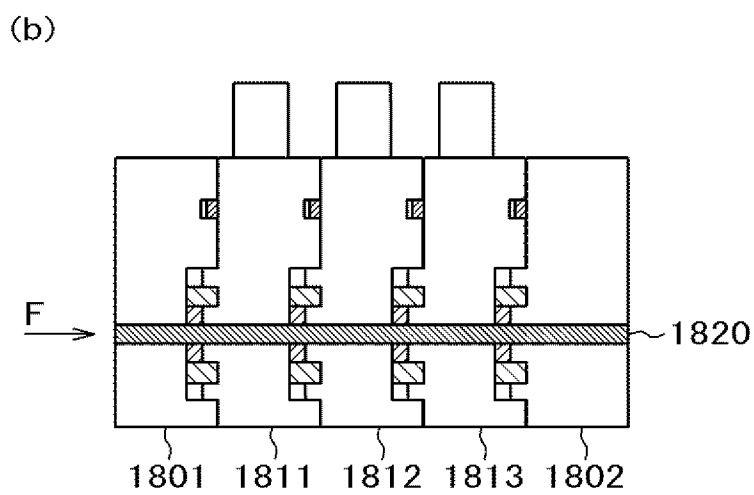
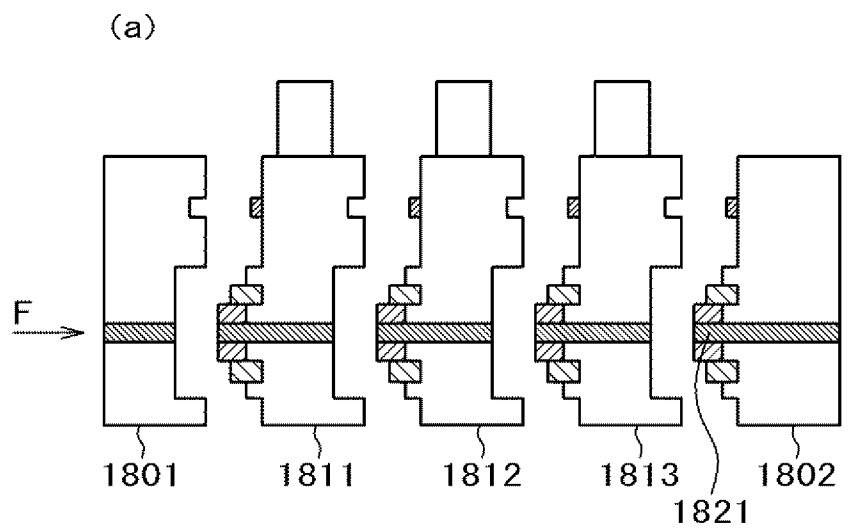
[図17]

図 17



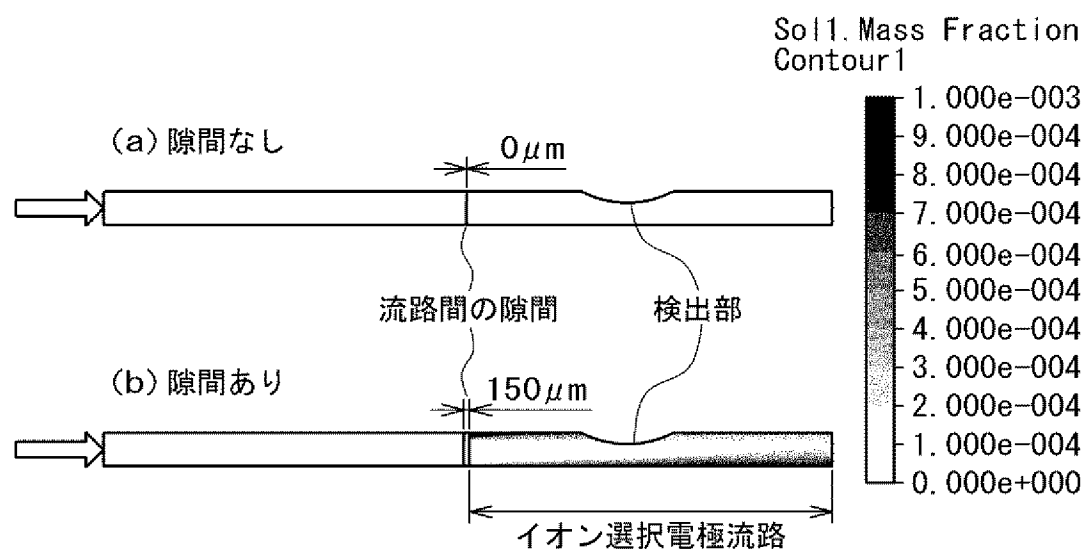
[図18]

図 18



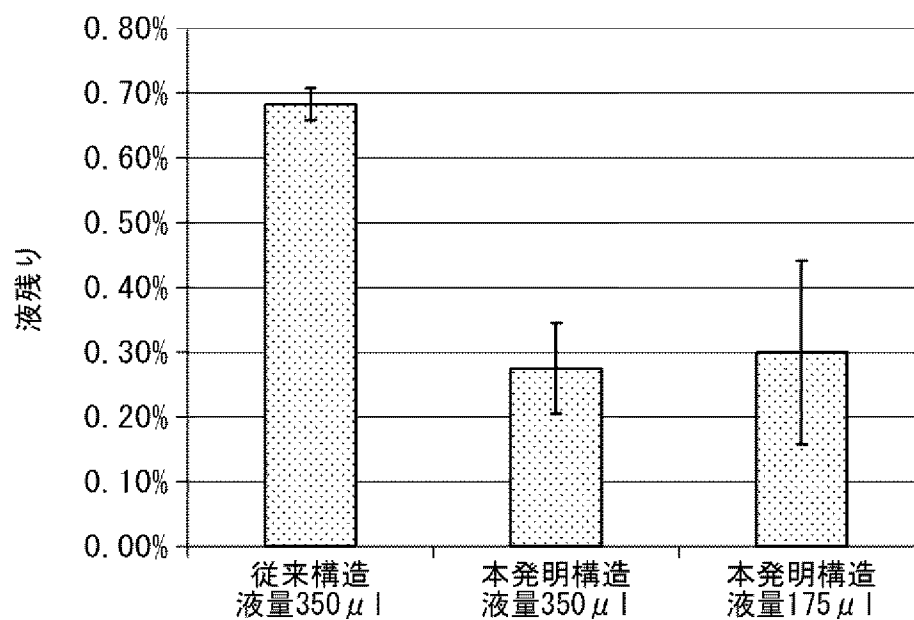
[図19]

図 1 9



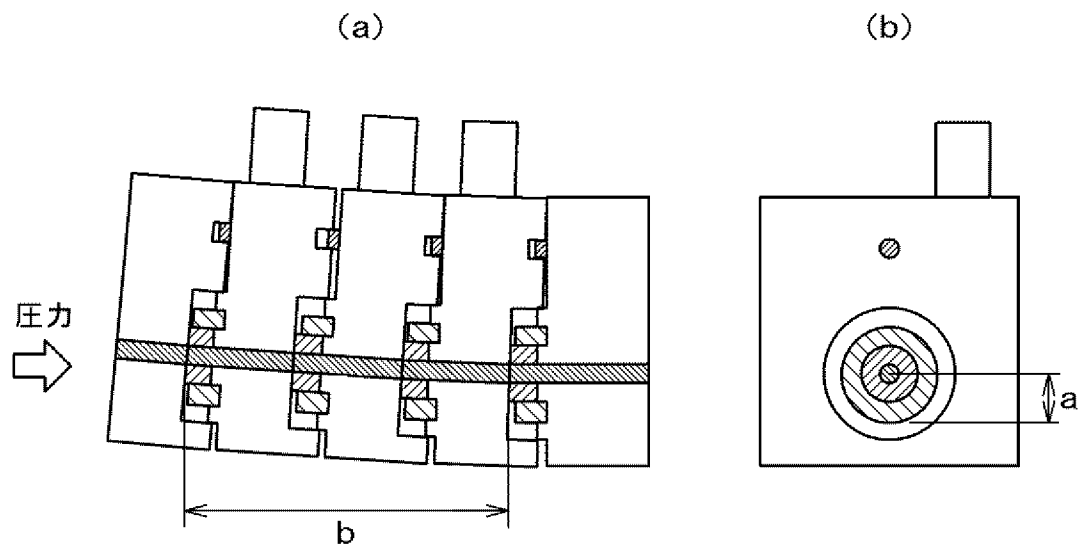
[図20]

図 2 0



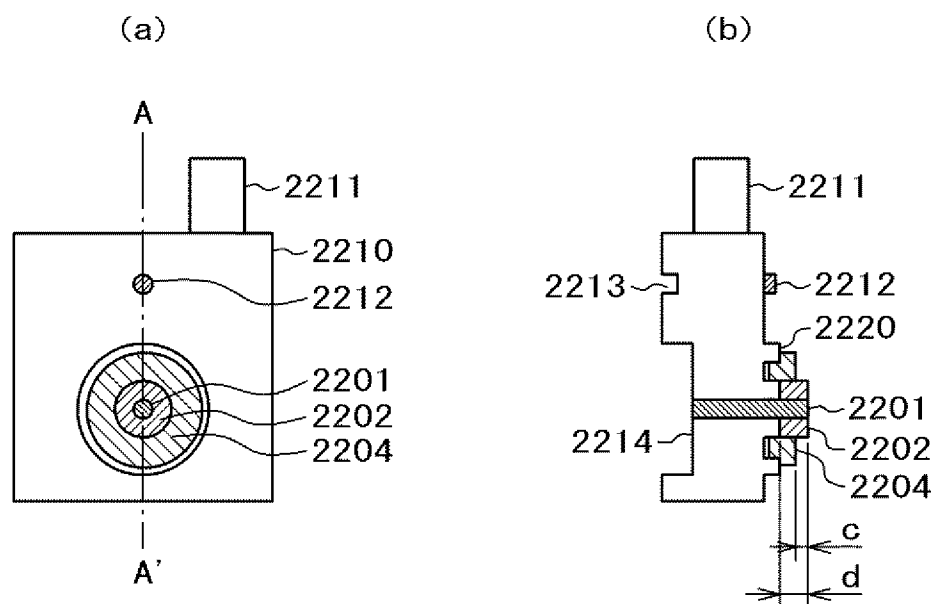
[図21]

図 2 1



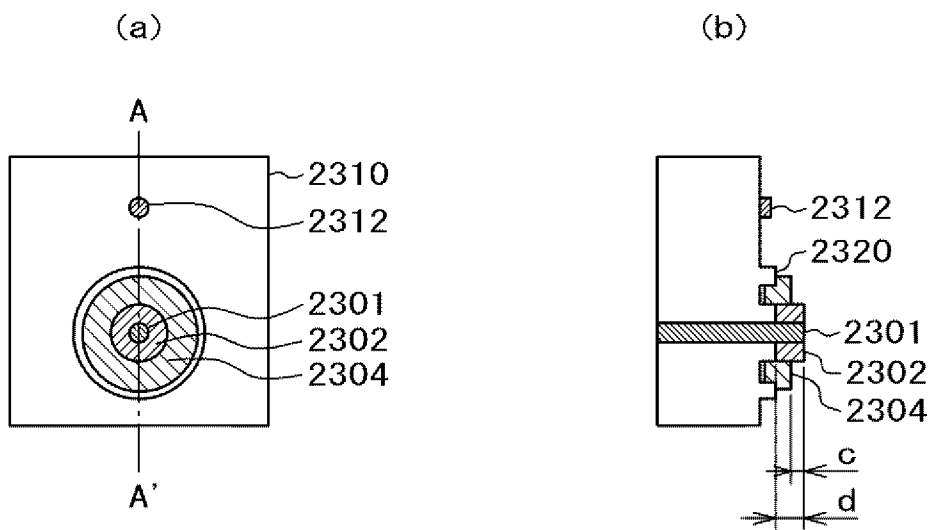
[図22]

図 2 2



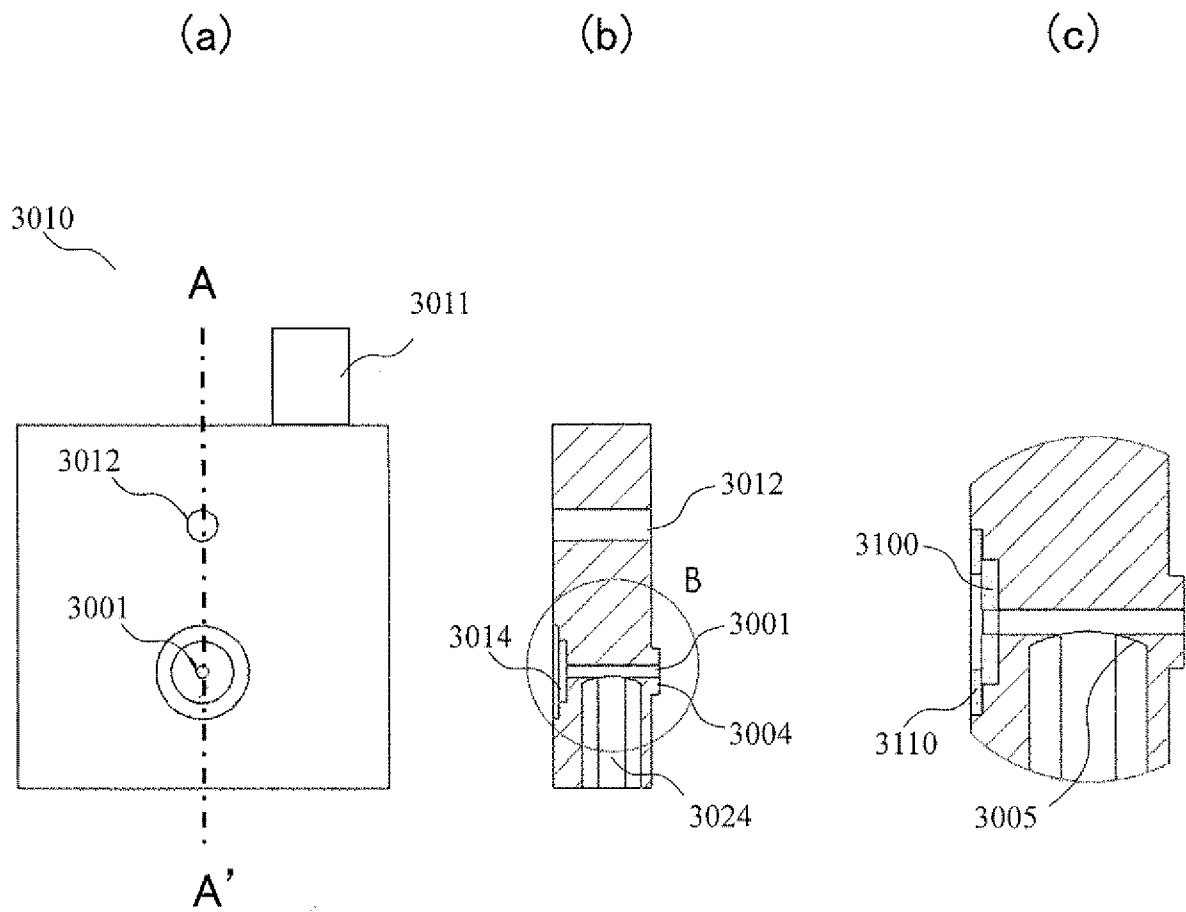
[図23]

図 23



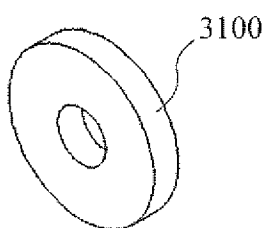
[図24]

図 2 4



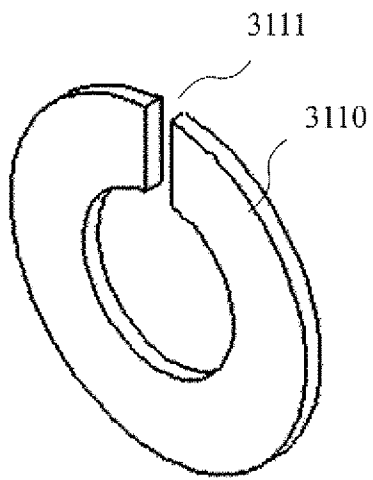
[図25]

図 2 5



[図26]

図 26



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/28(2006.01)i, G01N27/416(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/28, G01N27/416

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 86186/1988 (Laid-open	2, 4, 7, 9, 14, 16, 19, 21, 23, 25
Y	No. 7560/1990) (Horiba, Ltd.), 18 January 1990 (18.01.1990), claims; industrial field of application; examples; effects of the device; fig. 1 to 5 & US 4935117 A	11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 April 2015 (10.04.15)

Date of mailing of the international search report
21 April 2015 (21.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051719

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 27135/1990 (Laid-open No. 117755/1991) (Hitachi, Ltd.), 05 December 1991 (05.12.1991), examples; fig. 2, 3 (Family: none)	11
A	JP 7-140106 A (Olympus Optical Co., Ltd.), 02 June 1995 (02.06.1995), fig. 6 (Family: none)	1-26
A	JP 61-29751 A (Fresenius AG.), 10 February 1986 (10.02.1986), entire text; all drawings & US 4662208 A & EP 163976 A1 & DE 3416956 A	1-26
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 177412/1985 (Laid-open No. 86548/1987) (Hitachi, Ltd.), 02 June 1987 (02.06.1987), entire text; all drawings (Family: none)	1-26
A	JP 58-179350 A (AVL AG.), 20 October 1983 (20.10.1983), entire text; all drawings & US 4496512 A & GB 2014734 A & DE 2854444 A & CH 642748 A & AT 420078 A	1-26
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 102132/1989 (Laid-open No. 40558/1991) (Toa Denpa Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 April 1991 (18.04.1991), entire text; all drawings (Family: none)	1-26

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/28(2006.01)i, G01N27/416(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/28, G01N27/416

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	日本国実用新案登録出願 63-86186 号(日本国実用新案登録出願公開 2-7560 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム（株式会社堀場製作所）1990.01.18, 特許請求の範囲、	2, 4, 7, 9, 14, 16, 19, 21, 23, 25
Y	[産業上の利用分野]、[実施例]、[考案の効果]、第 1 - 5 図 & US 4935117 A	11
Y	日本国実用新案登録出願 2-27135 号(日本国実用新案登録出願公開 3-117755 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム（株式会社日立製作所）1991.12.05, [実施例]、第 2, 3 図（ファミリーなし）	11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

黒田 浩一

2 J

9 2 1 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-140106 A (オリンパス光学工業株式会社) 1995. 06. 02, 第 6 図 (ファミリーなし)	1-26
A	JP 61-29751 A (フレセニウス・アーゲー) 1986. 02. 10, 全文、全図 & US 4662208 A & EP 163976 A1 & DE 3416956 A	1-26
A	日本国実用新案登録出願 60-177412 号 (日本国実用新案登録出願公開 62-86548 号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマ イクロフィルム (株式会社日立製作所) 1987. 06. 02, 全文、全図 (フ ァミリーなし)	1-26
A	JP 58-179350 A (アー・フアウ・エル・アー・ゲー) 1983. 10. 20, 全 文、全図 & US 4496512 A & GB 2014734 A & DE 2854444 A & CH 642748 A & AT 420078 A	1-26
A	日本国実用新案登録出願 1-102132 号 (日本国実用新案登録出願公開 3-40558 号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイ クロフィルム (東亜電波工業株式会社) 1991. 04. 18, 全文、全図 (フ ァミリーなし)	1-26