

(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
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



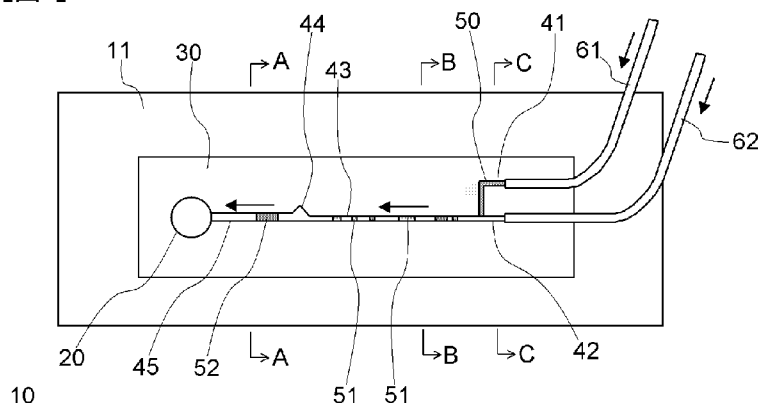
(10) 国際公開番号
WO 2012/160941 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 31/16 (2006.01) *G01N 37/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061193
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)
- (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 2011-113570 2011 年 5 月 20 日(20.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人筑波大学(University of Tsukuba) [JP/JP]; 〒
3058577 茨城県つくば市天王台一丁目 1 番 1
Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 博章
(SUZUKI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒3058577 茨城県つくば
市天王台一丁目 1 番 1 国立大学法人筑波大学
内 Ibaraki (JP). 佐竹 隆顕 (SATAKE, Takaaki)
[JP/JP]; 〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目
1 番 1 国立大学法人筑波大学内 Ibaraki (JP). 邱
曉麗(QIU, Xiaoli) [JP/JP]; 〒3058577 茨城県つくば
市天王台一丁目 1 番 1 国立大学法人筑波大学
内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 堀 城之, 外 (HORI, Shiroyuki et al.); 〒
1000013 東京都千代田区霞が関 3 - 3 - 1 尚
友会館 1 階 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, 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, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: TITRATION DEVICE AND RICE INSPECTION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 滴定装置、これを用いた米検査方法

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to obtain a titration device which is compact and capable of performing titration on a small amount of a sample to be titrated. This titration device (10) is configured by joining a transparent resin layer (30) on a flat substrate (11). In this configuration, titrant (50) flowing through a titrant transport path (41) flows as plugs (51) in a first plug transport path (43). The sizes (volumes) of and the intervals between the plugs (51) are uneven. However, the plugs (51) are reconstructed as plugs (52) at a volume regulating section (44) so as to have even sizes, and these plugs (52) are poured into a reaction vessel (20) through a second plug transport path (45).

(57) 要約:

[続葉有]



小型であり、かつ微量の被滴定試料に対して滴定を行うことのできる滴定装置を得る。この滴定装置 10 は、平坦な基板 11 上に、透明な樹脂層 30 が接合されて構成される。この構成においては、滴定剤輸送路 41 を流れる滴定剤 50 は、第 1 プラグ輸送路 43 においてプラグ 51 となって流れる。ただし、このプラグ 51 の大きさ（体積）、間隔は不均一である。しかしながら、このプラグ 51 は体積制限部 44 によって大きさが均一化されたプラグ 52 として再構成され、このプラグ 52 が第 2 プラグ輸送路 45 を通って反応槽 20 に注入される。

明 細 書

発明の名称： 滴定装置、これを用いた米検査方法

技術分野

[0001] 本発明は、滴定によって化学分析を行うことができる、携帯が可能な滴定装置の構成に関する。また、この滴定装置を用いた米の鮮度検査方法（米検査方法）に関する。

背景技術

[0002] 食品の鮮度は外観だけでは判定することが困難な場合が多い。このため、測定が可能な何らかの物理量で食品の鮮度を規定し、この物理量を測定する方法が用いられている。例えば、米の鮮度を示す指標としては、脂肪酸の発生量や含まれる酵素の活性がある。前者は米が古くなった場合には増大するため、pH計を用いて判定をすることができる。後者は米が古くなった場合には低下するため、酵素活性を測定することでやはり同様に判定が可能である。

[0003] いずれの判定方法においても、短時間で適切な判定結果を出せることが要求される。例えば、特許文献1には、脂肪酸の発生量を用いて米の鮮度を測定する方法が記載されている。この方法においては、複数の米粒を独立して収納できるフィルター付発色反応プレート中に複数の米粒を収納し、異なるpHによって発色する複数種のpH試薬溶液をそれぞれに対して投入、攪拌後に発色を測定する。これにより、脂肪酸の発生量をpHとして認識することができ、米の鮮度を客観的な物理量として測定することができる。

[0004] pHの測定においては、pHを電気化学的に測定するpH計を用いることができるが、pH計は高価であり、また直接的に鮮度に影響する脂肪酸の絶対量がわからないため、一般には滴定が行われる場合が多い。滴定においては、滴定剤が一定の量だけ被滴定試料に滴下されることが繰り返される。この場合、例えば被滴定試料に指示薬が添加され、滴定剤が当量点に達した場合の指示薬の色の变化等を確認することによって、脂肪酸の量を判定するこ

とができる。滴定剤を一定の量だけ滴下するためには、ビュレット等が用いられる。ビュレット等を用いた滴下の際には、1回の滴下量を微量かつ一定とすることができるため、当量点に至るまでに要した滴下量を正確に測定することが可能である。

[0005] こうしたpH測定を用いて、米の鮮度を検査することができる。同様に、他の食品等についても、その鮮度を検査することが可能である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-43097号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 米等の食品の鮮度を検査する場合に用いられる検査装置は、一般的には大型となり、携帯して使用することは困難である。このため、検査装置が設置された場所に被検査試料（米）を持ち込み、ここで上記の測定を行うことが行われている。

[0008] しかしながら、検査の効率を高めるためには、検査装置を携帯して被検査試料が保管された場所に行き、その場で検査を行うことが有効である。また、被検査試料を移動させている間にも鮮度は劣化するため、より正確な測定を行うためにも、任意の場所で検査が行えることが好ましい。こうした用途に際しては、小型で携帯が容易な検査装置が有効である。また、こうした検査を専門家でない消費者が行えるようにするためにもこうした携帯型の検査装置は有効である。

[0009] また、米は、複数の銘柄が混合されたブレンド米として流通している場合も多い。こうした場合には、銘柄によって鮮度が異なる場合もあるため、米を一粒単位で検査できることが要求される。すなわち、小さな被検査試料を検査することができることも要求される。

[0010] こうした場合においては、滴定を用いて検査を行なう際の被滴定試料も微

量となり、これに対応して当量点に達するまでに要する滴定剤も少量となる。この場合、1回の滴下量（投入量）を極めて微量ずつとしなければ、当量点を正確に求めることが困難となる。

[0011] ところが、こうした1回の微量な投入量を一定とするためには、細管中における流量を制御する等の複雑な操作が必要となる。こうした操作を行うためには、流量センサや電磁弁等の複雑な機構が必要になるため、装置が高価となった。また、装置を小型化することも困難であった。

[0012] 本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、上記問題点を解決する発明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

[0013] 本発明は、上記課題を解決すべく、以下に掲げる構成とした。

本発明の滴定装置は、基板上に接合された樹脂層中に形成された反応槽に被滴定試料が投入され、当該被滴定試料に対して、滴定剤の塊であるプラグを複数回にわたり注入して滴定を行う滴定装置であって、前記滴定剤が注入される滴定剤輸送路と、気体が注入される気体輸送路と、前記滴定剤輸送路と前記気体輸送路とが合流されることによって形成された前記プラグを前記反応層側に向かって流す第1プラグ輸送路と、当該第1プラグ輸送路の下流側に設けられ、流れ方向に垂直な断面積が前記第1プラグ輸送路よりも大きく、複数の前記プラグを同時に収容することが可能な体積制限部と、流れ方向に垂直な断面積が前記第1プラグ輸送路よりも大きくかつ前記体積制限部よりも小さく、前記体積制限部で融合された複数の前記プラグを前記反応槽まで導入する第2プラグ輸送路と、が前記基板と前記樹脂層との界面に形成されたことを特徴とする。

本発明の滴定装置において、前記樹脂層は透明な樹脂材料で構成されたことを特徴とする。

本発明の滴定装置において、前記基板はガラスで構成されたことを特徴とする。

本発明の滴定装置は、前記滴定剤輸送路、前記気体輸送路、前記第1プラ

グ輸送路、前記体積制限部、及び前記第 2 プラグ輸送路を構成する溝が、前記樹脂層における前記基板側の面に形成されたことを特徴とする。

本発明の滴定装置は、前記樹脂層がポリジメチルシロキサン（PDMS）で構成されたことを特徴とする。

本発明の滴定装置において、前記溝は鋳型によって形成されたことを特徴とする。

本発明の米検査方法は、前記滴定装置を用いて米の鮮度を検査する米検査方法であって、米に含まれる脂肪酸を抽出した液を前記反応槽に投入し、前記滴定剤としてアルカリ溶液を用いて滴定を行うことを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明は以上のように構成されているので、小型であり、かつ微量の被滴定試料に対して滴定を行うことのできる滴定装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の第 1 の実施の形態となる滴定装置の上面図である。

[図2]本発明の第 1 の実施の形態となる滴定装置の 3 箇所における断面図である。

[図3]本発明の第 1 の実施の形態となる滴定装置における流路中のプラグの形態を示す模式図である。

[図4]実施例となる滴定装置における流路中のプラグを実際に撮影した結果である。

[図5]実施例となる滴定装置におけるプラグの体積の標準偏差を第 1 プラグ輸送路と第 2 プラグ輸送路で実測した結果である。

[図6]実施例となる滴定装置におけるプラグの体積の度数分布を実測した結果である。

[図7]実施例となる滴定装置を用いて塩酸の滴定を行った際の滴定特性である。

[図8]本発明の第 2 の実施の形態となる米検査方法を鮮度の異なる米に対して適用した際の滴定特性の実施例である。

発明を実施するための形態

[0016] (第1の実施の形態：滴定装置)

以下、本発明の第1の実施の形態に係る滴定装置の構成について説明する。図1は、この滴定装置10の構成を示す上面図であり、図2は、そのA-A方向(a)、B-B方向(b)、C-C方向(c)の断面図である。この滴定装置10においては、基板11上に小さな反応槽20が設けられ、この反応槽20には被滴定試料が投入され、この中に滴定剤の塊(プラグ)が離散的に導入される。これにより、ピュレット等を用いて滴定を行う場合と同様に、滴定を行うことができ、例えば反応槽20中の被滴定試料中の発色の変化を確認することができ、当量点を求めることができる。

[0017] この滴定装置10は、平坦な基板11上に、透明な樹脂層30が接合されて構成される。樹脂層30には、樹脂層30が基板11に接合された状態で、被滴定試料を保持することのできる反応槽20が形成されるようなパターンニングが施されている。また、樹脂層30と基板11との間の界面には、滴定剤や空気が流される経路が形成される。この経路は、樹脂層30における基板11と接合される側の面に形成された溝によって形成される。

[0018] この経路として、滴定剤50が流される滴定剤輸送路41、空気等の気体が流される気体輸送路42が図1中の右側に形成される。滴定剤輸送路41には滴定剤50が、気体輸送路42には空気が、それぞれシリコンチューブ61、62を介して図1中の右側から導入される。また、滴定剤輸送路41と気体輸送路42は合流して第1プラグ輸送路43が形成される。第1プラグ輸送路43では滴定剤50は気体と混合されるため、滴定剤50は断続的な塊(プラグ51)となって第1プラグ輸送路43中を図中左側に流れ、体積制限部44に達する。その後、体積制限部44では複数のプラグ51が融合して新たなプラグ52が再構成され、プラグ52が第2プラグ輸送路45を流れ、反応槽20に達する。

[0019] 樹脂層30は略板状であるが、図2に示されるように、その下面側(基板11)側において、滴定剤輸送路41、気体輸送路42、第1プラグ輸送路

４３、体積制限部４４、第２プラグ輸送路４５に対応する溝が形成されている。これらの溝の断面は矩形形状である。また、反応槽２０に被滴定試料が投入できるような形態とされる。

[0020] 反応槽２０に被滴定試料を入れ、滴定剤輸送路４１に滴定剤５０を、気体輸送路４２に空気を同時に導入すれば、滴定剤５０が最終的にプラグ５２となって反応槽２０に注入されるため、滴定が行われる。ここで、例えば被滴定試料に指示薬が添加されれば、滴定剤が当量点に達した場合の反応槽２０中における指示薬の色の变化等を目視で確認することができる。また、樹脂層３０は透明であるため、第２プラグ輸送路４５を流れるプラグも目視で確認することができる。このため、当量点に達するまでに要したプラグの数を目視で確認することができる。

[0021] 基板１１としては、十分な機械的強度、滴定剤や被滴定試料に対する薬品耐性があり、安価なガラス基板が好ましく用いられる。

[0022] 樹脂層３０は、反応槽２０や滴定剤輸送路４１等が形成されるようにパターンニングすることが可能であり、滴定剤５０に対する濡れ性が低く、かつ基板１１に接合できる材料が好ましく用いられる。こうした材料として、例えばシリコンゴムの１種であるポリジメチルシロキサン（PDMS）が特に好ましく用いられる。樹脂層３０を図１、２に示されるような形状とするためには、レプリカモールド法が用いられる。この場合には、まず、図１における滴定剤輸送路４１、気体輸送路４２、第１プラグ輸送路４３、体積制限部４４、第２プラグ輸送路４５に対応するパターンが形成された鋳型を準備する。この鋳型にPDMS前駆体溶液を流し込んだ後に硬化処理を行って硬化させた後に、鋳型を除去することにより、この形状とすることができる。鋳型としては、例えば平板上に形成したフォトレジストを用いることができる。この場合には、鋳型における上記のパターンはフォトマスクを通した紫外線照射によって容易に形成することができる。

[0023] また、樹脂層３０には、反応槽２０に対応する貫通孔が機械的加工によって形成される。このように滴定剤輸送路４１、気体輸送路４２、第１プラグ

輸送路 4 3、体積制限部 4 4、第 2 プラグ輸送路 4 5、反応槽 2 0 に対応するパターンが形成された樹脂層 3 0 が、基板 1 1 に接合される。なお、第 1 プラグ輸送路 4 3、体積制限部 4 4、第 2 プラグ輸送路 4 5 の高さ（樹脂層 3 0 における溝の深さ）は、これらの流路内でのプラグの移動をスムーズに行うために、同一とすることが好ましい。ただし、これらの幅は一定ではなく、その詳細については後述する。

[0024] なお、上記の通り、滴定剤 5 0（プラグ 5 1、5 2）は基板 1 1 と樹脂層 3 0 で囲まれた領域を流れる。この場合、滴定剤 5 0 に対する基板 1 1 と樹脂層 3 0 の濡れ性が低いことが好ましい。このため、特に基板 1 1 表面に対しては、フッ素樹脂等による撥水性のコーティングを施すことが好ましい。

[0025] 上記の構成においては、滴定剤輸送路 4 1 を流れる滴定剤 5 0 は、第 1 プラグ輸送路 4 3 においてプラグ 5 1 となって流れる。ただし、このプラグ 5 1 の大きさ（体積）、間隔は不均一である。しかしながら、このプラグ 5 1 は体積制限部 4 4 によって大きさが均一化されたプラグ 5 2 として再構成され、このプラグ 5 2 が第 2 プラグ輸送路 4 5 を通って反応槽 2 0 に注入される。

[0026] 以下に、第 1 プラグ輸送路 4 3 から第 2 プラグ輸送路 4 5 に至るまでの滴定剤（プラグ）の形態について説明する。図 3（a）～（g）は、この形態を模式的に示す図である。図 3 においては、滴定剤（プラグ）は右から左に向かって流れる。

[0027] まず、図 3（a）に示されるように、滴定剤輸送路 4 1 に滴定剤 5 0 が、気体輸送路 4 2 に空気が同時に図 1 中の右側から注入されることにより、第 1 プラグ輸送路 4 3 中では滴定剤 5 0 がプラグ化されて左側に進む。ただし、この状態においては、図示されたプラグ 7 1～7 3 の大きさ（体積）、間隔は不均一である。なお、図示されるように、第 1 プラグ輸送路 4 3 の幅は w_1 、第 2 プラグ輸送路 4 5 の幅は w_2 であり、 $w_2 > w_1$ である。また、体積制限部 4 4 では流れ方向において局所的に幅が広くされており、その最大幅は w_3 であり、 $w_3 > w_2 > w_1$ となっている。また、この例では、第 1 プラグ

輸送路 4 3、体積制限部 4 4、第 2 プラグ輸送路 4 5 における図中の一方の側面は同一平面をなしている（図 3 中では直線となっている）が、他方の側面の形状を流れ方向に沿って変化させることによって、 $w_3 > w_2 > w_1$ とされている。また、体積制限部 4 4 においては、下流側に向かって徐々に幅が広くなり、この幅が w_3 となった箇所から下流側に向かって再び幅が狭くなり、その幅が w_2 となっている。

[0028] 第 1 プラグ輸送路 4 3 内の壁面の濡れ性が低いため、図 3（b）に示されるように、プラグ 7 1～7 3 は互いに接触せずに左側に進行する。この際、第 1 プラグ輸送路 4 3 内はプラグ 7 1～7 3 によって閉塞された状態となっているため、プラグ 7 1～7 3 は、右側からの圧力によって、上記の大きさ、間隔を保ったまま空気の圧力によって効率的に左側に進行する。

[0029] その後、図 3（c）に示されるように、最先端にあるプラグ 7 1 が体積制限部 4 4 に達すると、この場所では流路の幅が広がっているために、体積制限部 4 4 は小さなプラグ 7 1 では閉塞された状態とはならない。右側からの圧力は、体積制限部 4 4 中の空隙を通して左側に伝わり、プラグ 7 1 にはこの圧力は伝わりにくくなる。このため、プラグ 7 1 は減速され、体積制限部 4 4 に留まる。一方、これよりも後方のプラグ 7 2、7 3 は、第 1 プラグ輸送部 4 3 にあるため、図 3（b）と同様に、その大きさ、間隔を保ったまま左側に移動する。

[0030] その後、図 3（d）に示されるように、2 番目のプラグ 7 2 も体積制限部 4 4 に達し、まだ体積制限部 4 4 に留まっているプラグ 7 1 と融合する。その後、同様に 3 番目のプラグ 7 3 も体積制限部 4 4 に達して更に融合する。以降のプラグも同様に体積制限部 4 4 中で融合し、最終的には、図 3（e）に示されるように、体積制限部 4 4 を流れ方向で閉塞する大きな一つのプラグ 8 1 が形成される。

[0031] この大きなプラグ 8 1 によって体積制限部 4 4 は流れ方向に閉塞された状態となるため、右側からの圧力は効率的にこのプラグ 8 1 に伝わる。このため、このプラグ 8 1 は、図 3（f）に示されるように、左側の第 2 プラグ輸

送路 4 5 に移動する。

[0032] その後、図 3 (g) に示されるように、第 2 プラグ輸送路 4 5 に一旦移動したプラグ 8 1 は、第 1 プラグ輸送路 4 3 における場合と同様に、左側に向かって移動し、その後反応槽 2 0 に達する。その後、大きさ、体積が不均一なプラグが第 1 プラグ輸送路 4 3 を離散的に流れた場合において、以上の動作が繰り返される。すなわち、大きなプラグ 8 1 が体積制限部 4 4 で形成され、これが第 2 プラグ輸送路 4 5 を流れる。

[0033] この流れにおいて、融合された大きなプラグ 8 1 の大きさ（体積）は、体積制限部 4 4 の体積、形状によって定まる。このため、繰り返し形成されるプラグ 8 1 の体積は均一となる。このプラグ 8 1 を用いれば、ビュレット等を用いた場合と同様に、均一量ずつを反応槽 2 0 に注入することができるため、正確に当量点を認識することができる。また、プラグ 8 1 の体積は、プラグ 7 1 等よりは大きくなっているものの、第 1 プラグ輸送路 4 3、体積制限部 4 4、第 2 プラグ輸送路 4 5、滴定剤 5 0 や空気の流量等の設定により調整が可能である。この設定により、反応槽 2 0 における被滴定試料に対して滴定が可能となる程度に微量とすることも可能である。また、この滴定装置 1 0 においては、電気式や機械式の流量制御装置を用いることなしに、流路の構成のみによってこうしたプラグの制御を実現している。

[0034] この際、樹脂層 3 0 は透明な樹脂材料で構成されるため、プラグ 8 1 を目視で認識することができ、当量点に達するまでに要したプラグ 8 1 の総数を確認することも容易である。プラグ 8 1 の平均体積がわかれば、当量点に達するまでに要した滴定剤の総量を容易に算出することができる。

[0035] 上記の滴定装置 1 0 は、安価なガラス基板（基板 1 1）上に安価な P D M S 層（樹脂層 3 0）を接合することによって製造することができる。また、滴定剤輸送路 4 1 等を樹脂層 3 0 に形成する加工は、フォトマスクを通した紫外線照射により形成した鋳型を用いて精密に行うことが可能であり、その再現性も高い。このため、この小型の滴定装置 1 0 を低コストで容易に得ることができる。この場合、第 1 プラグ輸送路 4 3、体積制限部 4 4、第 2 プ

ラグ輸送路 4 5 等の寸法精度を高くすることができるため、第 2 プラグ輸送路 4 5 におけるプラグの体積の再現性も良好となる。このため、微量の被滴定試料に対する滴定の再現性も高くすることができる。すなわち、この滴定装置 1 0 は量産性にも優れる。

[0036] なお、基板 1 1 や樹脂層 3 0 の形状については、上記の作用が実現される限りにおいて、任意である。また、樹脂層 3 0 の加工（第 1 プラグ輸送路 4 3 等の形成）方法についても、同様の形状が得られる限りにおいて、任意である。また、基板 1 1 や樹脂層 3 0 を構成する材料としては、被滴定試料や滴定剤 5 0 の種類によって適宜設定することができる。プラグが樹脂層 3 0 側から目視で認識できるように、樹脂層 3 0 は透明な材料で構成されることが好ましいが、例えば基板 1 1 が透明であれば、プラグを基板 1 1 側から目視できるため、必ずしも樹脂層 3 0 は透明である必要はない。また、反応槽 2 0 に注入されるプラグを目視以外の方法で確認できる場合には、樹脂層 3 0、基板 1 1 のいずれも透明である必要はない。

[0037] また、体積制限部の形状についても、第 1 プラグ輸送路から第 2 プラグ輸送路の途中で急激な体積変化を発生させ、小さなプラグをその内部で滞留させて複数個融合させることのできる形状である限りにおいて、任意である。このためには、第 1 プラグ輸送路から第 2 プラグ輸送路にかけて、流れ方向に垂直な断面積を、第 1 プラグ輸送路において最も小さくし、体積制限部で局所的に大きくした構成とすればよい。具体的には、例えば樹脂層の滴定剤に対する濡れ性や滴定剤の粘度、表面張力、第 2 プラグ輸送路において要求されるプラグの体積等によって最適な形状を適宜設定することができる。

[0038] 実際に、上記の滴定装置 1 0 を製造し、滴定剤の流れを調べた。ここで、滴定剤としては、KOH 水溶液を用いた。樹脂層 3 0 に形成された溝の深さ（滴定剤輸送路 4 1、気体輸送路 4 2、第 1 プラグ輸送路 4 3、体積制限部 4 4、第 2 プラグ輸送路 4 5 の高さ）は $150\text{ }\mu\text{m}$ とした。滴定剤輸送路 4 1、気体輸送路 4 2、第 1 プラグ輸送路 4 3、第 2 プラグ輸送路 4 5 の幅はそれぞれ $300\text{ }\mu\text{m}$ 、 $600\text{ }\mu\text{m}$ 、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、 $500\text{ }\mu\text{m}$ とした。

[0039] 図4 (a) ~ (e) は、プラグが上記の経路を流れる際の形態を図3に対応させて撮影した写真を示す。図4 (a) においては、滴定剤輸送路4 1、気体輸送路4 2の交差箇所ではプラグ7 1が生成される状況が、図4 (b) においては、このプラグ7 1が第1プラグ輸送路4 3中を進行する状況が撮影されている。図4 (c) においては、先行したプラグ7 1が体積制限部4 4に留まった状態で、後行のプラグ7 2が第1プラグ輸送路4 3中を進行する状況が撮影されている。図4 (d) においては、体積制限部4 4で大きなプラグ8 1が形成された状況、図4 (e) においては、この大きなプラグ8 1が体積制限部4 4から出て第2プラグ輸送路4 5を進行する状況が撮影されている。この結果より、図3に示された状況が実際に起きていることが明らかである。

[0040] 次に、実際に第1プラグ輸送路4 3と第2プラグ輸送路4 5におけるプラグの大きさ（体積）の分布を調べた。第1プラグ輸送路4 3におけるプラグの体積、間隔は、滴定剤輸送路4 1における滴定剤の単位時間の流量 V_{liquid} と気体輸送路4 2における気体（空気）の単位時間の流量 V_{air} の比に依存するため、流量比 V_{air}/V_{liquid} を変えて、流れるプラグの体積分布（標準偏差）を、第1プラグ輸送路4 3と第2プラグ輸送路4 5において調べた。図5は、この測定結果である。ここで、標準偏差は、平均値で規格化した値である。この結果より、プラグの体積の標準偏差は、第2プラグ輸送路4 5においては流量比によらずに第1プラグ輸送路4 3の場合の半分程度となり、10%以下と小さくなっている。すなわち、滴定を行うのに好ましい状態となっている。

[0041] この第2プラグ輸送路4 5における標準偏差が最も小さくなったのは、 $V_{air}=50\mu l/min$ 、 $V_{liquid}=0.8\mu l/min$ ($V_{air}/V_{liquid}=63$) の場合であった。

[0042] また、第2プラグ輸送路4 5におけるプラグの体積も上記の流量比に依存する。例えば、 $V_{air}/V_{liquid}=200$ のときの体積は $0.154\mu l$ であり、 $V_{air}/V_{liquid}=63$ のときの体積は $0.196\mu l$ と、共に微量

であった。滴定を精密に行うためには、この体積は小さいことが好ましいため、以降の実験では $V_{air}/V_{liquid}=200$ とした。

[0043] 図6は、この条件におけるプラグ体積の度数分布（平均値 $0.154\mu l$ ）である。平均値を中心とした鋭い分布をしていることが確認できる。実際にこの条件で、反応槽20における被滴定試料を塩酸（HCl）、指示薬をフェノールフタレインとして、滴定実験を行った。図7は、この際の注入プラグ数と反応槽20中の色指数との関係（滴定特性）を調べた結果である。色指数がプラグが注入されるに従って徐々に変化することが確認できる。このため、この滴定装置10を用いて滴定を行うことが充分可能であることがわかる。

[0044] （第2の実施の形態：米検査方法）

こうした小型の滴定装置10は、微量の被滴定試料に対して滴定を行う場合に特に好適に用いられる。この使用例として、米の鮮度検査がある。この際、米を一粒毎に評価することが可能である。米の鮮度を評価する方法として、米粒を粉碎した水から抽出した液のpHを測定するという方法が知られている。

[0045] 米に含まれる脂質は、米粒に含まれる酵素（リパーゼ）によって加水分解され、脂肪酸となる。このため、鮮度の低い（古い）米ほど多くの脂肪酸が生成されている。上記の方法においては、この脂肪酸の発生量によるpHが判定される。すなわち、pHが低い場合ほど脂肪酸が多く、鮮度が低いと判定される。

[0046] 実際に上記の滴定装置10を用いて、この検査を行った。まず、被検査試料である米粒は粉碎され、無水エタノールで脂肪酸が抽出された。この抽出液 $0.4\mu l$ と、指示薬となる1%フェノールフタレイン溶液 $0.1\mu l$ とが反応槽20中で混合され、被滴定試料とされた。滴定剤としては、 $10mM$ のKOH溶液が用いられた。

[0047] 収穫年が（1）2005年、（2）2006年、（3）2009年、（4）2010年、の4種類の同一銘柄の米を被検査試料として、上記の方法で

滴定を行った場合の滴定特性が図8である。滴定特性が(1)～(4)で明確に異なっていることが明らかである。鮮度の高い(3)(4)は少ない注入プラグ数で敏感に色変化しており、これは脂肪酸の発生量が少ないことに対応している。これらよりも鮮度の低い(2)においては、脂肪酸の存在のために色の変化が(3)(4)よりも遅れて現れ、最も鮮度の低い(1)においては、注入プラグ数が14となってもまだ大きな色変化は見えていない。すなわち、鮮度の違いによる滴定特性の違いを観測することができる。

[0048] このように、上記の滴定装置10を用いて、米の鮮度を検査することが可能である。すなわち、この滴定装置10を用いて、微量の被滴定試料に対して滴定を精密に行うことが可能である。また、この滴定装置10は小型であるため、これを携帯することも容易である。このため、任意の場所で微量の被滴定試料に対して精密に滴定を行うことができる。

[0049] なお、上記においては、米の鮮度を調べるために上記の滴定装置を用いた例について説明したが、同様に被滴定試料が微量となる場合に、上記の滴定装置が有効であることは明らかである。また、滴定装置を携帯して任意の場所で滴定を行うことが必要である場合において、上記の滴定装置が有効であることも明らかである。このため、米以外の食品の検査においても、例えばそのpHがその鮮度に関わるようなものであれば、同様にこの滴定装置を用いて鮮度を調べることは明らかである。pH以外の指針が関わる場合であっても、滴定がその検査に有効である場合には同様である。また、医療における検査等においても有効であることは明らかである。

符号の説明

- [0050] 10 滴定装置
- 11 基板
- 20 反応槽
- 30 樹脂層
- 41 滴定剤輸送路
- 42 気体輸送路

4 3 第 1 プラ グ 輸 送 路

4 4 体 積 制 限 部

4 5 第 2 プラ グ 輸 送 路

5 0 滴 定 剤

5 1、5 2、7 1 ～ 7 3、8 1 プラ グ

6 1、6 2 シ リ コ ー ン チ ュ ー ブ

請求の範囲

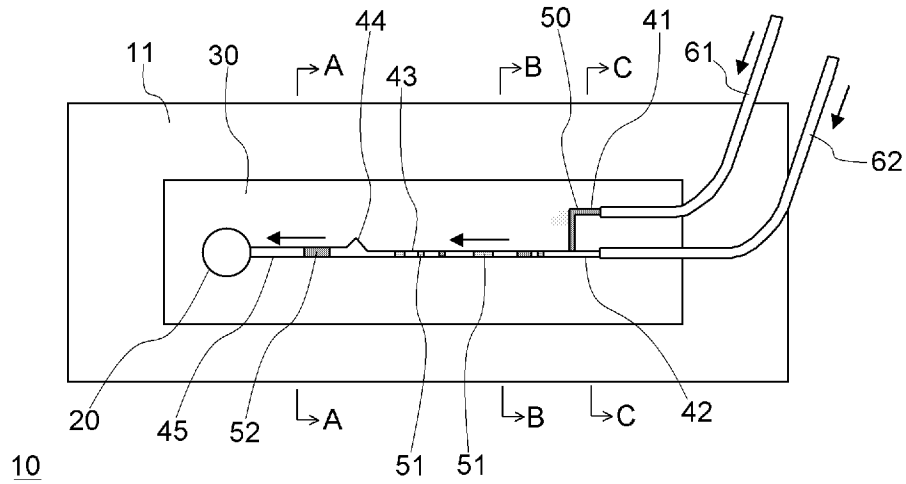
- [請求項1] 基板上に接合された樹脂層中に形成された反応槽に被滴定試料が投入され、当該被滴定試料に対して、滴定剤の塊であるプラグを複数回にわたり注入して滴定を行う滴定装置であって、
- 前記滴定剤が注入される滴定剤輸送路と、
- 気体が注入される気体輸送路と、
- 前記滴定剤輸送路と前記気体輸送路とが合流されることによって形成された前記プラグを前記反応層側に向かって流す第1プラグ輸送路と、
- 当該第1プラグ輸送路の下流側に設けられ、流れ方向に垂直な断面積が前記第1プラグ輸送路よりも大きく、複数の前記プラグを同時に収容することが可能な体積制限部と、
- 流れ方向に垂直な断面積が前記第1プラグ輸送路よりも大きくかつ前記体積制限部よりも小さく、前記体積制限部で融合された複数の前記プラグを前記反応槽まで導入する第2プラグ輸送路と、
- が、前記基板と前記樹脂層との界面に形成されたことを特徴とする滴定装置。
- [請求項2] 前記樹脂層は透明な樹脂材料で構成されたことを特徴とする請求項1に記載の滴定装置。
- [請求項3] 前記基板はガラスで構成されたことを特徴とする請求項1又は2に記載の滴定装置。
- [請求項4] 前記滴定剤輸送路、前記気体輸送路、前記第1プラグ輸送路、前記体積制限部、及び前記第2プラグ輸送路を構成する溝が、前記樹脂層における前記基板側の面に形成されたことを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載の滴定装置。
- [請求項5] 前記樹脂層がポリジメチルシロキサン（PDMS）で構成されたことを特徴とする請求項4に記載の滴定装置。
- [請求項6] 前記溝は鋳型によって形成されたことを特徴とする請求項5に記載

の滴定装置。

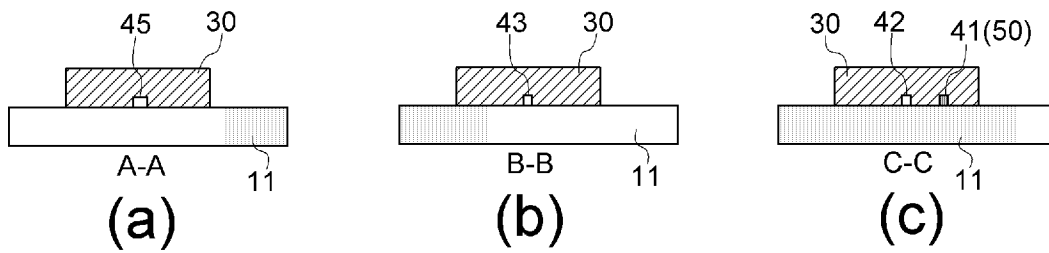
[請求項7] 請求項1から請求項6までのいずれか1項に記載の滴定装置を用いて米の鮮度を検査する米検査方法であって、

 米に含まれる脂肪酸を抽出した液を前記反応槽に投入し、前記滴定剤としてアルカリ溶液を用いて滴定を行うことを特徴とする米検査方法。

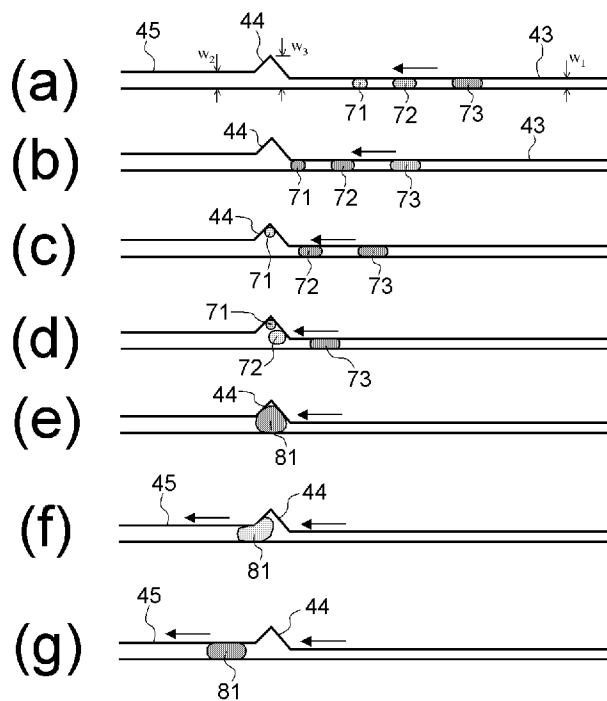
[図1]



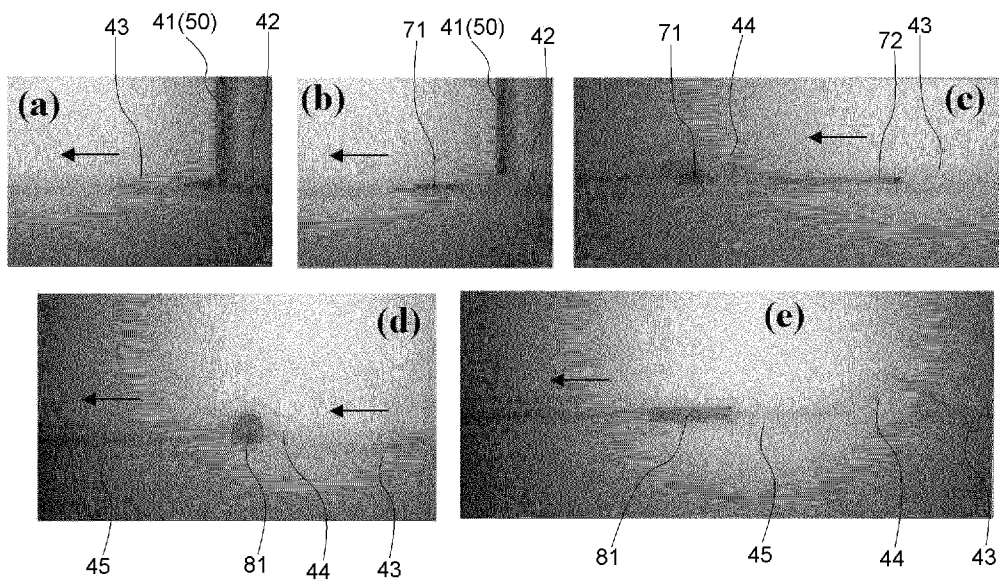
[図2]



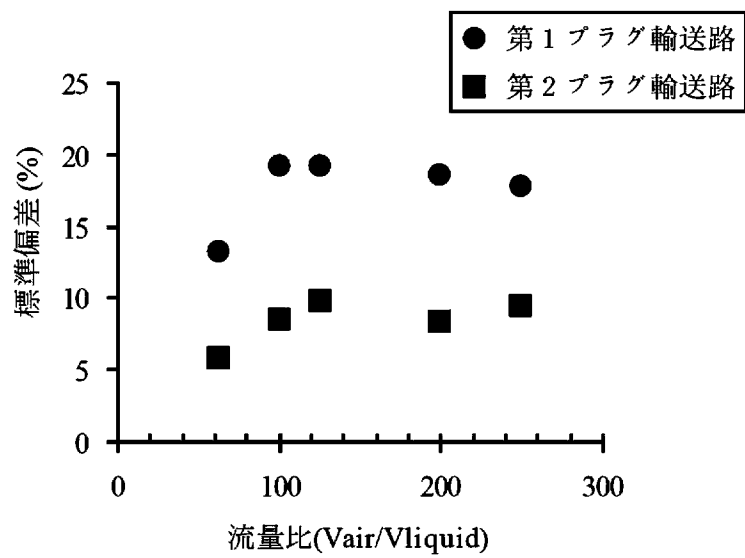
[図3]



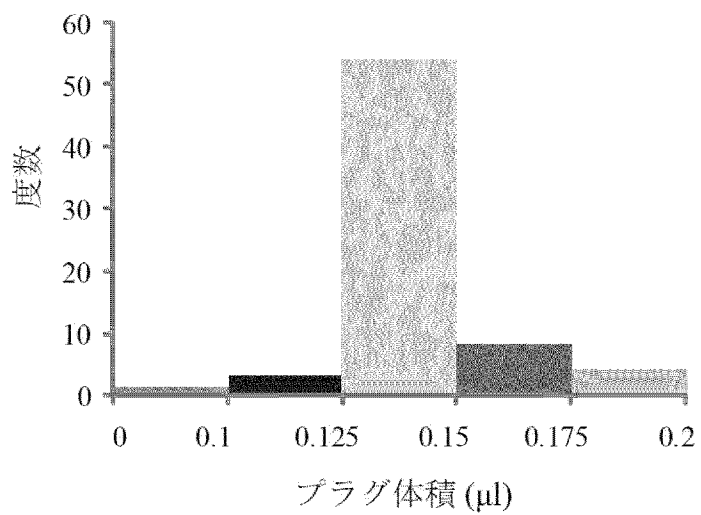
[図4]



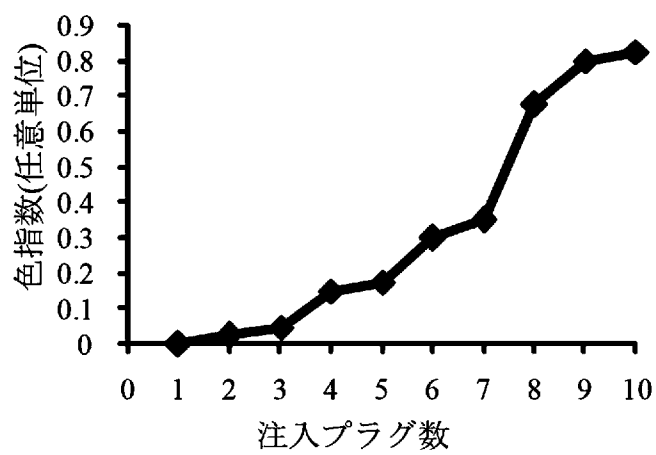
[図5]



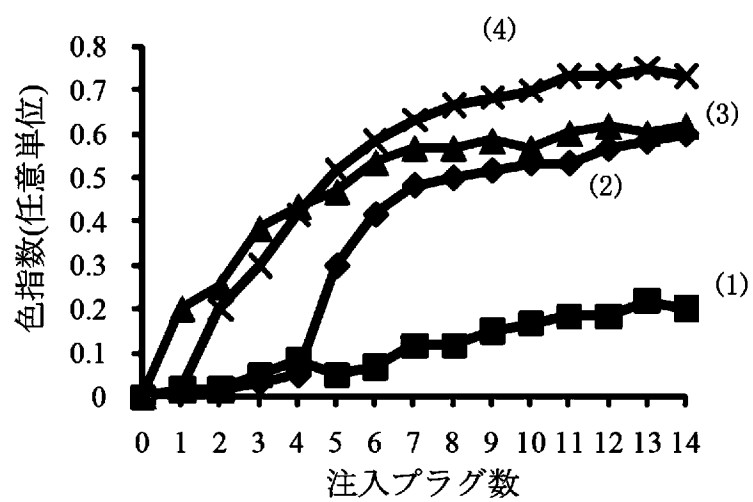
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N31/16(2006.01) i, G01N37/00(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)

G01N31/16, G01N37/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-248233 A (Pentax Corp.), 27 September 2007 (27.09.2007), (Family: none)	1-7
A	JP 2010-216984 A (Seiko Epson Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), & US 2010/0240048 A1	1-7
A	JP 2004-522973 A (Akzo Nobel N.V.), 29 July 2004 (29.07.2004), & US 2003/0032195 A1 & EP 1368643 A	1-7
A	JP 2005-62186 A (Hewlett-Packard Development Co., L.P.), 10 March 2005 (10.03.2005), & US 2005/0037508 A1 & EP 1506813 A1	1-7

☐

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

27 July, 2012 (27.07.12)

Date of mailing of the international search report

07 August, 2012 (07.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. G01N31/16(2006.01)i, G01N37/00(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. G01N31/16, G01N37/00

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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
A	JP 2007-248233 A（ペンタックス株式会社）2007.09.27,（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2010-216984 A（セイコーエプソン株式会社）2010.09.30, & US 2010/0240048 A1	1-7
A	JP 2004-522973 A（アクゾ ノーベル エヌ. ブイ. ）2004.07.29, & US 2003/0032195 A1 & EP 1368643 A	1-7

☒ 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

2 7 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

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）

吉田 将志

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

2 J

4 6 3 6

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 2005-62186 A (ヒューレット-パッカード デベロップメント カンパニー エル. ピー.) 2005. 03. 10, & US 2005/0037508 A1 & EP 1506813 A1	1-7