

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7542598号
(P7542598)

(45)発行日 令和6年8月30日(2024.8.30)

(24)登録日 令和6年8月22日(2024.8.22)

(51)国際特許分類		F I		
G 0 1 N	27/38 (2006.01)	G 0 1 N	27/38	3 0 1
G 0 1 N	27/26 (2006.01)	G 0 1 N	27/26	3 7 1 F
G 0 1 N	27/416(2006.01)	G 0 1 N	27/416	3 5 1 J
		G 0 1 N	27/416	3 5 1 B
		G 0 1 N	27/416	3 5 3 Z
請求項の数 6 (全15頁)				
(21)出願番号 特願2022-500270(P2022-500270)		(73)特許権者	501387839	
(86)(22)出願日 令和3年1月13日(2021.1.13)			株式会社日立ハイテク	
(86)国際出願番号 PCT/JP2021/000764			東京都港区虎ノ門一丁目17番1号	
(87)国際公開番号 WO2021/161704		(74)代理人	110001829	
(87)国際公開日 令和3年8月19日(2021.8.19)			弁理士法人開知	
審査請求日 令和5年7月31日(2023.7.31)		(72)発明者	ラーマ フタミラハユ	
(31)優先権主張番号 特願2020-23832(P2020-23832)			東京都港区虎ノ門一丁目17番1号	
(32)優先日 令和2年2月14日(2020.2.14)			株式会社日立ハイテク内	
(33)優先権主張国・地域又は機関		(72)発明者	三宅 雅文	
日本国(JP)			東京都港区虎ノ門一丁目17番1号	
		審査官	株式会社日立ハイテク内	
			大瀧 真理	
最終頁に続く				

(54)【発明の名称】 電解質分析装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数のイオン選択性電極と比較電極とを用いて試料中の特定イオンの濃度を測定する電解質分析装置において、

前記電解質分析装置における液体の送液、プローブの洗浄、および温度調整の少なくともいずれか1つに使用する希釈液を貯留する給水タンクと、

測定対象の試料を分注する検体分注装置と、

前記検体分注装置により分注された前記試料を前記希釈液で希釈する希釈槽と、

前記複数のイオン選択性電極と前記比較電極とを含む電解質分析部であって、前記給水タンクの前記希釈液のイオン濃度を測定する水質測定部と、

前記電解質分析装置を制御する制御装置とを備え、

前記制御装置は、前記試料中の特定のイオンの測定において前記比較電極に接する比較電極液を前記希釈液により複数の濃度に希釈し、前記電解質分析部でそれぞれ測定した測定結果から得られる傾きに基づいて、前記希釈液の水質が正常か異常かを判定する水質判定処理を行うことを特徴とする電解質分析装置。

【請求項2】

請求項1記載の電解質分析装置において、

前記比較電極液を前記希釈槽に吐出する比較電極液ノズルを有することを特徴とする電解質分析装置。

【請求項3】

請求項 1 記載の電解質分析装置において、
前記水質測定部の複数のイオン選択性電極は、塩化カリウムイオンを選択的に検出するイオン選択性電極を有し、
前記比較電極液は、塩化カリウムを含むことを特徴とする電解質分析装置。

【請求項 4】

請求項 1 - 3 の何れか一項に記載の電解質分析装置において、
前記制御装置は、前記水質判定処理において、前記希釈液の水質が異常であると判定された場合に、前記希釈液のイオン濃度に応じて予め定めた補正係数を用いて、前記試料の測定結果を補正することを特徴とする電解質分析装置。

【請求項 5】

請求項 1 - 3 の何れか一項に記載の電解質分析装置において、
前記水質判定処理において、前記希釈液の水質が異常であると判定された場合に、アラームを発することを特徴とする電解質分析装置。

【請求項 6】

請求項 1 - 3 の何れか一項に記載の電解質分析装置において、
前記希釈液はシステム水であることを特徴とする電解質分析装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解質分析装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電解質分析装置は、人体の血液、尿等の電解質溶液（以下、検体と称することがある）中に含まれる特定の電解質濃度を測定する装置であり、例えば、イオン選択性電極（ISE：Ion Selective Electrode）を利用して濃度測定を行うイオン選択性電極法を用いるものがある。電解質分析装置としては、例えば、フロー型電解質分析装置が知られている。フロー型電解質分析装置では、電解質溶液としての血清を直接、あるいは検体希釈液により希釈したサンプル溶液を、イオン選択性電極に供給し、イオン選択性電極と比較電極液との液間電位を測定する。続いて（又は測定に先立って）、イオン選択性電極に電解質濃度が既知である標準液を供給し、血清（又はサンプル溶液）と同様に比較電極液との液間電位を測定する。そして、標準液の液間電位と血清（又はサンプル溶液）の液間電位の 2 つの液間電位から血清（又はサンプル溶液）の電解質濃度を算出することができる。

【0003】

このような電解質分析装置による測定方法として、例えば、特許文献 1 には、塩素イオン選択性電極及び基準電極を被測定液に浸し、前記両電極の電位差により被測定液中の塩素イオン濃度を測定するにあたり、前記塩素イオン選択性電極として銀/塩化銀電極を用い、かつ電極に接触する溶液には塩化銀が飽和濃度溶存している塩素イオン濃度の測定方法が開示されている。

【0004】

また、特許文献 2 には、イオン選択性電極と比較電極と電位測定部とを有して前記イオン選択性電極に内部標準液又は検体を供給した際の電位差を前記電位測定部で測定する測定部と、前記測定部に前記内部標準液を含む試薬を供給する試薬供給部と、前記測定部で測定した電位差の情報を処理して前記内部標準液又は検体のイオン濃度を求める記録演算部と、前記記録演算部で求めた前記内部標準液のイオン濃度が予め設定した値の範囲に入っているかを判断するとともに前記記録演算部で求めた前記内部標準液のイオン濃度値を補正する濃度値補正・判断部と、前記濃度値補正・判断部で判定した結果を出力する出力部と、前記測定部と前記記録演算部と前記濃度値補正・判断部と前記出力部とを制御する制御部とを備え、前記試薬供給部は前記内部標準液などの試薬を収容するボトルを前記試薬の種類ごとにそれぞれ複数収納するボトル収納部と、前記ボトル収納部に収納された複数のボトルのそれぞれの内部の前記試薬の残量を検知して前記測定部に前記試薬を供給す

10

20

30

40

50

ることにより前記試薬の残量が予め設定した量よりも少なくなったボトルについて前記ボトル収納部に収納した同じ種類の試薬を収容するボトルで前記試薬の残量が前記予め設定した量よりも十分に多いボトルに切替えて前記測定部に前記試薬を供給するボトル切替え部を有し、前記濃度値補正・判定部は、前記試薬供給部において前記同じ種類の試薬を収容する複数のボトル間で前記測定部に前記試薬を供給するボトルを切り替えたときに、前記ボトルを切り替える前に前記記録演算部で求めた前記内部標準液又は検体のイオン濃度の情報を用いて前記同じ種類の試薬を収容するボトルを切り替えた後に前記記録演算部で求めた前記内部標準液又は検体のイオン濃度を補正する電解質濃度測定装置が開示されている。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0005】

【文献】特開平8-211016号公報

【文献】特開2018-17543号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記特許文献1に記載の従来技術においては、硝酸銀溶液(AgNO_3)を希釈液として用いている。しかしながら、希釈液に硝酸銀溶液を用いる場合には、環境負荷を考慮して排水処理が必要不可欠となり、この排水処理が処理コストや処理時間の増大を招いてしまう。特に、多くの測定処理を行う大規模な病院や臨床検査センターなどでは、希釈液の使用量や排水量が多くなるため、ランニングコストなどの負担が膨大なものになってしまう。

20

【0007】

また、上記特許文献2に記載の従来技術においては、希釈液の原液と純水とを混合することによって希釈液を生成している。しかしながら、この場合においても環境負荷を考慮すると排水処理が必要不可欠となってしまう、負担が大きくなってしまう。また、臨床検査分野においては、純水は規格化されたものではないため、その純水に含まれる不特定のイオンによって、電解質分析装置での測定結果に誤差が生じてしまう可能性がある。

【0008】

30

本発明は上記に鑑みてなされたものであり、測定結果の精度の低下を抑制しつつ、測定に係る負担を抑制することができる電解質分析装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本願は上記課題を解決する手段を複数含んでいるが、その一例を挙げるならば、複数のイオン選択性電極と比較電極とを用いて試料中の特定イオンの濃度を測定する電解質分析装置において、前記電解質分析装置における液体の送液、プローブの洗浄、および温度調整の少なくともいずれか1つに使用する希釈液を貯留する給水タンクと、測定対象の試料を分注する検体分注装置と、前記検体分注装置により分注された前記試料を前記希釈液で希釈する希釈槽と、前記給水タンクの前記希釈液のイオン濃度を測定する水質測定部と、前記電解質分析装置を制御する制御装置とを備え、前記制御装置は、前記水質測定部の測定結果に基づいて、前記希釈液の水質が正常か異常かを判定する水質判定処理を行うものとする。

40

【発明の効果】

【0010】

測定結果の精度の低下を抑制しつつ、測定に係る負担を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】第1の実施の形態に係る電解質分析装置の全体構成を概略的に示す図である。

【図2】電解質分析装置で塩化カリウムを溶かしたシステム水を測定した場合の、塩化力

50

リウムを溶かしたシステム水イオン選択性電極と比較電極との間の電位差と塩化カリウムの濃度との関係を示す図である。

【図 3】第 1 の実施の形態に係る水質判定処理を示すフローチャートである。

【図 4】第 2 の実施の形態に係る電解質分析装置の全体構成を概略的に示す図である。

【図 5】光度測定用試薬を添加したシステム水を測定した場合の、妨害イオン濃度と吸光度との関係を示す図である。

【図 6】第 2 の実施の形態に係る水質判定処理を示すフローチャートである。

【図 7】第 3 の実施の形態に係る電解質分析装置の全体構成を概略的に示す図である。

【図 8】システム水の電気伝導率を測定した場合の、妨害イオン濃度と電気伝導率との関係を示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照しつつ説明する。

【0013】

< 第 1 の実施の形態 >

本発明の第 1 の実施の形態を図 1 ~ 図 3 を参照しつつ詳細に説明する。

【0014】

図 1 は、本発明の実施の形態に係る電解質分析装置の全体構成を概略的に示す図である。なお、本実施の形態においては、電解質分析装置の一例として、イオン選択性電極 (I S E : Ion Selective Electrode) を用いたフロー型電解質分析装置 (以降、単に電解質分析装置と称する) を示して説明する。

20

【0015】

図 1 において、電解質分析装置 100 は、検体分注装置 101、イオン選択性電極群 102、比較電極 103、標準液ボトル 104、比較電極液ボトル 105、希釈槽 106、給水タンク 107、シリンジ 108a ~ 108d、バルブ 109a ~ 109j、廃液タンク 110、及び制御装置 111 から概略構成されている。

【0016】

検体分注装置 101 は、サンプルプローブ 101a およびサンプル容器 101b を含む。サンプルプローブ 101a によって、サンプル容器 101b 内に保持された試料 (患者の検体など) を吸引して希釈槽 106 に吐出する分注処理を行う。ここで、検体とは、患者の生体から採取される分析対象の総称であり、例えば血液や尿などである。また、検体は、これらの分析対象に対して前処理を行ったものであってもよい。

30

【0017】

給水タンク 107 には、電解質分析装置内で汎用的に使用される純度の高い水 (以下、システム水と称する) が貯留されている。システム水は、図示しない純水製造装置などからバルブ 109a を介して給水タンク 107 に供給される。給水タンク 107 に貯留されたシステム水は、シリンジ (システム水シリンジ) 108a 及びバルブ 109b , 109c の動作により、システム水ノズル 107a を介して希釈槽 106 に吐出される。

【0018】

標準液ボトル 104 には、電解質分析装置 100 で測定対象とするイオン種について予め定めた既知のイオン濃度の標準液が収容されている。標準液ボトル 104 に収容される標準液は、例えば、ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、クロールイオン (Cl^-) などを含むように生成されている。標準液ボトル 104 に収容された標準液は、シリンジ (標準液シリンジ) 108b 及びバルブ 109d , 109e の動作により、標準液ノズル 104a を介して希釈槽 106 に吐出される。

40

【0019】

システム水ノズル 107a および標準液ノズル 104a の流路には、温度調整器 116 が設けられており、流路内を通るシステム水や標準液の温度は、予め定めた一定の温度範囲内となるように調整される。

【0020】

50

比較電極液ボトル１０５には、予め定めた既知のイオン濃度の比較電極液が収容されている。比較電極液ボトル１０５に収容される比較電極液は、例えば、カリウムイオン（ K^+ ）を含む、塩化カリウム（ KCl ）の水溶液である。比較電極液ボトル１０５に収容された比較電極液は、シリンジ（比較電極液シリンジ）１０８ｃ及びバルブ１０９ｆ、１０９ｇ、１０９ｈの動作により、比較電極１０３に送液される。また、後述する水質判定処理においては、比較電極液ボトル１０５に収容された比較電極液は、比較電極液シリンジ１０８ｃ及びバルブ１０９ｆ、１０９ｇ、１０９ｈの動作により、比較電極液ノズル１０５ａを介して希釈槽１０６に吐出される。

【００２１】

希釈槽１０６に分注された試料は、給水タンク１０７からシリンジ（システム水シリンジ）１０８ａ及びバルブ１０９ｂ、１０９ｃの動作により、システム水ノズル１０７ａを介して希釈槽１０６に吐出されるシステム水によって希釈され、攪拌される。なお、本実施の形態においては、試料を希釈する希釈液としてシステム水を用いる場合を例示しているが、他の希釈液を用いて試料の希釈を行っても良い。希釈槽１０６でシステム水により希釈された試料は、シリンジ（シッパシリンジ）１０８ｄ及びバルブ１０９ｉ、１０９ｊの動作により、シッパノズル１０２ａを介してイオン選択性電極群１０２に送液される。なお、このとき、イオン選択性電極群１０２と比較電極１０３の間の流路に設けられたピンチ弁１１２は一時的に開状態となる。

【００２２】

また、希釈槽１０６に吐出された標準液も希釈された試料と同様にシリンジ（シッパシリンジ）１０８ｄ及びバルブ１０９ｉ、１０９ｊの動作により、シッパノズル１０２ａを介してイオン選択性電極群１０２に送液される。

【００２３】

イオン選択性電極群１０２を構成する複数のイオン選択性電極には、サンプル溶液中の特定のイオン（例えば、ナトリウムイオン（ Na^+ ）、カリウムイオン（ K^+ ）、クロールイオン（ Cl^- ）など）の濃度に応じて起電力が変化する性質を持つイオン感応膜が貼り付けられている。これによって、イオン選択性電極群１０２は、サンプル溶液中の各イオン濃度に応じた起電力を出力する。

【００２４】

イオン選択性電極群１０２に希釈された試料が、比較電極１０３に比較電極液がそれぞれ送液された状態でピンチ弁１１２が開放されると、流路に送液された希釈された試料と比較電極液とが接液し、イオン選択性電極群１０２と比較電極１０３とが流路において電気的に導通する。

【００２５】

イオン選択性電極群１０２の各イオン選択性電極と比較電極１０３との間の電位差は電圧計１１３によって計測され、計測結果（電気信号）はアンプ１１４を介して制御装置１１１に送られる。また、希釈した試料の測定の前または後に、希釈した試料の測定と同様に、標準液の測定を行う。

【００２６】

制御装置１１１は、図示は省略するが、電解質分析装置１００の全体の動作を制御するものであり、ＣＰＵ（Central Processing Unit）等の演算装置と、ＲＡＭ（Random Access Memory）やＨＤＤ（Hard Disk Drive）等の記憶装置と、Ｉ／Ｏポート等の入出力装置とを備えたコンピュータにより構成することができる。記憶装置および入出力装置は、内部バス等を介して演算装置データ交換可能に構成される。入出力装置は、電解質分析装置１００の各機構に接続されており、制御装置１１１は、入出力装置を介して各機構の動作を制御する。

【００２７】

制御装置１１１では、イオン選択性電極群１０２の各イオン選択性電極と比較電極１０３との間の電位差に基づいて、試料に含まれる特定の電解質の濃度を算出する。また、標準液についての測定結果に基づいて較正を行うことで、より正確に試料の電解質濃度を測

10

20

30

40

50

定することができる。なお、校正の具体的な方法は、当業者であれば公知技術等に基づいて適宜設計可能である。制御装置 111 は、各イオンについて算出したイオン濃度を図示しない記憶部に記憶するとともに、出力装置（例えば、表示装置）に出力する。

【0028】

希釈槽 106 に残った試料や標準液は、真空ピン 115 及びバルブ 109k, 109l の動作により廃液ノズル 115a により吸引され、廃液タンク 110 に送られる。

【0029】

以上のように構成した本実施の形態の電解質分析装置 100 では、給水タンク 107 のシステム水のイオン濃度を水質測定部 200（イオン選択性電極群 102、比較電極 103、及び電圧計 113）で測定し、制御装置 111 はその測定結果に基づいてシステム水の水質が正常か異常かを判定する水質判定処理を行う。

10

【0030】

まず、本実施の形態の水質判定処理の原理を説明する。

【0031】

図 2 は、電解質分析装置で塩化カリウム（KCl）を溶かしたシステム水を測定した場合の、塩化カリウム（KCl）を溶かしたシステム水（以降、塩化カリウム溶液と称する）イオン選択性電極と比較電極との間の電位差と塩化カリウムの濃度との関係を示す図である。

【0032】

図 2 に示すように、例えば、塩化カリウム溶液にイオン選択性電極群 102 のイオン選択性を阻害するイオン（以降、妨害イオンと称する）が含まれていない場合には、塩化カリウムが高濃度であるか低濃度であるかによらず、濃度対数値（ mmol/l ）と電位差（ mV ）とは、比例関係を示す。一方、塩化カリウム溶液に一定量以上の妨害イオンが含まれている場合には、塩化カリウムが低濃度である場合に、濃度対数値（ mmol/l ）と電位差（ mV ）の関係が比例関係から外れ、濃度対数値（ mmol/l ）と電位差（ mV ）の関係の傾きが変化する。この傾きの変化は、妨害イオンの濃度が高いほど顕著となる。なお、塩化カリウムが高濃度である場合には、妨害イオンの有無によらず（ただし、塩化カリウムの濃度に比べて妨害イオンの濃度が十分に低い場合）には、度対数値（ mmol/l ）と電位差（ mV ）の関係の傾きはほぼ変化しない。

20

【0033】

そこで、システム水を用いて、異なる濃度であって既知の濃度の複数種類の塩化カリウム溶液を高濃度と低濃度のそれぞれについて生成し、イオン選択性電極群 102 と比較電極 103 との間の電位差を測定して、度対数値（ mmol/l ）と電位差（ mV ）の関係の傾きを得ることにより、システム水に含まれる妨害イオンの濃度を推定する。また、システム水に対する妨害イオンの濃度を变化させて度対数値（ mmol/l ）と電位差（ mV ）の関係の傾きを実験的に取得することで、電解質分析装置 100 の測定精度への影響が許容できる妨害イオンの濃度と許容できない濃度との境界における傾きを得ることができるため、この傾きを閾値とすることで、システム水の水質が良好（正常）であるか異常であるかを判定する水質判定処理を行うことができる。

30

【0034】

本実施の形態においては、標準液をシステム水により希釈して作成した、異なる濃度であって既知の濃度の複数種類（例えば、2 種類）の希釈標準液と、比較電極液をシステム水により希釈して作成した、異なる濃度であって既知の濃度の複数種類（例えば、2 種類）の希釈比較電極液とを測定した結果に基づいて、水質判定処理を行う。

40

【0035】

具体的には、標準液ボトル 104 の標準液を標準液ノズル 104a を介して希釈槽 106 に吐出しするとともに、給水タンク 107 のシステム水をシステム水ノズル 107a を介して希釈槽 106 に吐出することにより、既知の濃度の標準液をシステム水によって所定の倍率で希釈して希釈標準液を生成する。希釈標準液の濃度は、例えば、クロールイオン（ Cl^- ）濃度が 80（ mmol/l ）および 120（ mmol/l ）の 2 種類である

50

。この２種類の濃度の希釈標準液について、イオン選択性電極群１０２と比較電極１０３の間の電位差を電圧計１１３によりそれぞれ測定し、横軸を電解質濃度（対数）、縦軸を電位差として、測定結果をプロットする。そして、測定結果の２点間に一次回帰直線を引き、その傾き（スロープ）を求める。この傾きを高濃度時の傾き（ＳＬ１）とする。

【００３６】

また、比較電極液ボトル１０５の比較電極液を比較電極液ノズル１０５ａを介して希釈槽１０６に吐出するとともに、給水タンク１０７のシステム水をシステム水ノズル１０７ａを介して希釈槽１０６に吐出することにより、既知の濃度の比較電極液をシステム水によって所定の倍率で希釈して希釈比較電極液を生成する。希釈比較電極液の濃度は、希釈標準液よりも低くなるように生成する。すなわち、希釈比較電極液の濃度は、例えば、クロールイオン（Ｃｌ－）濃度が８（ｍｍｏｌ／ｌ）および１２（ｍｍｏｌ／ｌ）の２種類である。この２種類の濃度の希釈比較電極液について、イオン選択性電極群１０２と比較電極１０３の間の電位差を電圧計１１３によりそれぞれ測定し、横軸を電解質濃度（対数）、縦軸を電位差として、測定結果をプロットする。そして、測定結果の２点間に一次回帰直線を引き、その傾き（スロープ）を求める。この傾きを低濃度時の傾き（ＳＬ２）とする。

10

【００３７】

例えば、イオン選択性電極群１０２の各イオン選択性電極の測定下限値が０．２（ｍｍｏｌ／ｌ）よりも十分に低い場合、システム水に妨害イオンが含まれない場合には、希釈標準液で求めたスロープＳＬ１と希釈比較電極液で求めたスロープＳＬ２とは同じ値を示す。そのため、スロープＳＬ１を基準としたスロープＳＬ２の比率は（ＳＬ２／ＳＬ１×１００）＝１００（％）となる。一方、システム水に妨害イオンが含まれる場合、妨害イオンの影響により低濃度域における測定感度が低下する為、スロープＳＬ１を基準としたスロープＳＬ２の比率（ＳＬ２／ＳＬ１×１００）は１００（％）より低くなる。例えば、妨害イオンによる測定精度への影響を考慮して設定した妨害イオンの濃度の閾値を１．０（ｍｍｏｌ／ｌ）とすると、スロープＳＬ１に対するスロープＳＬ２の比率（ＳＬ２／ＳＬ１×１００）が９２（％）以下となった場合に、測定精度への影響が許容できない、すなわち、システム水の水質が異常であると判定することができる。

20

【００３８】

なお、上述したスロープ感度ＳＬ１，ＳＬ２は、下記の（式１）（式２）によりそれぞれ求めることができる。

30

【００３９】

$$S L 1 = (E M F H - E M F L) / (L o g C H - L o g C L) \dots (式 1)$$

ただし、ＥＭＦＨは高濃度の希釈標準液の測定起電力、ＥＭＦＬは低濃度の希釈標準液の測定起電力、ＣＨは高濃度の希釈標準液の濃度規定値、ＣＬは低濃度の希釈標準液の濃度規定値である。

【００４０】

$$S L 2 = (E M F H - E M F L) / (L o g C H - L o g C L) \dots (式 1)$$

ただし、ＥＭＦＨは高濃度の希釈標準液の測定起電力、ＥＭＦＬは低濃度の希釈標準液の測定起電力、ＣＨは高濃度の希釈標準液の濃度規定値、ＣＬは低濃度の希釈標準液の濃度規定値である。

40

【００４１】

また、内部標準液濃度の濃度は、下記の（式２）（式３）により求められる。

【００４２】

$$C I S = C L \times 10^a \dots (式 2)$$

$$a = (E M F I S - E M F L) / S L \dots (式 3)$$

ただし、ＣＩＳは内部標準液濃度、ＥＭＦＩＳは内部標準液の起電力である。

【００４３】

また、試料の濃度算出は、下記の（式４）により行う。

【００４４】

50

$$E = E_0 + (2.303RT/zF) \cdot \log CS \dots (\text{式} 4)$$

ただし、CSは試料濃度、Eはイオン選択性電極と比較電極との間に生じる電位差(mV)、E₀は基準電位(mV)、Rは気体定数(8.3144 J・mol⁻¹・K⁻¹)、Tは絶対温度(273.15+)、nはイオン価数、Fはファラデー定数(96.485 C・mol)である。

【0045】

図3は、水質判定処理を示すフローチャートである。

【0046】

図3において、制御装置111は、分析開始が指示されると、まず、リセット動作を行う(ステップS100)。

【0047】

続いて、複数濃度の希釈標準液および希釈比較電極液を生成して水質測定部200(イオン選択性電極群102、比較電極103、電圧計113)で測定を行い、それぞれの起電力(電位差)を測定する(ステップS110)。

【0048】

続いて、希釈標準液と希釈比較電極液とでスロープSL1, SL2を算出し(ステップS120)、スロープSL2が基準範囲内であるか否かを判定する(ステップS130)。ここで、スロープSL2が基準範囲内であるか否かとは、例えば、上述したように、スロープSL1に対するスロープSL2の比率(SL2/SL1×100)が92(%)以上であるか否かである。

【0049】

ステップS130での判定結果がYESの場合には、システム水の水質が正常(良好)であると判定して、検体の濃度測定動作を行い(ステップS140)、測定結果を出力して(ステップS150)、処理を終了する。このとき、システム水の水質が担保されているため、測定結果を高い精度で得ることができる。

【0050】

また、ステップS130での判定結果がNOの場合には、システム水の水質が異常であると判定して、水質異常アラームを発報し(ステップS131)、装置の動作を停止して(ステップS132)、処理を終了する。このとき、システム水の水質が異常であることを検出して、検体の測定を行わないため、精度の低い(信頼性の低い)測定を行うことを防止することができ、また、オペレータに異常を報知することで速やかな異常状態の改善および復帰を促すことができる。

【0051】

以上のように構成した本実施の形態における効果を説明する。

【0052】

硝酸銀溶液(AgNO₃)を希釈液として用いるような従来技術においては、環境負荷を考慮して排水処理が必要不可欠となり、この排水処理が処理コストや処理時間の増大を招いてしまう。特に、多くの測定処理を行う大規模な病院や臨床検査センターなどでは、希釈液の使用量や排水量が多くなるため、ランニングコストなどの負担が膨大なものになってしまう。希釈液の原液と純水とを混合することによって希釈液を生成するような従来技術においては、純水は規格化されたものではないため、その純水に含まれる不特定のイオンによって、電解質分析装置での測定結果に誤差が生じてしまう可能性がある。

【0053】

これに対して本実施の形態においては、イオン選択性電極群102の複数のイオン選択性電極と比較電極103とを用いて試料中の特定イオンの濃度を測定する電解質分析装置100において、電解質分析装置100における液体の送液、プローブの洗浄、および温度調整の少なくともいずれか1つに使用するシステム水を貯留する給水タンク107と、測定対象の試料を分注する検体分注装置101と、検体分注装置101により分注された試料をシステム水で希釈する希釈槽106と、給水タンク107のシステム水のイオン濃度を測定する水質測定部200と、電解質分析装置100を制御する制御装置111とを

10

20

30

40

50

備え、制御装置 111 は、水質測定部 200 の測定結果に基づいて、前記システム水の水質が正常か異常かを判定する水質判定処理を行うように構成したので、測定結果の精度の低下を抑制しつつ、測定に係る負担を抑制することができる。

【0054】

< 第 2 の実施の形態 >

本発明の第 2 の実施の形態を図 4 ~ 図 6 を参照しつつ説明する。

【0055】

本実施の形態は、電解質分析装置 100 A の水質測定部 200 A として、分光光度計 117 を設けた場合を例示するものである。

【0056】

図 4 は、本発明の実施の形態に係る電解質分析装置の全体構成を概略的に示す図である。図中、第 1 の実施の形態と同様の部材には同じ符号を付し、説明を省略する。

【0057】

図 4 において、電解質分析装置 100 A は、検体分注装置 101、イオン選択性電極群 102、比較電極 103、標準液ボトル 104、比較電極液ボトル 105、希釈槽 106、給水タンク 107、シリンジ 108 a ~ 108 d、バルブ 109 a ~ 109 j、廃液タンク 110、及び制御装置 111 から概略構成されている。

【0058】

また、電解質分析装置 100 A は、水質測定部 200 A として、予め定めた試薬を添加したシステム水の吸光度または発光強度を測定する分光光度計 117 を備えている。分光光度計 117 は、光度測定用試薬を収容する図示しない試薬ボトルを有しており、バルブ 109 m 及び図示しないシリンジの動作により、分光光度計ノズル 117 a を介して希釈槽 106 に光度測定用試薬を吐出される。また、バルブ 109 m 及び図示しないシリンジの動作により、光度測定用試薬が添加された希釈槽 106 でのシステム水が分光光度計ノズル 117 a を介して分光光度計 117 に送液される。制御装置 111 は、分光光度計 117 の計測結果に基づいて水質判定処理を行。

【0059】

以上のように構成した本実施の形態の電解質分析装置 100 A では、給水タンク 107 のシステム水のイオン濃度を水質測定部 200 A (分光光度計 117) で測定し、制御装置 111 はその測定結果に基づいてシステム水の水質が正常か異常かを判定する水質判定処理を行う。

【0060】

まず、本実施の形態の水質判定処理の原理を説明する。

【0061】

図 5 は、光度測定用試薬を添加したシステム水を測定した場合の、妨害イオン濃度と吸光度との関係を示す図である。

【0062】

光度測定用の試薬としては、例えば、吸光度を測定する場合には、ナトリウムイオン (Na^+) を消費して基質を分解する酵素を用いた試薬を用いる。また、例えば、発光強度を測定する場合には、オプトードとよばれる、妨害イオンであると考えられる特定のイオンと結合して蛍光を発する分子を用いた試薬を用いる。

【0063】

図 5 に示すように、吸光度を測定する場合、システム水の妨害イオン濃度 (mmol/l) と吸光度 (Abs) との関係は、妨害イオン濃度が大きくなるにしたがって吸光度が大きくなるような比例関係を示す。

【0064】

そこで、光度測定用試薬を添加したシステム水の吸光度を測定することにより、システム水に含まれる妨害イオンの濃度を推定する。

【0065】

例えば、妨害イオンによる測定精度への影響を考慮して設定した妨害イオンの濃度の閾

10

20

30

40

50

値を 1.0 (mmol/l) とし、これに対応する吸光度閾値を設定すると、吸光度が吸光度閾値以上となった場合に、測定精度への影響が許容できない、すなわち、システム水の水質が異常であると判定することができる。このようにして、システム水の水質が良好（正常）であるか異常であるかを判定する水質判定処理を行うことができる。

【0066】

なお、光度測定用試薬を添加したシステム水の発光強度を測定する場合にも同様に水質判定処理を行うことができる。すなわち、発光強度を測定する場合、システム水の妨害イオン濃度と発光強度との関係は、妨害イオン濃度が大きくなるにしたがって発光強度が大きくなるような比例関係を示すので、発光強度が予め定めた発光度閾値（例えば、妨害イオン濃度 1.0 mmol/l を基準とする）以上となった場合に、システム水の水質が異常であると判定することができる。

10

【0067】

図6は、本実施の形態に係る水質判定処理を示すフローチャートである。

【0068】

図6において、制御装置111は、分析開始が指示されると、まず、リセット動作を行う（ステップS200）。

【0069】

続いて、希釈槽106においてシステム水に光度測定用試薬を添加して水質測定部200A（分光光度計117）で測定を行い、吸光度から妨害イオン濃度を算出する（ステップS210）。

20

【0070】

続いて、妨害イオン濃度が基準範囲内であるか否か、すなわち、吸光度が吸光度閾値以下であるか否かを判定し、判定結果がYESの場合には、システム水の水質が正常（良好）であると判定して、検体の濃度測定動作を行い（ステップS230）、測定結果を出力して（ステップS240）、処理を終了する。このとき、システム水の水質が担保されているため、測定結果を高い精度で得ることができる。

【0071】

また、ステップS220での判定結果がNOの場合には、システム水の水質が異常であると判定して、補正係数を算出し（ステップS221）、検体の測定動作を行い（ステップS222）、測定結果に補正係数を適用することで補正し（ステップS223）、処理を終了する。

30

【0072】

ここで、補正係数とは、妨害イオンの影響による検体の測定結果の変動を補正するものであり、例えば、妨害イオン濃度に対する検体の測定結果の変動量を予め実験的に求めておき、測定された妨害イオンの濃度に応じた補正係数を検体の測定結果に適用することで、より精度の高い測定結果を得ることができる。すなわち、システム水の水質が異常であることを検出した場合にも、検体の測定結果を妨害イオン濃度に応じて補正するため、検体の測定動作を停止することなく、精度の高い測定を行うことができる。

【0073】

その他の構成は第1の実施の形態と同様である。

40

【0074】

以上のように構成した本実施の形態においても第1の実施の形態と同様の効果を得ることができる。

【0075】

< 第3の実施の形態 >

本発明の第3の実施の形態を図7及び図8を参照しつつ説明する。

【0076】

本実施の形態は、電解質分析装置100Bの水質測定部200Bとして、電気伝導率測定装置118を設けた場合を例示するものである。

【0077】

50

図 7 は、本発明の実施の形態に係る電解質分析装置の全体構成を概略的に示す図である。図中、第 1 の実施の形態と同様の部材には同じ符号を付し、説明を省略する。

【0078】

図 7 において、電解質分析装置 100B は、検体分注装置 101、イオン選択性電極群 102、比較電極 103、標準液ボトル 104、比較電極液ボトル 105、希釈槽 106、給水タンク 107、シリンジ 108a ~ 108d、バルブ 109a ~ 109j、廃液タンク 110、及び制御装置 111 から概略構成されている。

【0079】

また、電解質分析装置 100B は、水質測定部 200B として、給水タンク 107 に貯留されたシステム水の電気伝導率を測定する電気伝導率測定装置 118 を備えている。電気伝導率測定装置 118 は、給水タンク 107 内に電気伝導率測定端子 118a を挿入しており、給水タンク 107 に貯留されているシステム水の電気伝導率を測定する。制御装置 111 は、電気伝導率測定装置 118 の計測結果に基づいて水質判定処理を行う。

10

【0080】

以上のように構成した本実施の形態の電解質分析装置 100B では、給水タンク 107 のシステム水の電気伝導率を水質測定部 200B（電気伝導率測定装置 118）で測定し、制御装置 111 はその測定結果に基づいてシステム水の水質が正常か異常かを判定する水質判定処理を行う。

【0081】

まず、本実施の形態の水質判定処理の原理を説明する。

20

【0082】

図 8 は、システム水の電気伝導率を測定した場合の、妨害イオン濃度と電気伝導率との関係を示す図である。

【0083】

図 8 に示すように、システム水の妨害イオン濃度（mmol/l）と電気伝導率（S/m）との関係は、妨害イオン濃度が大きくなるにしたがって電気伝導率が大きくなるような比例関係を示す。

【0084】

そこで、システム水の電気伝導率を測定することにより、システム水に含まれる妨害イオンの濃度を推定する。

30

【0085】

例えば、妨害イオンによる測定精度への影響を考慮して設定した妨害イオンの濃度の閾値を 1.0（mmol/l）とし、これに対応する電気伝導率（例えば、0.01 S/m）を閾値として設定すると、電気伝導率が電気伝導率閾値以上となった場合に、測定精度への影響が許容できない、すなわち、システム水の水質が異常であると判定することができる。このようにして、システム水の水質が良好（正常）であるか異常であるかを判定する水質判定処理を行うことができる。

【0086】

その他の構成は第 1 の実施の形態と同様である。

【0087】

以上のように構成した本実施の形態においても第 1 の実施の形態と同様の効果を得ることができる。

40

【0088】

<その他の実施の形態>

本発明は上記の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内の様々な変形例や組み合わせが含まれる。

【0089】

（1）例えば、第 1 の実施の形態においては、システム水の水質が異常であると判定した場合に、水質異常アラームを発報して装置の動作を停止する場合（図 3 のステップ S131，S132 参照）を例示して説明したが、第 2 の実施の形態に示したように、システ

50

ム水の水質が異常であると判定した場合に、補正係数を算出して検体の測定結果に適用する（図6のステップS221～S223参照）ように構成しても良い。これは、第3の実施の形態においても同様である。

【0090】

（2）また、第2の実施の形態においては、システム水の水質が異常であると判定した場合に、補正係数を算出して検体の測定結果に適用する場合（図6のステップS221～S223参照）を例示して説明したが、第1の実施の形態のように、システム水の水質が異常であると判定した場合に、水質異常アラームを発報して装置の動作を停止する（図3のステップS131，S132参照）ように構成してもよい。

【0091】

< 付記 >

なお、本発明は上記の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内の様々な変形例や組み合わせが含まれる。また、上記の実施の形態で説明した全ての構成を備えるものに限定されず、その構成の一部を削除したものも含まれる。また、上記の各構成、機能等は、それらの一部又は全部を、例えば集積回路で設計する等により実現してもよい。また、上記の各構成、機能等は、プロセッサがそれぞれの機能を実現するプログラムを解釈し、実行することによりソフトウェアで実現してもよい。

【符号の説明】

【0092】

100，100A，100B...電解質分析装置、101...検体分注装置、101a...サンプルプローブ、101b...サンプル容器、102...イオン選択性電極群、102a...シッパノズル、103...比較電極、104...標準液ボトル、104a...標準液ノズル、105...比較電極液ボトル、105a...比較電極液ノズル、106...希釈槽、107...給水タンク、107a...システム水ノズル、108a...システム水シリンジ、108b...標準液シリンジ、108c...比較電極液シリンジ、108d...シッパシリンジ、109a～109m...バルブ、110...廃液タンク、111...制御装置、112...ピンチ弁、113...電圧計、114...アンプ、115...真空ピン、115a...廃液ノズル、116...温度調整器、117...分光光度計、117a...分光光度計ノズル、118...電気伝導率測定装置、118a...電気伝導率測定端子、200，200A，200B...水質測定部

10

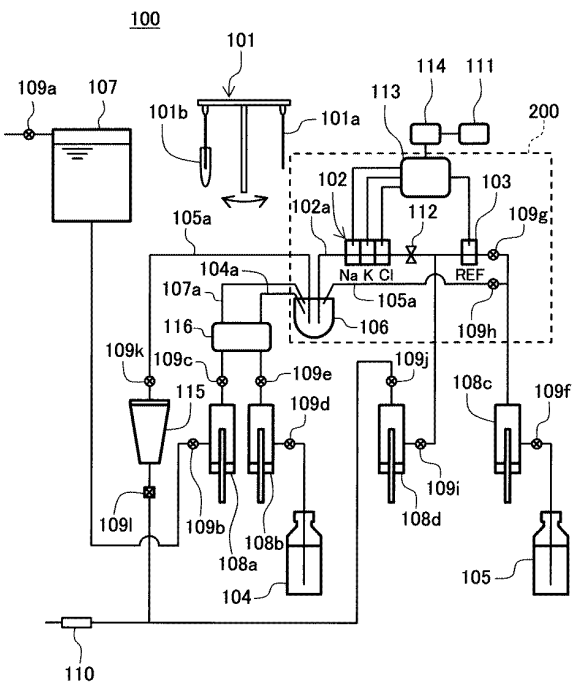
20

30

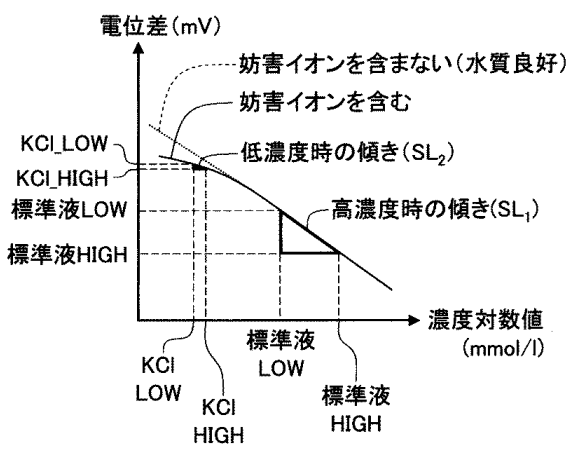
40

50

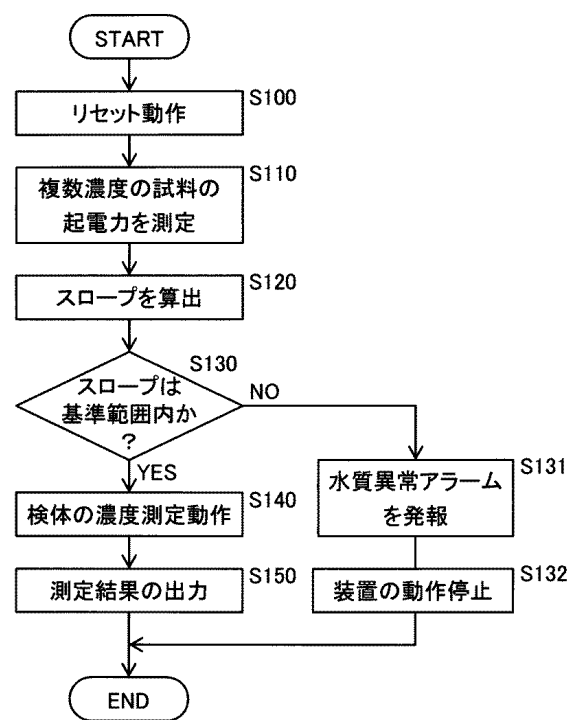
【図面】
【図 1】



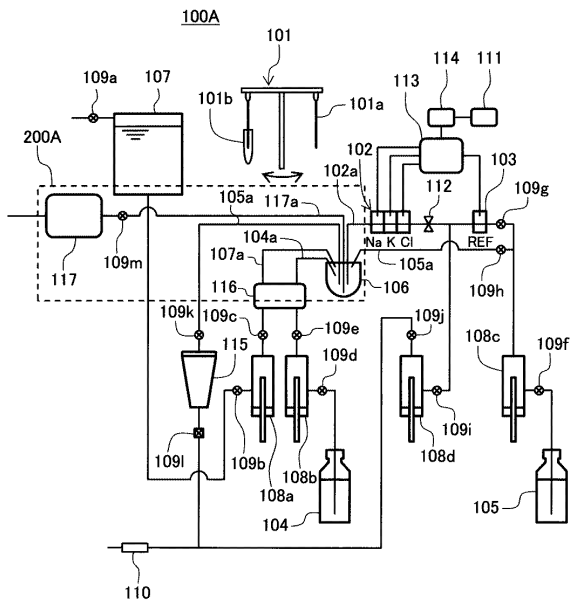
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

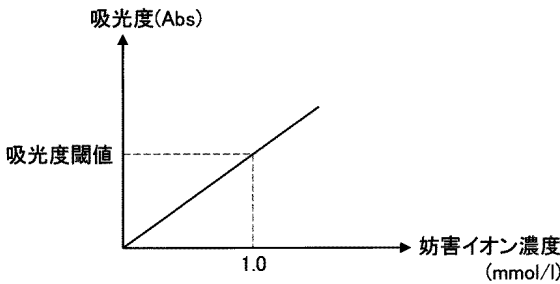
20

30

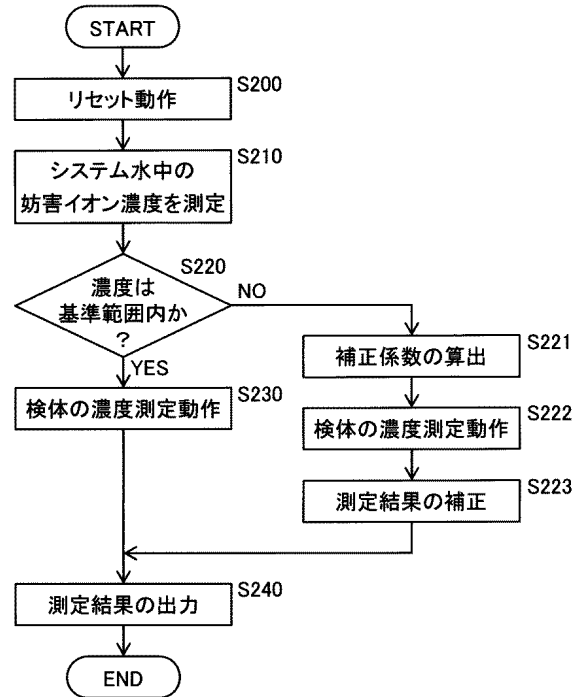
40

50

【 図 5 】



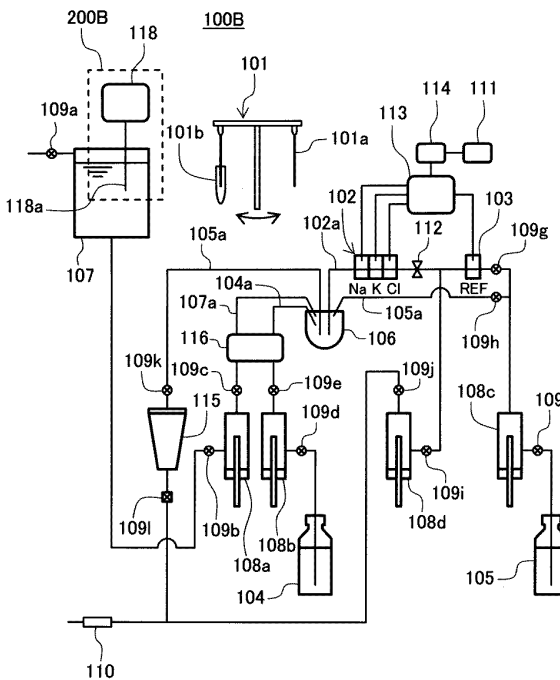
【 図 6 】



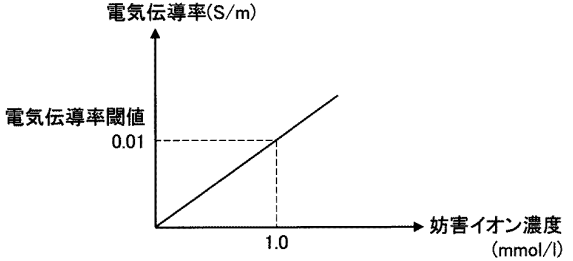
10

20

【 図 7 】



【 図 8 】



30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 2 6 4 2 8 3 (J P , A)
 特開 2 0 1 6 - 2 1 8 0 6 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 2 8 5 7 0 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 1 3 3 8 5 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 1 - 1 2 2 8 2 3 (J P , A)
 特開平 0 4 - 2 9 1 1 4 7 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
 G 0 1 N 2 7 / 2 6 - 2 7 / 4 9