

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-157018

(P2004-157018A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 1 N 21/64

F I

G O 1 N 21/64

Z

テーマコード (参考)

2 G O 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-323114 (P2002-323114)

(22) 出願日 平成14年11月6日 (2002.11.6)

(71) 出願人 000219451

東亜ディーケーケー株式会社

東京都新宿区高田馬場1丁目29番10号

(74) 代理人 100075638

弁理士 倉橋 暎

(72) 発明者 浦田 美由貴

東京都新宿区高田馬場1丁目29番10号

東亜ディーケーケー株式会社内

Fターム(参考) 2G043 AA01 BA14 BA15 CA03 DA09

EA01 FA07 HA01 HA02 JA02

KA02 KA03 KA05 KA09 LA02

NA01 NA06 NA13

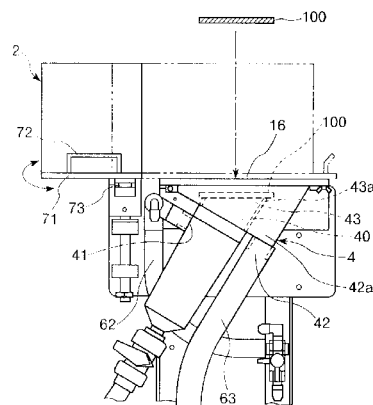
(54) 【発明の名称】 蛍光検出装置の感度校正方法及び蛍光検出装置

(57) 【要約】

【課題】無試薬にて極めて簡便に蛍光検出装置の感度校正を行うことのできる蛍光検出装置の感度校正方法、及び該方法を採用した蛍光検出装置を提供する。

【解決手段】試料の発する蛍光を光検出器21aにより検出する蛍光検出装置1の感度校正方法は、所定条件により検出される蛍光強度の情報が予め求められた固体標準蛍光体100を感度校正標準として用い、光検出器21aが固体標準蛍光体100の発する蛍光を検出した際の出力と上記の情報とに基づいて光検出器21aの出力を補正する構成とする。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

試料の発する蛍光を光検出器により検出する蛍光検出装置の感度校正方法において、所定条件により検出される蛍光強度の情報が予め求められた固体標準蛍光体を感度校正標準として用い、前記光検出器が前記固体標準蛍光体の発する蛍光を検出した際の出力と、前記情報とに基づいて前記光検出器の出力を補正することを特徴とする蛍光検出装置の感度校正方法。

【請求項 2】

前記固体標準蛍光体は、蛍光プラスチック又は蛍光ガラスを備えることを特徴とする請求項 1 の蛍光検出装置の感度校正方法。

10

【請求項 3】

前記蛍光プラスチックは蛍光色のアクリルであることを特徴とする請求項 2 の蛍光検出装置の感度校正方法。

【請求項 4】

前記固体標準蛍光体は、基体上に蛍光塗料を塗布して成ることを特徴とする請求項 1 の蛍光検出装置の感度校正方法。

【請求項 5】

前記固体標準蛍光体は、基体上に、蛍光塗料を塗布したシート部材若しくは蛍光性シート部材を添着して成ることを特徴とする請求項 1 の蛍光検出装置の感度校正方法。

【請求項 6】

前記固体標準蛍光体は、更に減光手段が設けられて成ることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかの項に記載の蛍光検出装置の感度校正方法。

20

【請求項 7】

前記固体標準蛍光体は、板状形状であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかの項に記載の蛍光検出装置の感度校正方法。

【請求項 8】

前記固体標準蛍光体を、前記光検出器が試料の発する蛍光を検出する際の該試料から前記光検出器への光路上に配置して、その蛍光を前記光検出器で検出することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかの項に記載の蛍光検出装置の感度校正方法。

【請求項 9】

前記固体標準蛍光体を、試料の発する蛍光を前記光検出器が検出する際の該試料の前記光検出器と対向する面と略同一平面に配置することを特徴とする請求項 8 の蛍光検出装置の感度校正方法。

30

【請求項 10】

試料の発する蛍光を検出する光検出器と、所定条件により検出される蛍光強度の情報が予め求められた固体標準蛍光体と、前記光検出器が前記固体標準蛍光体の発する蛍光を検出した際の出力と前記情報とに基づいて前記光検出器の出力を補正する補正手段と、を有することを特徴とする蛍光検出装置。

【請求項 11】

更に、前記情報を記憶する記憶手段を有することを特徴とする請求項 10 の蛍光検出装置。

40

【請求項 12】

更に、前記固体標準蛍光体を、前記光検出器により蛍光を検出し得る検出位置と検出し得ない待避位置との間で移動させる移動手段を有することを特徴とする請求項 10 又は 11 の蛍光検出装置。

【請求項 13】

試料の発する蛍光を検出する光検出器と、所定条件により検出される蛍光強度の情報が予め求められた固体標準蛍光体と、前記固体標準蛍光体を、前記光検出器により蛍光を検出し得る検出位置と検出し得ない待避位置との間で移動させる移動手段と、を有することを特徴とする蛍光検出装置。

50

【請求項 1 4】

更に、前記光検出器が前記固体標準蛍光体の発する蛍光を検出した際の出力と前記情報とに基づいて前記光検出器の出力を補正する補正手段を有することを特徴とする請求項 1 3 の蛍光検出装置。

【請求項 1 5】

更に、前記情報を記憶する記憶手段を有することを特徴とする請求項 1 4 の蛍光検出装置。

【請求項 1 6】

更に、励起光源を有し、前記検出位置において前記固体標準蛍光体は前記励起光源からの励起光を受けて蛍光を発し、該蛍光を前記光検出器により検出することを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 5 のいずれかの項に記載の蛍光検出装置。 10

【請求項 1 7】

前記移動手段は、試料の発する蛍光を前記光検出器で検出する際の該試料から前記光検出器への光路上に前記固体標準蛍光体を導入し、又該光路から待避させることを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 6 のいずれかの項に記載の蛍光検出装置。

【請求項 1 8】

前記移動手段は、試料の発する蛍光を前記光検出器で検出する際の該試料の前記光検出手段と対向する面と略同一平面に前記固体標準蛍光体を導入することを特徴とする請求項 1 7 の蛍光検出装置。

【請求項 1 9】

前記固体標準蛍光体は、蛍光プラスチック又は蛍光ガラスを備えることを特徴とする請求項 1 0 ～ 1 8 のいずれかの項に記載の蛍光検出装置。 20

【請求項 2 0】

前記蛍光プラスチックは蛍光色のアクリルであることを特徴とする請求項 1 9 の蛍光検出装置。

【請求項 2 1】

前記固体標準蛍光体は、基体上に蛍光塗料を塗布して成ることを特徴とする請求項 1 0 ～ 1 8 のいずれかの項に記載の蛍光検出装置。

【請求項 2 2】

前記固体標準蛍光体は、基体上に、蛍光塗料を塗布したシート部材若しくは蛍光性シート部材を添着して成ることを特徴とする請求項 1 0 ～ 1 8 のいずれかの項に記載の蛍光検出装置。 30

【請求項 2 3】

前記固体標準蛍光体は、更に減光手段が設けられて成ることを特徴とする請求項 1 9 ～ 2 2 のいずれかの項に記載の蛍光検出装置。

【請求項 2 4】

前記固体標準蛍光体は、板状形状であることを特徴とする請求項 1 0 ～ 2 3 のいずれかの項に記載の蛍光検出装置。

【請求項 2 5】

試料の発する蛍光を検出した際の前記光検出器の出力に基づいて試料の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類濃度、BOD又は水中油分濃度を測定することを特徴とする請求項 1 0 ～ 2 4 のいずれかの項に記載の蛍光検出装置。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、試料の発する蛍光を光検出器により検出する蛍光検出装置の感度校正方法及び蛍光検出装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、測定対象、測定対象の反応生成物、或いは測定対象と反応する試薬の蛍光（強度、 50

消光時間を含む。)を測定することにより、測定対象の存否及び／又は濃度を測定する蛍光分析が広く利用されている。蛍光分析は、測定対象の蛍光特性が特定されていれば、高感度であり、微量成分の分析などにとって重要な測定手段の1つとなっている。

【0003】

例えば、本発明者は、特許文献1において、蛍光測定を利用して試料水、例えば河川水、湖沼水中の陰イオン界面活性剤濃度、BOD（生物化学的酸素要求量）などの水質指標を測定する方法を提案した。

【0004】

試料水中の陰イオン界面活性剤の測定方法としては、伝統的にメチレンブルー吸光光度法（JIS K 0102の30.1）が用いられている。しかし、この方法は、メチレンブルー溶液、クロロホルムをはじめ、酸、アルカリなどの多くの試薬を必要とし、又抽出操作など測定に複雑な操作を伴い、時間がかかるばかりか、相当の熟練を要する方法である。又、斯かる方法は連続測定に対応し得るものではない。他方、試料水のBODの測定方法としては、標準希釈法（JIS K 0102の21.）が広く用いられている。しかし、この方法は、測定結果が得られるまで5日という長時間がかかり、又多くの試薬、植種などを要し、操作が煩雑で、しかも相当の熟練を要するものである。そして、この方法は、到底連続測定に対応し得るものではない。

【0005】

これに対して、本発明者が提案した蛍光測定を利用した水質測定方法及び装置（特許文献1）によれば、試料水の陰イオン界面活性剤（特に、スルホン酸形陰イオン界面活性剤である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類（LAS））、BODなどの水質指標を非接触、無試薬にて測定することができ、更には連続測定への対応も可能である。

【0006】

この方法は、概略、特定波長の励起光を照射した際に、標準試料水が発する特定波長の蛍光強度と、標準試料水のLAS濃度若しくはBODとの相関（検量線）を予め求めておき、この関係を利用することにより、同条件で蛍光測定を行って実試料水のLAS濃度若しくはBODを測定するものである。

【0007】

斯かる方法によれば、予め求めた検量線を用いることで、実試料水の測定時には、単に試料水に特定波長の励起光を照射して特定波長の蛍光を測定することにより、無試薬、非接触にてLAS濃度を測定することができ、しかも連続測定が可能である。

【0008】

【特許文献1】

特願2001-265089

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、蛍光検出装置が備える光電子増倍管などの光検出器の感度は、経時的に変化することがある。そのため、定期的に光検出器の感度校正を行うことが望ましい。

【0010】

従来、蛍光検出装置における光検出器の感度校正（以下、単に「感度校正」という。）は、硫酸キニーネ溶液などの感度校正用試薬を用いて行う。或いは、定期的に測定対象成分の標準試料を用いて検量線を作製し直すことも考えられる。

【0011】

しかしながら、このように定期的に試薬を用いて感度校正をしたり、標準試料を用いて検量線を作製し直したりするのでは、操作が煩雑になり、ランニングコストの増大を招来する他、特に、上記本発明者の提案する水質測定方法及び装置などにおいては、無試薬にて極めて簡便に水質指標の測定を行いうるというメリットが半減してしまう。

【0012】

又、感度校正に用いる試薬の中には、経時変化や、紫外線によって劣化して蛍光特性が変化するものがあり、感度校正標準としての安定性を保つことができない。

10

20

30

40

50

【0013】

又、上記水質測定装置にあっては、測定対象成分であるLASは、紫外線によって分解されてしまうため、LASで感度校正を行おうとすれば、常にLASを供給しなければならず、ランニングコスト、操作の煩雑さの点で問題がある。

【0014】

更に、上述のような感度校正用試薬、例えば、硫酸キニーネ溶液などは、その蛍光強度が温度に対して極めて敏感であることが分かった。従って、上記水質測定装置など、蛍光検出装置が屋外などの温度変化が大きい場所に設置される場合、その試薬を用いた感度校正自体が不可能となる。或いは温度制御のために複雑な機構を備えなければならなくなる。

【0015】

従って、本発明の目的は、無試薬にて極めて簡便に蛍光検出装置の感度校正を行うことのできる蛍光検出装置の感度校正方法、及び該方法を採用した蛍光検出装置を提供することである。

【0016】

本発明の他の目的は、温度変化に影響されることなく、常に安定した感度校正が可能な感度校正方法、及び該方法を採用した蛍光検出装置を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

上記目的は本発明に係る蛍光検出装置の感度校正方法及び蛍光検出装置にて達成される。要約すれば、第1の本発明は、試料の発する蛍光を光検出器により検出する蛍光検出装置の感度校正方法において、所定条件により検出される蛍光強度の情報が予め求められた固体標準蛍光体を感度校正標準として用い、前記光検出器が前記固体標準蛍光体の発する蛍光を検出した際の出力と、前記情報とに基づいて前記光検出器の出力を補正することの特徴とする蛍光検出装置の感度校正方法である。又、本発明の他の実施態様によると、前記固体標準蛍光体を、前記光検出器が試料の発する蛍光を検出する際の該試料から前記光検出器への光路上に配置して、その蛍光を前記光検出器で検出する。一実施態様では、前記固体標準蛍光体を、試料の発する蛍光を前記光検出器が検出する際の該試料の前記光検出器と対向する面と略同一平面に配置する。

【0018】

第2の本発明によると、試料の発する蛍光を検出する光検出器と、所定条件により検出される蛍光強度の情報が予め求められた固体標準蛍光体と、前記光検出器が前記固体標準蛍光体の発する蛍光を検出した際の出力と前記情報とに基づいて前記光検出器の出力を補正する補正手段と、を有することを特徴とする蛍光検出装置が提供される。本発明の一実施態様によると、蛍光検出装置は更に、前記固体標準蛍光体を、前記光検出器により蛍光を検出し得る検出位置と検出し得ない待避位置との間で移動させる移動手段を有する。

【0019】

第3の本発明によると、試料の発する蛍光を検出する光検出器と、所定条件により検出される蛍光強度の情報が予め求められた固体標準蛍光体と、前記固体標準蛍光体を、前記光検出器により蛍光を検出し得る検出位置と検出し得ない待避位置との間で移動させる移動手段と、を有することを特徴とする蛍光検出装置が提供される。本発明の一実施態様によると、蛍光検出装置は更に、前記光検出器が前記固体標準蛍光体の発する蛍光を検出した際の出力と前記情報とに基づいて前記光検出器の出力を補正する補正手段を有する。

【0020】

上記第2、第3の本発明の一実施態様では、蛍光検出装置は更に、励起光源を有し、前記検出位置において前記固体標準蛍光体は前記励起光源からの励起光を受けて蛍光を発し、該蛍光を前記光検出器により検出する。一実施態様では、前記移動手段は、試料の発する蛍光を前記光検出器で検出する際の該試料から前記光検出器への光路上に前記固体標準蛍光体を導入し、又該光路から待避させる。又、一実施態様では、前記移動手段は、試料の発する蛍光を前記光検出器で検出する際の該試料の前記光検出手段と対向する面と略同一平面に前記固体標準蛍光体を導入する。又、蛍光検出装置は更に、前記情報を記憶する記

10

20

30

40

50

憶手段を有してよい。

【0021】

上記各本発明の一実施態様によると、前記固体標準蛍光体は、蛍光プラスチック又は蛍光ガラスを備える。好ましい一実施態様では、前記蛍光プラスチックは蛍光色のアクリルである。他の実施態様では、前記固体標準蛍光体は、基体上に蛍光塗料を塗布して成る。更に他の実施態様では、前記固体標準蛍光体は、基体上に、蛍光塗料を塗布したシート部材若しくは蛍光性シート部材を添着して成る。又、前記固体標準蛍光体は、更に減光手段が設けられて成るものであってもよい。好ましい一実施態様では、前記固体標準蛍光体は、板状形状である。

【0022】

又、上記各本発明の一実施態様によると、前記蛍光検出装置は、試料の発する蛍光を検出した際の前記光検出器の出力に基づいて試料の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類濃度、BOD又は水中油分濃度を測定する。

【0023】

本明細書において、蛍光とは、励起刺激（光量子、電子、電界、化学反応、機械的応力）によって起こる発光であって、刺激を取り去ると直ちに消滅する発光のみならず、その後も発光が持続する光をも含むものとする。励起刺激は、好ましくは光（励起光）であり、可視線、紫外線その他、赤外線、X線、 α 線、 β 線などの放射線をも含むものとする。

【0024】

又、本明細書において、紫外線とは波長190nm～400nmの光線のことをいう。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る蛍光検出装置の感度校正方法及び蛍光検出装置を図面に則して更に詳しく説明する。

【0026】

実施例1

図1及び図2を参照して、本発明を適用し得る蛍光検出装置の一実施例について説明する。本実施例では、上記特許文献1に記載されたものと基本的には同一の水質測定装置に本発明を適用する。

【0027】

この水質測定装置は、試料水に少なくとも2つの異なる波長の紫外線を照射し、各波長の紫外線により試料水が発する特定波長の蛍光強度を測定し、各波長の紫外線に対する該特定波長の蛍光強度情報に基づいて試料水の特定の水質指標、例えば、試料水中の陰イオン界面活性剤の濃度、BODを測定することができる。

【0028】

ここでは、水質指標として試料水の陰イオン界面活性剤、特に、スルホン酸形陰イオン界面活性剤である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類（LAS）を連続的に測定（モニター）する場合を例に説明する。

【0029】

図10に示すように、LAS標準液の濃度（約0.1mg/L～3mg/L）と、励起波長210nm、測定波長290nmでの蛍光強度とには略線形の相関がある（相関1）。又、同様に、励起波長230nm、測定波長290nmでの蛍光強度も略線形の関係にある（相関2）。従って、励起波長として210nm或いは230nmを用い、測定波長として290nmの蛍光強度を測定することで、試料水中のLASの定量が可能である。

【0030】

しかし、河川水、湖沼水などは水系により水質が異なり、紫外線により励起されて発する蛍光がそれぞれで大きく異なることから、ブランクにバラツキがある。このために、上記励起波長の何れか1つによる波長290nmの蛍光強度を測定することによって、より低濃度の測定は極めて困難であった。

【0031】

10

20

30

40

50

そこで、上記特許文献1において本発明者が提案したように、励起波長230nm、210nmのそれぞれを試料水に照射した際の、測定波長290nmにおける蛍光強度の差を求め、これとLAS濃度との相関（相関3）を検量線として用いる。即ち、測定時には、試料水に中心波長210nm、230nmの紫外線を照射し、それぞれの波長の紫外線により励起されて試料水が発する蛍光（測定波長290nm）を検出する。そして、これらの差を求めて、上記検量線を用いてLAS濃度を求める。

【0032】

これにより、水質の異なる試料水によってブランクが変化する場合にも、その影響を軽減或いは除外することが可能であり、より低濃度（例えば、0.2mg/L以下）の測定も極めて高精度に行うことができる。

10

【0033】

図1に模式的に示すように、蛍光検出装置としての水質測定装置1は、検出部2、制御部3、試料水収容部としての試料槽4、操作部5を有し、斯かる構成により、水質測定装置1は、試料槽4に所定の流量にて連続的に導入される試料水中のLAS濃度の連続測定を行う。

【0034】

試料水は、ポンプ61により、所望の試料水供給源、例えば、河川から流入口41に接続された管路62を介して試料槽4に流入する。又、試料槽4に導入された試料水は、オーバーフローして、流出口42から、これに接続された管路63を介して所定の排出先、例えば試料水供給源に排出される。又、試料水供給源から管路62への試料水の導入、管路63からの試料水の排水は、弁64、65によってそれぞれ制御される。

20

【0035】

検出部2は、試料槽4に導入された試料水に、所定の励起光、即ち、本実施例では特定波長（230nm、210nm）の紫外線を照射し、又試料水が発した特定波長（290nm）の蛍光を検出してその強度に応じた電気信号を制御部3へ出力する。

【0036】

図2は、水質測定装置1の検出部2をより詳しく示す。検出部2の投光部10は、光源10a、レンズ系12、励起波長選択手段13などを備えている。本実施例では、光源10aとして、波長200nm～800nmの光を発するXeフラッシュランプ（キセノン放電管）を用いた。光源10aから出射された光は、レンズ系12によって励起波長選択手段13に導かれて、更にダイクロイックミラー14へと向けられる。本実施例では、励起波長選択手段13は、分光手段として中心波長210nmの励起光を透過させる干渉膜帯域透過フィルタとされる第1の光学フィルタ13aと、中心波長230nmの励起光を透過させる第2の光学フィルタ13bとを備えている。励起波長選択手段13は、第1、第2の光学フィルタ13a、13bを、回転体であるフィルタ支持体13cに支持している。フィルタ支持体13cは、後述する制御部3の指示により回転駆動され、順次所望の光学フィルタを、光源10aからの光束が通過する位置に配置する。これにより、所望のタイミングで所望の励起光を試料水に照射する。

30

【0037】

ダイクロイックミラー14は、波長260nm以上の光を透過し、それより短い波長の光を反射する。従って、波長210nm、230nmの紫外線はダイクロイックミラー14によって反射される。ダイクロイックミラー14で反射された励起光は、略直角に光軸を曲げられ、本実施例では略鉛直下方に差し向けられる。そして、この励起光は、光路16を導かれて試料槽4中の試料水に照射される。光路16中にはレンズ系15が配置されており、励起光は試料水の略液面に集束される。

40

【0038】

一方、上述のようにして励起光が照射された試料水が発する蛍光は、レンズ系15を介してダイクロイックミラー14へと導かれ、更にダイクロイックミラー14を透過して蛍光検出部21に向かう。

【0039】

50

蛍光検出部 21 は、光検出器 21 a、分光手段である干渉膜帯域透過フィルタとされる第 3 の光学フィルタ 19、レンズ系 20などを備えている。本実施例では、第 3 の光学フィルタ 19 は、中心波長 290 nm の光を透過する。そして、第 3 の光学フィルタ 19 を透過した蛍光は、レンズ系 20 により、光検出器 21 a に集束される。本実施例では、光検出器 21 a として光電子増倍管を用いた。

【0040】

光検出器 21 a は、感知した蛍光強度に応じた電気信号を発する。この信号は電流—電圧変換器（アンプ）、A/D 変換器などを備えた検出回路（図示せず）を介して、制御部 3 に入力される（図 1）。

【0041】

尚、投光部 10 から発され、ダイクロイックミラー 14 を透過した光は、参照用受光部 18 において、レンズ系 17 により参照用光検出器 18 a に集束される。参照用光検出器 18 a は受光量に応じた信号を発し、この信号は光源 10 a の光量制御のためにフィードバックされる。これにより、光源 10 a の光量安定化が図られている。又、検出部 2 における光学部品は全て遮光ケース 22 内に収められており、遮光ケース 22 と連結された光路 16 及び試料槽 4 も外光から遮光されている。

【0042】

制御部 3 は、演算手段 31、記憶手段 32などを備えており、記録手段 32 に格納されたプログラムに従って装置動作を統括的に制御すると共に、検出部 2 の出力、及び記憶手段 32 に格納された情報に基づいて演算処理し、試料水中の LAS 濃度に応じた信号を生成する。

【0043】

つまり、制御部 3 は、所定のタイミングで光源 10 a を点灯させると共に、励起波長選択手段 13 の第 1 の光学フィルタ 13 a、第 2 の光学フィルタ 13 b を光透過位置に移動させ、順次、励起波長 210 nm、230 nm の紫外線を、試料槽 4 に導入された試料水に照射する。そして、光検出器 10 a が感知した測定波長（290 nm）の蛍光の強度に応じた信号が制御部 3 に入力されると、演算手段 31 は、励起波長選択手段 13 の回転体 13 c の動作と同期して、何れの励起波長による蛍光強度であるかを認識すると共に、その強度を記憶手段 32 或いは演算手段 31 に内蔵の記憶部に記憶させる。

【0044】

又、予め記憶手段 32 には、図 10 に示すような検量線の情報（励起波長 230 nm、210 nm のそれぞれによる測定波長 290 nm の蛍光強度の差と、LAS 濃度との関係を示す情報（相関 3））が格納されている。演算手段 31 は、上述のようにして得た蛍光強度の検出値情報と、予め記憶手段 32 に記憶された上記検量線の情報とに基づいて演算し、試料水中の LAS 濃度に対応した情報を生成する。又、演算手段 31 は、斯かる情報に基づいて、操作部 5 の液晶ディスプレイなどとされる表示手段 51 に、所望の表示形態にて LAS 濃度測定値を示す情報を表示させる信号を生成する。操作部 5 は、測定値を表示する表示手段 51、装置の緒設定、測定の開始及び停止、所望のデータの入力などを行う入力手段 52 を備える。

【0045】

上記検量線の情報は、例えば、水質測定装置 1 の工場出荷時など、実試料水の測定前に、所定の標準試料水を用いた測定を行うことにより、或いは操作部 5 から入力したりすることによって、テーブル、演算式などの任意の形態にて記憶させることができる。

【0046】

尚、制御部 3 として、検出部 2 と通信可能に接続された、パーソナルコンピュータなどの外部機器を使用することも可能である。この場合、表示手段 51、入力手段 52 は、このコンピュータに付属のものであってよい。

【0047】

又、光源 10 a は、Xe フラッシュランプ（キセノン放電管）に限定されるものではなく、例えば、D₂ ランプ（重水素放電管）を用いることもでき、又、所望の波長の光を発す

10

20

30

40

50

るレーザ光源などの単色光源が入手可能であればそれを用いてもよい。更に、光検出器 21a としては、光電子増倍管の他、フォトダイオード、フォトリランジスタ、アバランシェフォトダイオードなどを適宜用いることができる。

【0048】

図 3 は、本実施例における、検出部 2 と試料槽 4 との配置関係をより詳しく示す。上述のように、試料水は、流入口 41 から試料槽本体 40 に流入する。試料槽本体 40 は、略円筒形状で、重力方向に対して傾斜して配置される。そして、試料槽本体 40 が試料水で満たされると、試料水は、試料槽本体 40 の上部開口部（測定用開口部）43 からオーバーフローして、流出路 42a を介して流出口 42 から排出される。試料水が測定槽本体 40 に所定の流量で供給されている状態で、測定用開口部 43 には、略平面の試料水の上面（以下、「測定面」という。）が形成される。検出部 2 は、この試料水の測定面に、ほぼ合焦するように、励起光を照射するようになっている。 10

【0049】

検出部 2 は、検出器支持台 71 上に適当に位置決めされて設置されている。検出器支持台 71 は、回動軸 73 を中心として揺動可能となっており、操作者は、所望時に把手 72 などを利用することによって、検出器支持台 71 を、試料槽 4 中の試料水からの蛍光を検出部 2 が検出し得る所定の閉鎖位置と、検出部 2（検出器支持台 71）を試料槽 4 上から待避させる開放位置との間で移動させることができる。このようにして検出器支持台 71 を試料槽 4 の上部から待避させると、測定用開口部 43 を開放することができる。 20

【0050】

上記水質測定装置によれば、試料水、例えば、河川水、湖沼水などの水質指標（水質汚染物）として、陰イオン界面活性剤、特に、スルホン酸形陰イオン界面活性剤（LAS など）の濃度を、非接触、無試薬にて連続的に測定を行うことができる。

【0051】

さて、前述のように、光検出器 21a の感度は、経時的に変化することがある。従って、定期的に感度校正をすることが望ましい。特に、低濃度の測定対象を高精度にて測定しようとする場合、この定期的な感度校正は欠かせないと言える。

【0052】

一方、従来一般に行われているような、一定濃度の硫酸キニーネ溶液などの感度校正標準試薬を用いた定期的な感度校正には、上述のように、試薬の経時的な若しくは紫外線に対する安定性、温度に対する蛍光強度の安定性、操作性、コスト面などで問題があり、特に、本実施例の水質測定装置 1 においては、無試薬測定のメリットを半減させてしまう。 30

【0053】

そこで、本実施例では、以下に説明する感度校正方法を採用する。

【0054】

本実施例の感度校正方法は、本発明に従って、所定条件により検出される蛍光強度の情報が予め求められた固体標準蛍光体を感度校正標準として用い、前記光検出器の出力を前記情報に基づいて補正することを含んで成る。

【0055】

つまり、固体標準蛍光体は、工場出荷時などに、感度校正が成された蛍光検出装置を用いて、所定条件（励起条件、測定波長、配置関係などを含む。）にて発する蛍光強度（光検出器の出力、該出力から導かれる蛍光強度値や測定対象の濃度などの指示値を含む。）の目盛り付けをする（以下、この目盛り付けされた値を「校正値」とよぶ。）。 40

【0056】

これにより、以後は、この目盛り付けされた固体標準蛍光体を感度校正標準として使用することで、無試薬にて感度校正を行うことができる。

【0057】

固体標準蛍光体は、励起刺激により、光検出器に導いた際に該光検出器の感度校正をし得る程度に一定の蛍光を発する、入手可能な如何なる固体の蛍光体をも含む。励起刺激は、好ましくは光（励起光）である。最も好ましくは、当該蛍光検出装置の試料測定時に用い 50

るものと同じである所定の励起光を照射したときに、当該蛍光検出装置の試料測定時に用いる測定波長を含む蛍光を、当該蛍光検出装置が備える光検出器の測定レンジ内の適当な強度にて発する固体標準蛍光体を用いる。

【0058】

本発明にて使用し得る蛍光体（蛍光材料）の背景となる理論、技術自体は、当業者には周知であり、入手し得る如何なる蛍光体も本願発明の設計変更の範囲内にある。

【0059】

好ましい固体標準蛍光体には、蛍光プラスチック、蛍光ガラス、蛍光体（蛍光塗料など）を基体上に適用したもの若しくは複数の基体層間に蛍光体層を中間層として保持したものなどが含まれる。

10

【0060】

蛍光プラスチックには、蛍光体を加えて成形したプラスチックがある。蛍光体は、無機蛍光体（無機蛍光顔料）、有機蛍光顔料、蛍光染料のいずれであってもよい。例えば、カナセ（株）から、商品名「カナセライト」として、又三菱レイヨン（株）から商品名「アクリライト」として蛍光色のアクリル板が入手可能である。

【0061】

尚、蛍光プラスチックの添加物として、或いは基体に塗布する塗料などとして単独若しくは他の成分との組み合わせにて用いられる無機蛍光体（無機蛍光顔料）としては、Ca、Ba、Mg、Zn、Cdなどの酸化物、硫化物、ケイ酸塩、リン酸塩、タングステン酸塩などを主成分とし、これにMn、Ag、Cu、Sb、Pbなどを活性剤として添加して焼成したもの、ハロゲン化リン酸塩蛍光体、希土類元素を付活剤として使用する希土類蛍光体などが挙げられる。例えば、日亜化学工業（株）から、商品名「ウルトラ・グローシリーズ」として、粉体塗料、ペイント、インク、染料、樹脂成形品、釉薬などに加工し得る蛍光製粉体材料を入手することができる。

20

【0062】

又、蛍光プラスチックの添加物として、或いは基体に塗布する塗料などとして単独若しくは他の成分との組合せにて用いられる有機蛍光顔料としては、典型的には、無色の樹脂粒子から成り、この樹脂が有色でかつ溶液中で強い蛍光を発し得るような染料を含んでいるものがある。このような蛍光顔料では、反射光に顔料からの蛍光が加わる。多くの蛍光顔料は、染料を担持したポリマーを塊状重合することによって製造する。例えば、蛍光を有する染料を、光の透過率がよく、染料に障害を与えないような合成樹脂と共に水に溶解し、重合固化させた後粉碎して製造する。蛍光顔料に用いられる染料としては、Rhodamine B（登録商標）、Rhodamine F5G（登録商標）（BASF社）、Xylene Red B（登録商標）（Sandoz Chemical社）、Fluorescent Yellow Y（登録商標）（L. B. Holiday社）、Maxilon Brilliant Flavine 10 GFF（登録商標）（CIBA-GEIGY社）、Alberta Yellow（登録商標）、Potomac Yellow（登録商標）（Day-Glo Color社）、Macrolex Fluorescent Yellow 10 GN（登録商標）（Bayer社）などがある。これらの蛍光顔料は、蛍光塗料、印刷インキとして使用し得るほか、合成樹脂（蛍光プラスチック）の製造にも用いることができる。

30

40

【0063】

蛍光ガラスとしては、ガラス構造中に蛍光性物質を形成したものがある。例えば、（株）住田光学ガラスから、商品名「ルミラスーG9」（主発光波長540nm、励起波長範囲200～390nm）、「ルミラスーR7」（主発光波長610nm、励起波長範囲200～420nm）、「ルミラスーB」（主発光波長405nm、励起波長範囲200～400nm）として、ガラスに蛍光活性イオンとなる希土類イオンを含有させた機能性蛍光ガラスを入手することができる。

【0064】

固体標準蛍光体は、所定の励起光が照射された際に発する蛍光が、当該蛍光検出装置が備

50

える光検出器の所定の測定レンジ内にあるように、単体で、或いは適当な減光手段と組み合わせる用いることができる。

【0065】

減光手段としては、例えば、測定波長の光を含む蛍光を吸収する、或いは励起光を吸収するようにされた材料、例えばガラス、プラスチックなどを用いることができる。使用に際し、このような材料を、固体蛍光体本体と光検出器との間、或いは励起光源と固体蛍光体本体との間に配置すればよい。

【0066】

固体標準蛍光体の形状は、特に限定されるものではないが、固体標準蛍光体の発する蛍光の強度の設定（調節）し易さ、蛍光検出装置における取り扱い易さ、入手し易さなどの設計上の制約から適宜選択すればよい。これら各観点から、固体標準蛍光体は、板状形状のものが好ましい。 10

【0067】

更に説明すると、図4は、本実施例の水質測定装置1の感度校正に使用し得る固体標準蛍光体100の一実施例を示す。図4の固体標準蛍光体100は、固体蛍光体本体としての蛍光板101と、減光手段としての減光板102とを、固定手段としてのビス103で固定して成る。

【0068】

蛍光板101、減光板102の組み合わせや厚さの設定は、光検出器の測定レンジ内の蛍光強度を得られるように適宜設定すればよい。例えば、入手可能な蛍光板101に対して減光板102の種類、厚さを変更することによって所望の蛍光強度を得ることができる。 20

【0069】

固定手段は、ビス止めに限定されるものではなく、熱結合、接着剤など任意の適当な手段を用いることができる。

【0070】

図5に示すように、蛍光板101が単体で所望のレンジ内の蛍光強度を得られるなら、当然、減光板102を設ける必要はない。又、蛍光板101は、同種若しくは異種のものを複数重ねて用いてもよい。

【0071】

又、図6（a）に示すように、適当なプラスチック板、ガラス板、金属板などとされる基体104上に、固体蛍光体本体として例えば上述のような蛍光顔料を含んで成る蛍光塗料（蛍光性薄膜）101aを塗布して固体標準蛍光体100を形成してもよい。或いは、図6（b）に示すように、蛍光体本体として蛍光塗料を塗布したシート（樹脂製など）若しくは蛍光性のシート（樹脂製など）自体101bに粘着剤105が適用されたシールを、基体104に添着してなるものであってもよい。更に、図6（c）に示すように、例えば、プラスチック板、ガラス板などから成る複数の基体（減光手段として作用するものであってもよい。）104a、104b間に、固体蛍光体本体として例えば上述のような蛍光顔料を含んでなる蛍光塗料（蛍光性薄膜）101cを中間層として保持したものであってもよい。図6（a）、（b）、（c）に示す態様においても、適宜減光手段と組み合わせる用いることができる。 30 40

【0072】

尚、基体104に蛍光塗料若しくは蛍光シール104を設けて成るものは、長期使用により剥離、めくれなどが起こることが考えられることから、蛍光プラスチック、蛍光ガラスなどの蛍光板101（図4又は図5）のように、その構造（組成）に蛍光体が組み込まれたものがより好ましい。

【0073】

（具体例1）

図4に示す蛍光板101として、蛍光色のアクリル板である板厚2mmのカナセライトNo. 6996（カナセ工業（株）製）を用い、減光板102として、透明色アクリル板である板厚3mmのスミベックスE No. 000（住友化学（株）製）を用い、それぞ 50

れ 85 mm × 72 mm の矩形板材の四隅各近傍を、ビス 103 で止めた。

【0074】

(具体例 2)

図 4 に示す蛍光板 101 として、蛍光色のアクリル板である板厚 3 mm のアクリライト No. 993 (三菱レイヨン (株) 製) を用い、減光板 102 として、透明色アクリル板である板厚 2 mm のスミベックス E No. 915 (住友化学 (株)) を用い、それぞれ 85 mm × 72 mm の矩形板材の四隅各近傍を、ビス 103 で止めた。

【0075】

(具体例 3)

図 4 に示す蛍光板 101 として、蛍光ガラスである板厚 2 mm のルミラス B ((株) 住田 10
光学ガラス) を用い、更に蛍光色のアクリル板である板厚 2 mm のアクリライト No.
993 (三菱レイヨン (株) 製) を用い、それぞれ 85 mm × 72 mm の矩形板材の四隅
各近傍を接着した。

【0076】

次に、本実施例の水質測定装置 1 における感度校正操作について更に説明する。

【0077】

固体標準蛍光体 100 は、例えば工場出荷時などに、感度校正用の標準試薬で感度校正済
の標準の蛍光検出装置を用いて、水質測定装置 1 における試料測定時と同条件の励起光を
固体標準蛍光体に照射し、水質測定装置 1 における試料測定時と同条件の蛍光を検出して 20
、その蛍光強度の情報 (光検出器の出力、該出力から導かれる蛍光強度値や測定対象の濃
度などの指示値を含む。) を、当該固体標準蛍光体 100 の固有の校正值情報として目盛
り付けをする。

【0078】

より具体的には、本実施例では、水質測定装置 1 と同様の構成の標準装置を用いて、実際
の感度校正時とほぼ同位置 (光源 10a、光検出器 21a との間の光路長などに関し) に
固体標準蛍光体 100 を配置する。励起波長 210 nm と 230 nm の紫外線を固体標準
蛍光体 100 に照射し、その時の測定波長 290 nm の蛍光強度の差を検出して、水質測
定装置 1 の指示値である LAS 濃度値 (mg/L) にて固体標準蛍光体 100 の目盛り付
けをした。但し、校正值は LAS 濃度指示値として目盛り付けすることに限定されるもの
ではなく、光検出器 21a の出力電圧値など、他の形態にて目盛り付けしてもよい。 30

【0079】

感度校正を行う際には、上述のようにして検出部 2 を試料槽 4 の上部から待避させること
により、試料槽 4 の測定用開口部 43 を開放し、この測定用開口部 43 の縁部 43a 上に
、固体標準蛍光体 100 を載置する (図 3)。

【0080】

図 4 に示す固体標準蛍光体 100 を用いる場合、減光板 102 が、検出部 2 の側、即ち、
上側になるように載置する。図 6 (a)、(b) に示す固体標準蛍光体を用いる場合は、
当然、固体蛍光体本体 101a、101b が検出部 2 の側になるように載置する。

【0081】

これにより、固体標準蛍光体 100 は、検出部 2 を所定の閉鎖位置に戻した際に、光検出 40
器 21a により蛍光を検出し得る検出位置、本実施例では、試料測定時における試料槽 4
中の試料の測定面から光検出器 21a への光路上に配置される。この検出位置において、
固体標準蛍光体 100 は、光源 10a からの励起光の照射を受ける。更に、本実施例では
、固体標準蛍光体 100 は、水質測定装置 1 の試料測定時における試料槽 4 中の試料の測
定面と略同一平面に配置される。

【0082】

検出部 2 を所定の測定位置に戻し、感度校正モードにおいて、投光部 10 から、目盛り付
け時と同波長の励起光を固体標準蛍光体 100 に照射し、その時に固体標準蛍光体 100
が発する目盛り付け時と同波長の蛍光の強度を光検出器 21a で検出する。そして、操作
部 5 に設けられた入力手段 52 から、指示値が固体標準蛍光体 100 の校正值と合致する 50

ように、光検出器 21a の出力を補正する入力を行う。その後、次の感度補正時までは、試料測定時に斯かる補正值を考慮して演算処理がなされ、LAS 濃度が指示される。

【0083】

例えば、指示値が校正值よりも低下している場合には、その差分を補うように、光検出器 21a の出力を増加させる補正值を設定する入力を行う。これにより、その後の指示値は、光検出器 21a に斯かる補正值を加算したものに基づいて算出するようにする。

【0084】

尚、補正方法自体は、本発明においては任意である。例えば、感度校正モード中に校正值と同値になるように指示値を変化させるキーを設け、斯かる入力に基づいて演算手段 31 が補正值を算出する構成とすることができる。或いは、校正值自体を入力し或いは一度入力することにより記憶手段 32 に記憶させることにより、感度校正の開始キーにより蛍光測定を開始させた後は、演算手段 31 が蛍光の検出結果から自動的に補正值を算出する構成としてもよい。これら補正方法自体は、当業者には一般的なものであり、利用可能なものから適宜選択して用いればよい。

10

【0085】

(試験例 1)

次に、固体標準蛍光体 100 を用いた感度校正の安定性を試験した。

【0086】

図 7 に示すチャートは、水質測定装置 1 の環境温度を変化させながら、励起波長 210 nm、230 nm による、具体例 1 の固体標準蛍光体 100 の発する測定波長 290 nm の

20

蛍光強度の差を検出した結果を示す。

【0087】

図示するように、水質測定装置 1 の環境温度を約 -5°C ~ 45°C まで変化させ、検出部 2 の底部温度が約 1°C ~ 42°C まで変化した場合にも、固体標準蛍光体 100 の蛍光強度は極めて安定性が高く（変動は検出器感度のフルスケール（100%）に対して約 1.9%）、温度影響をほとんど受けないことが分かる。

【0088】

具体例 2、3 についても同様の試験を行ったが、共に蛍光強度は温度変化に対して極めて安定していた。

【0089】

一方、図 8 のチャートは、感度校正試薬として硫酸キニーネ水溶液（ $100\mu\text{g}/\text{l}$ ）を用い、その温度を 27°C 、 6°C 、 45°C と変化させた際の、励起波長 320 nm、測定波長 440 nm における蛍光強度を示す。

30

【0090】

図示するように、硫酸キニーネ水溶液蛍光強度は、温度変化に対して極めて敏感であり（変動は検出器感度のフルスケール（100%）に対して 36.5%）、安定した蛍光強度を得ることはできなかった。

【0091】

このように、固体標準蛍光体 100 は、温度変化に対してもその蛍光強度が極めて安定しており、本実施例の水質測定装置 1 のように、例えば蛍光検出装置が屋外に設置され、環境温度の変化が激しいことが予想される場合であっても、温度影響を受けずに、常に安定した感度校正を行うことができる。これにより、特別な温度制御手段を設ける必要もなく、コスト低減の効果もある。

40

【0092】

以上、本実施例によれば、無試薬にて極めて簡便に、又温度変化に影響されることなく安定して、感度校正を行うことができる。

【0093】

実施例 2

本実施例では、実施例 1 と概略同様の水質測定装置に、自動感度校正機構を持たせる。実施例 1 の水質測定装置 1 と同様の構成、機能を有する要素には同一符号を付し、その詳し

50

い説明は省略する。

【0094】

図9は、本実施例の自動感度校正機構を模式的に示す。

【0095】

本実施例では、水質測定装置1は、固体標準蛍光体100を光検出器21aにより蛍光を検出し得る検出位置と、検出し得ない待避位置との間で移動させる移動手段80を有する。本実施例では、該検出位置において固体標準蛍光体100は励起光源10aからの励起光を受けて蛍光を発し、該蛍光を光検出器21aにより検出するようになっており、移動手段80は、試料槽4中の試料の発する蛍光を光検出器21aで検出する際の該試料から光検出器21aへの光路上に固体標準蛍光体を導入し、又該光路から待避させることができる。固体標準蛍光体100は、実施例1と同様に、試料測定時の試料の測定平面と略同一平面上に導入するように構成することができる。

【0096】

更に説明すると、本実施例では、固体標準蛍光体100の移動手段80は、駆動源81、駆動伝達手段82、駆動伝達手段82を介して駆動源81によって移動される固体標準蛍光体の支持部材83と、を有している。

【0097】

斯かる移動手段80は、如何なる構造を有していてもよいが、例えば、同一直線上での往復移動、或いは揺動若しくは回転によって固体標準蛍光体100を検出位置と待避位置とで移動させる構成が挙げられる。即ち、例えばモータとされる駆動源81の駆動力を、ギア列及びプーリー、或いはカムなどの駆動伝達手段82を介して、案内手段（レール、支柱など）に沿って滑動可能な支持部材83に伝達し、固体標準蛍光体100を検出位置と待避位置との間で往復移動させることができる。又、モータとされる駆動手段81の駆動力を、駆動伝達手段としてのギア列を介して支持部材83としての回転体に伝達し、該回転体に偏心して取り付けられた固体標準蛍光体100を検出位置と待避位置との間で回転させることができる。駆動機構の構成は、当業者にとって単なる設計上の選択事項であり、本発明の範囲内にある。

【0098】

これにより、自動にて固体標準蛍光体100を所定の位置に配置させることができ、操作性は更に向上する。

【0099】

そして、本実施例の水質測定装置1では、制御部3が、光検出器21aが固体標準蛍光体100の発する蛍光を検出した際の出力と、予め目盛り付けされた固体標準蛍光体100の蛍光強度情報（校正值）とに基づいて光検出器21aの出力を補正する補正手段として機能し、自動的に光検出器21aの出力を補正する。

【0100】

制御部3は、例えば、操作部5の入力手段52からの操作者の指示により、或いは試料水中のLAS濃度を連続的に測定している間に所定期間毎に、感度校正モードを実施する。この際、上記駆動機構80を制御して固体標準蛍光体100を検出位置に導入する。そして、所定の励起光を固体標準蛍光体100に照射して、その時の蛍光を光検出器21aで検出する。

【0101】

制御部3の記憶手段32に、例えば、水質測定装置1の工場出荷時などに、実施例1にて説明したようにして目盛り付けされた固体標準蛍光体100の校正值を予め記憶させたり、或いは操作者が一度入力により記憶させたりすることによって、制御部3の演算手段31は、光検出器21aの検出結果と、記憶手段32に予め記憶されている校正值とに基づいて、光検出器21aの出力値の補正值を自動的に算出することができる。そして、次の感度校正時まで、この補正值を考慮して、LAS濃度の指示値を算出する。

【0102】

以上、本実施例によれば、固体標準蛍光体を感度校正標準の配置を自動化することができ

、更には、感度校正の自動化が可能である。特に、本実施例の水質測定装置1のように連続測定を行う蛍光検出装置においては、連続測定、自動測定の利点を最大限得ることができる。

【0103】

上記各実施例では、本発明を試料水中のLAS濃度を測定する水質測定装置1に適用した場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。上記特許文献1にて本発明者が提案したように、BODと、特定の励起波長・測定波長における試料水の蛍光強度との相関を利用して、試料水のBODを測定することができる（特許文献1参照）。図11は、（1）BODと、励起波長230nm、測定波長420nmにおける蛍光強度との関係、（2）BODと、励起波長210nm、測定波長420nmにおける蛍光強度との関係、（3）BODと、励起波長230nm、210nmのそれぞれによる測定波長420nmの蛍光強度の差との関係を示す。上述の実施例におけるLAS濃度の場合と同様、特に、上記（3）の相関を利用することにより、試料水のBODを無試薬にて高精度に、且つ、連続して測定することができる（特許文献1参照）。又、LAS濃度、BODの測定と同様に、水中油分濃度と特定励起波長・測定波長における試料水の蛍光強度との相関を利用して、試料水中の油分濃度を測定することができる。この場合、励起波長365nm、測定波長440nm以上（440nm以上で最も大きい光の強度を検出）とすることで、水中油分濃度と蛍光強度とに良好な相関が得られる。これらBOD、水中油分の蛍光測定においても本発明に従う感度校正方法を適用することにより、無試薬にて安定した感度校正を行うことができる。

10

20

【0104】

更に、本発明は、試料の発する蛍光を光検出器により検出することにより、測定対象、測定対象の反応生成物、或いは測定対象と反応する試薬の蛍光（強度、消光時間を含む。）を測定し、測定対象の存否及び／又は濃度、或いはその蛍光の特性（蛍光スペクトル、励起スペクトルなど）自体を測定する、任意の蛍光検出装置に広く適用可能である。

【0105】

例えば、一例として、被検物質を含む蛍光体を合成して検出又は定量を行うものに、ウランの定量法などがある。非蛍光物質である試料を化学反応によって発蛍光物質に変え、その蛍光を分析に利用するものに、アルミニウムを分析する方法がある。又、試薬に蛍光物質を用い、試料との反応による蛍光の消失を利用するものに、ローダミンBの蛍光消光を測定することによるタリウムの測定法などがある。この他、蛍光指示薬の蛍光の発生、消失又は変色を滴定の終点の指示に利用する中和、酸化還元、沈殿及び錯滴定、或いは塩基性溶液中でのホルムアルデヒドの酸化による発光を測定することによるホルムアルデヒドの測定、二酸化硫黄（ SO_2 ）の熱分解生成物の発光強度を測定することによる乾式の大気中 SO_2 濃度測定（ドライAP計）などの化学発光測定も一例として挙げられる。又、蛍光免疫検定法（蛍光イムノアッセイ）では、抗原或いは抗体を蛍光物質で標識し、抗原抗体反応による蛍光強度の減弱を利用して定量的に抗原抗体反応を追跡し、抗原或いは抗体を測定する。

30

【0106】

このように、本発明は広範囲の蛍光分析手法に用いられる蛍光検出装置において、例えば検量線の作成し直しなどの手間を省略して、無試薬にて低コスト、且つ、安定に簡易感度校正を行い得る点で極めて有用である。

40

【0107】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、試料の発する蛍光を光検出器により検出する蛍光検出装置の感度校正方法は、所定条件により検出される蛍光強度の情報が予め求められた固体標準蛍光体を感度校正標準として用い、光検出器が固体標準蛍光体の発する蛍光を検出した際の出力と上記の情報とに基づいて光検出器の出力を補正する構成とされるので、無試薬にて極めて簡便に蛍光検出装置の感度校正を行うことができ、又、温度変化に影響されることなく、常に安定した感度校正が可能である。

50

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明を適用し得る蛍光検出装置の一実施例の概略構成図である。

【図 2】図 1 の蛍光検出装置の検出部をより詳しく示す概略構成図である。

【図 3】図 1 の蛍光検出装置の検出部と試料槽との位置関係を示す正面図である。

【図 4】固体標準蛍光体の一実施例を示す側面図である。

【図 5】固体標準蛍光体の他の実施例を示す側面図である。

【図 6】(a)、(b)、(c) 固体標準蛍光体の更に他の実施例を示す側面図である。

【図 7】本発明に従う固体標準蛍光体を感度校正標準として使用した場合の感度校正の安定性を示すチャート図である。

【図 8】従来の方法に従って感度校正標準として硫酸キニーネ溶液を使用した場合の感度校正の安定性を示すチャート図である。 10

【図 9】本発明に従う蛍光検出装置の他の実施例の模式図である。

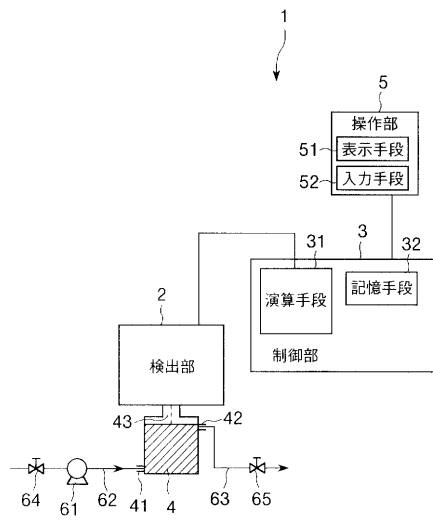
【図 10】L A S 濃度と蛍光強度との関係を示すグラフ図である。

【図 11】B O D と蛍光強度との関係を示すグラフ図である。

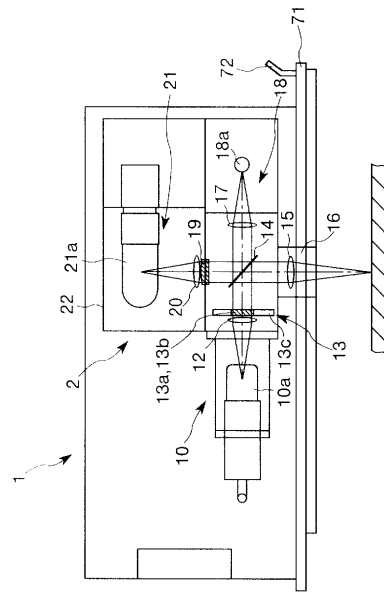
【符号の説明】

1	水質測定装置（蛍光検出装置）	
2	検出部	
3	制御部	
4	試料槽（試料水収容部）	
10	投光部	20
10a	光源	
21	蛍光検出部	
21a	光検出器	
31	演算手段	
32	記憶手段	
100	固体標準蛍光体	
101	固体蛍光体本体（蛍光色アクリル板，蛍光ガラス）	
102	減光手段	
103	ビス（固定手段）	
104	基体	30
105	粘着剤（固定手段）	

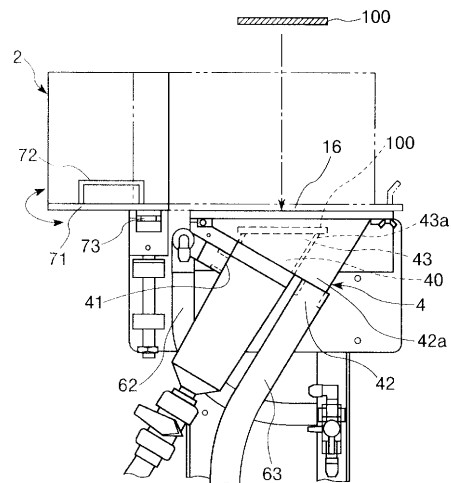
【図 1】



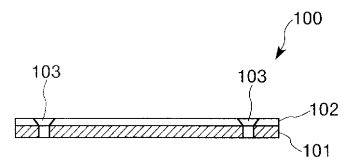
【図 2】



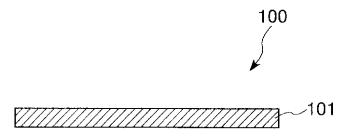
【図 3】



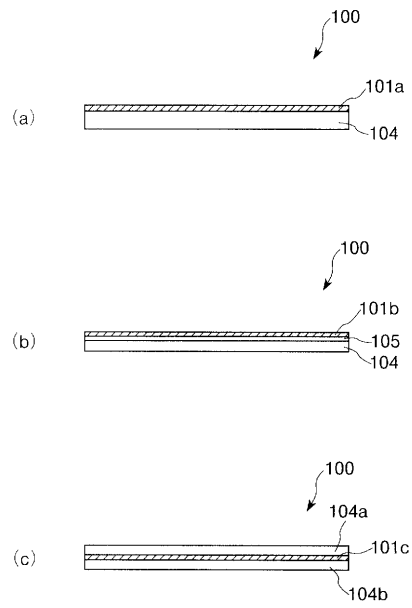
【図 4】



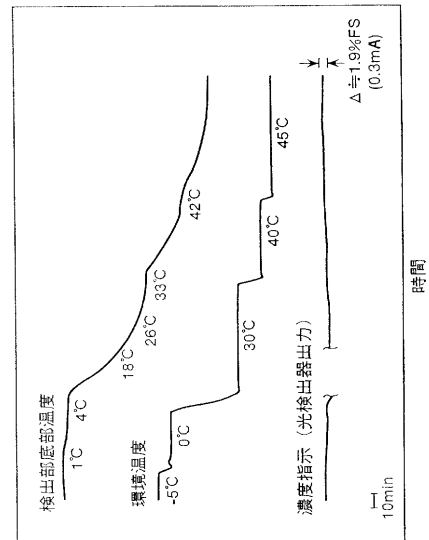
【図 5】



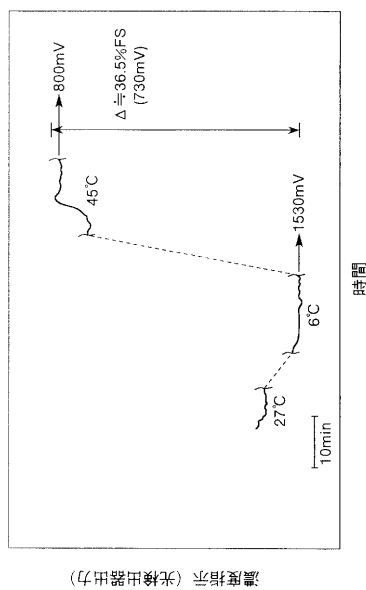
【図 6】



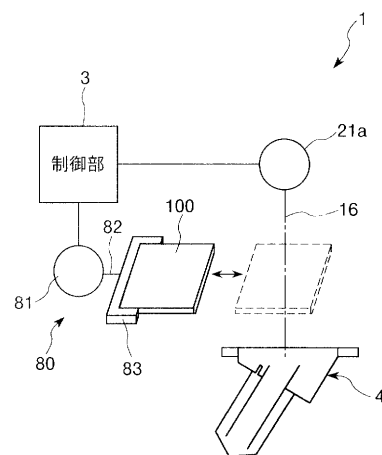
【図 7】



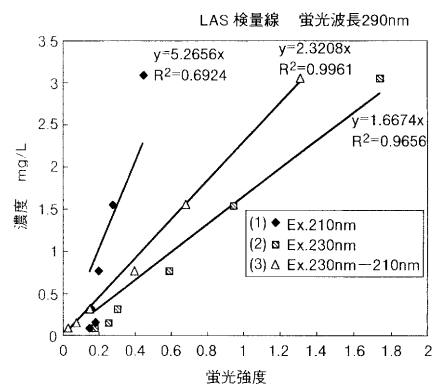
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【図 11】

