

(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2012-181102
(P2012-181102A)

(43) 公開日 平成24年9月20日 (2012.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 27/416 (2006.01)	GO 1 N 27/46 3 4 6	2 G O 4 5
GO 1 N 1/10 (2006.01)	GO 1 N 1/10 P	2 G O 5 2
GO 1 N 1/28 (2006.01)	GO 1 N 1/28 K	
GO 1 N 33/493 (2006.01)	GO 1 N 33/493 B	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2011-44141 (P2011-44141)	(71) 出願人	000004271
(22) 出願日	平成23年3月1日 (2011.3.1)		日本電子株式会社
			東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号
		(74) 代理人	100085187
			弁理士 井島 藤治
		(72) 発明者	殿村 淳朗
			東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本電子株式会社内
		(72) 発明者	村中 武
			東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本電子株式会社内
		Fターム (参考)	2G045 AA16 CB03 DB09 DB10 DB16 FB05 2G052 AA30 AA32 AA39 AB01 AD26 AD46 EB12 GA23 JA09

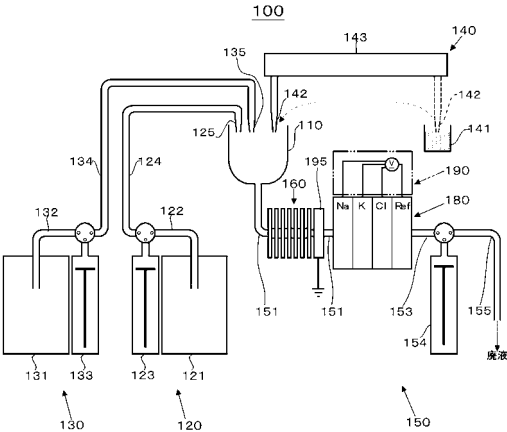
(54) 【発明の名称】 電解質測定装置

(57) 【要約】

【課題】装置全体の構成を複雑化することなく、試料溶液に含まれる被測定成分の電解質濃度を温度補正演算をせずに正確に測定する。

【解決手段】作用電極と比較電極を有する電極部180を用いて標準液と試料溶液それぞれの起電力を測定する測定部190と、試料液を希釈液により希釈して試料溶液を生成するための希釈槽110と、前記試料液を前記希釈槽に供給する試料供給手段140と、前記希釈液を前記希釈槽に供給する希釈液供給手段120と、前記標準液を前記希釈槽に供給する標準液供給手段130と、前記標準液と前記試料溶液とを前記希釈槽から交互に前記電極部に供給する測定液供給手段150と、前記希釈槽110と前記電極部180との間の前記測定液供給手段150に設けられる熱交換部160と、を備える。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

作用電極と比較電極を有する電極部を用いて標準液と試料溶液それぞれの起電力を測定する測定部と、

試料液を希釈液により希釈して試料溶液を生成するための希釈槽と、

前記試料液を前記希釈槽に供給する試料供給手段と、

前記希釈液を前記希釈槽に供給する希釈液供給手段と、

前記標準液を前記希釈槽に供給する標準液供給手段と、

前記標準液と前記試料溶液とを前記希釈槽から交互に前記電極部に供給する測定液供給手段と、

前記希釈槽と前記電極部との間の前記測定液供給手段に設けられる熱交換部と、
を備えたことを特徴とする電解質測定装置。

10

【請求項 2】

前記熱交換部は、

前記試料溶液と前記測定液供給手段周囲の雰囲気との熱交換を前記試料溶液の前記電極部への供給時に行い、

前記標準液と前記測定液供給手段周囲の雰囲気との熱交換を前記標準液の前記電極部への供給時に行う、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の電解質測定装置。

20

【請求項 3】

前記測定液供給手段は、前記希釈槽から前記標準液と前記試料溶液とを交互に前記電極部に供給する測定液供給配管を備え、

前記熱交換部は、前記測定液供給配管の外周面に配置される、

ことを特徴とする請求項 1 - 2 のいずれか一項に記載の電解質測定装置。

【請求項 4】

前記電極部周囲の温度を所定値に制御する温度制御手段を備え、

前記熱交換部は、前記温度制御手段により温度制御された部位近傍に配置される、

ことを特徴とする請求項 1 - 3 のいずれか一項に記載の電解質測定装置。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】**【0001】**

本発明は溶液中の電解質濃度を測定する電解質測定装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、イオンセンサー、とくにイオン選択性電極を医療分野の測定に応用し、血液や尿等の試料中に溶解しているイオン、例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、塩素イオンなどの定量を行うことが盛んに行われている。

【0003】

例えば尿や血清等の試料中の電解質濃度（イオン濃度）を、イオン選択性電極を用いて測定する電解質測定装置、つまり、イオン選択性電極を用いた測定原理を採用した電解質測定装置が知られている。また、それら複数のイオンを一度に測定するものとして、フロー型電解質測定装置がある。

40

【0004】

なお、このような電解質測定装置は、作用電極（イオン選択性電極）および比較電極を用いて、試料を希釈液で希釈して生成した試料溶液の起電力（イオン選択性電極での電位と比較電極での電位との電位差）を計測するとともに、標準液の起電力を計測し、これら試料溶液と標準液のそれぞれの計測データから試料溶液に含まれる被測定成分の電解質濃度を測定するものである。

【0005】

この種の電解質測定装置については、以下の特許文献にも記載されている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-62128号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

以上の電解質測定装置において、イオン選択性電極での電位は以下の式で表される。

$$E = E_0 + (RT / nF) \ln C,$$

ここで、Eはイオン選択性電極の電位(V)、E₀は標準電極電位(V)、Rはガス定数(J/mol)、Tは絶対温度(K)、Fはファラデー定数(C)、nは反応に参与するイオン価数(Na=1, K=1, Cl=-1)、lnは自然対数、Cは溶液濃度(mol/L)、である。

10

【0008】

ここに説明したように、電解質測定装置における電解質濃度の測定では、溶液濃度C(mol)の項に絶対温度T(K)がパラメータとして含まれている。

【0009】

このため、試料溶液と標準液との間に温度差があると、イオン選択性電極および比較電極を用いて計測した試料溶液の起電力と標準液の起電力の間には、該温度差が係数として乗じられて大きな測定誤差が生じてしまう。この結果、試料溶液に含まれる被測定成分の電解質濃度を正確に測定することができないという問題があった。

20

【0010】

このような課題に対して、希釈液および標準液の温度を恒温化したり、センサで検知された試料溶液および標準液の温度から温度補正演算を行うものが提案されている。また、以上の特許文献1では、希釈ポットの上方側で、希釈液と標準液との配管を接触させて、双方の温度を一致させることで、以上の温度差を低減しようと試みられている。

【0011】

しかし、正確な温度補正演算を行うためには、計測を行う電極近傍に高精度なセンサを設けなければならず、構成が複雑化し、装置が大型化する問題があった。

【0012】

30

また、標準液と希釈液とを恒温化したとしても、試料を希釈液で希釈する際に、試料温度や試料供給ノズル等の温度の影響によって、生成される試料溶液の温度が希釈液の温度から若干変化する場合がある。

【0013】

すなわち、希釈液および標準液の温度を恒温化したり、希釈ポットの上方側で希釈液と標準液との配管を接触させて双方の温度を一致させたとしても、標準液と試料溶液との温度差に基づく測定誤差を解消できず、試料溶液に含まれる被測定成分(試料)の電解質濃度を正確に測定することができないことが明らかになった。

【0014】

40

本発明は以上の課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、装置全体の構成を複雑化することなく、試料溶液に含まれる被測定成分の電解質濃度を温度補正演算をせずに正確に測定できる電解質測定装置を実現することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

すなわち、上記の課題を解決する本願発明は、以下のそれぞれに述べるようなものである。

【0016】

この発明は、作用電極と比較電極を有する電極部を用いて標準液と試料溶液それぞれの起電力を測定する測定部と、試料液を希釈液により希釈して試料溶液を生成するための希釈槽と、前記試料液を前記希釈槽に供給する試料供給手段と、前記希釈液を前記希釈槽に

50

供給する希釈液供給手段と、前記標準液を前記希釈槽に供給する標準液供給手段と、前記標準液と前記試料溶液とを前記希釈槽から交互に前記電極部に供給する測定液供給手段と、前記希釈槽と前記電極部との間の前記測定液供給手段に設けられる熱交換部と、を備えたことを特徴とする。

【0017】

なお、前記熱交換部は、前記試料溶液と前記測定液供給手段周囲の雰囲気との熱交換を前記試料溶液の前記電極部への供給時に行い、前記標準液と前記測定液供給手段周囲の雰囲気との熱交換を前記標準液の前記電極部への供給時に行う、ことを特徴とする。

【0018】

また、前記測定液供給手段は、前記希釈槽から前記標準液と前記試料溶液とを交互に前記電極部に供給する測定液供給配管を備え、前記熱交換部は、前記測定液供給配管の外周面に配置される、ことを特徴とする。

10

【0019】

さらに、前記電極部周囲の温度を所定値に制御する温度制御手段を備え、前記熱交換部は、前記温度制御手段により温度制御された部位近傍に配置される、ことを特徴とする。

【発明の効果】

【0020】

これらの発明によると、以下のような効果を得ることができる。

【0021】

この発明では、希釈槽と電極部との間の測定液供給手段に熱交換部を設けておき、測定部で標準液と試料溶液それぞれの起電力を測定して試料溶液中の被測定成分の電解質濃度を分析する際に、試料溶液の電極部への供給時には試料溶液と測定液供給手段周囲の雰囲気との熱交換を行い、標準液の電極部への供給時には標準液と測定液供給手段周囲の雰囲気との熱交換を行う。

20

【0022】

このような電極部直前の熱交換により電極部に交互に到達する試料溶液と標準液との温度差が低減され、装置全体の構成を複雑化することなく、試料溶液に含まれる被測定成分の電解質濃度を温度補正演算をせずに正確に測定できる。

【0023】

なお、希釈槽以前の段階で標準液と希釈液の温度差を低減させる手法では、希釈槽において希釈液に試料が加えられて試料溶液とされた時点で温度が変化して測定に誤差を生じさせる要因になっているが、この発明では希釈槽以降で標準液と試料溶液との温度差を低減させているため新たな温度変化が発生せずに正確な測定が可能になる。

30

【0024】

また、測定液供給手段は希釈槽から標準液と試料溶液とを交互に電極部に供給する測定液供給配管を備えている場合には、上記熱交換部は、測定液供給配管の外周面に配置されるため、装置全体の構成を複雑化することなく、電極部に交互に到達する試料溶液と標準液との温度差が効率的に低減され、試料溶液に含まれる被測定成分の電解質濃度を温度補正演算をせずに正確に測定できる。

【0025】

また、電極部周囲の温度を所定値に制御する温度制御手段を備える場合には、熱交換部は、温度制御手段により温度制御された部位近傍に配置されることで、電極部に交互に到達する試料溶液と標準液との温度差が一層効率的に低減され、装置全体の構成を複雑化することなく、試料溶液に含まれる被測定成分の電解質濃度を温度補正演算をせずに正確に測定できる。

40

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の実施形態を適用した電解質測定装置の構成を示す構成図である。

【図2】本発明の実施形態を適用した電解質測定装置の主要部の構成を示す構成図である。

50

【図 3】従来の電解質測定装置の動作時の特性を示す説明図である。

【図 4】本発明の実施形態を適用した電解質測定装置の動作時の特性を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、図面を参照して本発明の電解質測定装置を実施するための形態（実施形態）を詳細に説明する。

【0028】

構成

まず図 1～図 2 を参照して本実施形態の電解質測定装置の構成を説明する。

10

【0029】

なお、図 1 においては、電解質測定装置 100 や周辺の各部を保持するための既知の基本的部材や筐体などについては省略し、実施形態の特徴部分の配置を中心に示した状態で電解質測定装置を示している。また、図 2 は、本実施形態の電解質測定装置 100 の主要部である熱交換部 160 の断面構成を示す説明図である。

【0030】

図 1 に示される電解質測定装置 100 は、大きく分けて、試料液を希釈液により希釈して試料溶液を生成する容器としての希釈槽 110、希釈液を希釈槽 110 に供給する希釈液供給手段 120、標準液を希釈槽 110 に供給する標準液供給手段 130、試料液を希釈槽 110 に供給する試料供給手段 140、標準液と試料溶液とを希釈槽 110 から交互に電極部 180 に供給する測定液供給手段 150、希釈槽 110 と電極部 180 との間の測定液供給手段 150 に設けられる熱交換部 160、標準液と試料溶液それぞれについて作用電極と比較電極との間で所定の電位差を発生する電極部 180、標準液と試料溶液それぞれについて電極部 180 で発生する起電力を測定する測定部 190、を備えて構成されている。

20

【0031】

ここで、希釈槽 110 では、試料分注ノズル 142 から吐出される試料が、希釈液供給ノズル 125 から吐出される希釈液により 20～30 倍程度に希釈されて、図示されない攪拌機構によって均一に攪拌されて、試料溶液が生成される。また、この試料溶液と、標準液供給ノズル 135 から吐出される標準液とが、交互に希釈槽 110 から測定液供給手段 150 を介して電極部 180 に供給される。

30

【0032】

希釈液供給手段 120 は、希釈液を収容する希釈液容器 121、希釈液を希釈液容器 121 から導入するための希釈液導入配管 122、希釈液導入配管 122 を介して希釈液容器 121 から希釈液を吸い出すポンプ 123、ポンプ 123 から吸い出された希釈液を希釈槽 110 に向けて供給する希釈液供給配管 124、ポンプ 123 から吸い出された希釈液を希釈槽 110 に向けて吐出する希釈液供給ノズル 125、を備えて構成されている。

【0033】

標準液供給手段 130 は、標準液を収容する標準液容器 131、標準液を標準液容器 131 から導入するための標準液導入配管 132、標準液導入配管 132 を介して標準液容器 131 から標準液を吸い出すポンプ 133、ポンプ 133 から吸い出された標準液を希釈槽 110 に向けて供給する標準液供給配管 134、ポンプ 133 から吸い出された標準液を希釈槽 110 に向けて吐出する標準液供給ノズル 135、を備えて構成されている。

40

【0034】

試料供給手段 140 は、試料を収容する試料容器 141、試料容器 141 から一定量の試料を希釈槽 110 に供給する試料分注ノズル 142、試料分注ノズル 142 の移動並びに分注（吸入・吐出）を制御するノズル駆動部 143、を備えて構成されている。

【0035】

測定液供給手段 150 は、希釈槽 110 からの試料溶液もしくは標準液を測定液として電極部 180 に供給する測定液供給配管 151、電極部 180 で測定後の測定液を廃液と

50

して排出するための廃液配管 153、電極部 180 に測定液を供給すると共に測定後の測定液を廃液として廃液配管 153 を介して吸い出すポンプ 154、ポンプ 154 で吸い出された廃液を外部に排出するための廃液配管 155、を備えて構成されている。

【0036】

熱交換部 160 は、図 2 に示すごとく、希釈槽 110 から電極部 180 へ標準液と試料溶液とを交互に供給する測定液供給配管 151 の外周面に、熱交換のための多数のフィンを備えた状態で構成されている。なお、このフィンについては、アルミニウムや銅などの各種の金属で構成することが可能であり、一般的に放熱板として使用されているものに類似する構造となっている。そして、この熱交換部 160 は、試料溶液と測定液供給配管 151 周囲の雰囲気（例えば空気）との熱交換を試料溶液の電極部 180 への供給時に
10
、標準液と測定液供給配管 151 周囲の雰囲気との熱交換を標準液の電極部 180 への供給時に行う。なお、電極部 180 周囲の温度を所定値に制御する温度制御手段（図示せず）を備える場合には、熱交換部 160 は温度制御手段により温度制御された部位近傍に配置、あるいは、温度制御手段により温度制御された部位に接触する状態で、温度制御された部位との間で熱交換が容易になるように構成されることが望ましい。

【0037】

電極部 180 は、作用電極（イオン選択性電極：図 1 中の Na, K, Cl）および比較電極（図 1 中の Ref）を備えて構成されており、通過する測定液（試料溶液、標準液）のそれぞれに対して、作用電極での電位と比較電極での電位との間に電解質濃度に応じた
20
所定の電位差を発生する。ここで、作用電極は、例えば Na（ナトリウム）イオン、K（カリウム）イオン、Cl（塩素）イオン等の特定のイオンに感応して電位を示す電極である。

【0038】

計測部 190 は、試料溶液と標準液とのそれぞれについて、作用電極での電位と比較電極での電位との間における電解質濃度に応じた所定の電位差を計測する。また、この電位差に応じて、Na（ナトリウム）イオン、K（カリウム）イオン、Cl（塩素）イオン等の電解質濃度を算出する。電位差調整部 195 は、電極部 180 へ標準液と試料溶液とを
30
交互に供給する測定液供給配管 151 の金属部分を基準電位に接地することにより電極部 180 での電位を安定させる働きをしている。

【0039】

動作

ここで、電解質測定装置 100 の動作として、試料溶液中の被測定成分の電解質濃度の測定について説明する。

【0040】

まず、ポンプ 123 を駆動して希釈液導入配管 122 と希釈液供給配管 124 を介して希釈液容器 121 から希釈液を吸い出し、希釈液供給ノズル 125 から所定量の希釈液を希釈槽 110 に注出する。つぎに、試料容器 141 に収容されている試料を試料分注ノズル 142 で一定量だけ分取し、この分取した一定量の試料を、希釈液が注出されている希釈槽 110 に分注する。これにより、希釈槽 110 では、試料が希釈液によって所定の比率で希釈されて試料溶液が生成される。このようにして希釈槽 110 で生成された試料溶
40
液は、ポンプ 154 の駆動により吸引され、測定液として測定液供給配管 151 を通過して電極部 180 に到達する。そして、試料溶液が電極部 180（作用電極および比較電極）を通過する場合に、測定部 190 が作用電極および比較電極を通じて試料溶液の起電力を測定する。そして、電極部 180 を通過した試料溶液は、廃液配管 153, 155 を介して廃棄される。

【0041】

なお、以上の試料溶液についての測定動作において、測定液供給配管 151 を通過する試料溶液は、熱交換部 160 が配置されている測定液供給配管 151 周囲の雰囲気との間で熱交換部 160 により熱交換がなされる。すなわち、試料溶液の温度は、測定液供給配管 151 を通過する間に、熱交換部 160 が配置されている測定液供給配管 151 周囲の
50

雰囲気温度に近づく。

【0042】

つぎに、ポンプ133を駆動して標準液導入配管132と標準液供給配管134を介して標準液容器131から標準液を吸い出し、標準液供給ノズル135から所定量の標準液を希釈槽110に注出する。この標準液は、ポンプ154の駆動により吸引され、測定液として測定液供給配管151を通過して電極部180に到達する。そして、標準液が電極部180（作用電極および比較電極）を通過する場合に、測定部190が作用電極および比較電極を通じて標準液の起電力を測定する。そして、電極部180を通過した標準液は、廃液配管153、155を介して廃棄される。

【0043】

なお、以上の標準液についての測定動作において、測定液供給配管151を通過する標準液は、熱交換部160が配置されている測定液供給配管151周囲の雰囲気との間で熱交換部160により熱交換がなされる。すなわち、標準液の温度は、測定液供給配管151を通過している間に、熱交換部160が配置されている測定液供給配管151周囲の雰囲気温度に近づく。

【0044】

このような電極部180直前での熱交換部160による熱交換により、電極部180に交互に到達する試料溶液と標準液との温度差が低減される。この結果、電解質測定装置100全体の構成を複雑化することなく、試料溶液に含まれる被測定成分の電解質濃度を温度補正演算をせずに正確に測定できるようになる。

【0045】

なお、希釈槽110以前の段階で標準液と希釈液の温度差を低減させる手法では、希釈槽110において希釈液に試料が加えられて試料溶液とされた時点で温度が変化して測定に誤差を生じさせる要因になっているが、この発明では希釈槽以降で標準液と試料溶液との温度差を低減させているため新たな温度変化が発生せずに正確な測定が可能になる。

【0046】

また、電極部180周囲の温度を所定値に制御する恒温槽などの温度制御手段を備える場合には、熱交換部160は、温度制御手段により温度制御された部位近傍に配置、あるいは、温度制御手段により温度制御された部位に接触する状態で、温度制御された部位との間で熱交換が容易になるように構成することで、上述した熱交換が効率的になされるため、電極部180に交互に到達する試料溶液と標準液との温度差が一層効率的に低減される。この場合、恒温槽と熱交換部160とを単に接触させるだけでなく、一体に構成することも可能である。この結果、試料溶液に含まれる被測定成分の電解質濃度を温度補正演算をせずに正確に測定できるようになる。

【0047】

なお、熱交換部160を備えない従来の電解質測定装置を用いて、電極部周囲が35である場合と、電極部周囲が15である場合に、ナトリウム（Na）の試料溶液の電解質測定を実行した場合、図3のような結果が得られた。なお、横軸は測定時刻tを示し、縦軸はナトリウムの測定値を示している。この場合、周囲温度の違いにより測定結果に違いが生じている。

【0048】

一方、熱交換部160を備える本実施形態の電解質測定装置100を用いて、電極部周囲が35である場合と、電極部周囲が15である場合に、ナトリウム（Na）の試料溶液の電解質測定を実行した場合、図4のような結果が得られた。この場合、熱交換部160の働きにより標準液と試料溶液のいずれもが周囲温度にほぼ一致することになり、試料溶液の起電力と標準液の起電力の計測結果は同じ温度の影響を受けることになり、周囲温度の違いがあっても測定結果に影響が生じなくなる。すなわち、試料溶液に含まれる被測定成分の電解質濃度を温度補正演算をせずに正確に測定できることが明らかになった。

【0049】

また、以上の熱交換部 160 は測定液供給配管 151 の外周に設けたものであり、測定液供給配管 151 の経路や流れを何らを変更していないため、電解質測定装置 100 の測定動作に何ら悪影響を与えることがなく、測定時間が変化することもない。

【0050】

なお、以上の実施形態において、熱交換部 160 はアルミニウムや銅の金属製であるため、電位差調整部 195 と共通に構成することも可能である。

【0051】

また、以上の実施形態に示した熱交換部 160 の形状については、図 1 や図 2 に示したものに限定されることなく、各種の変形が可能である。

【符号の説明】

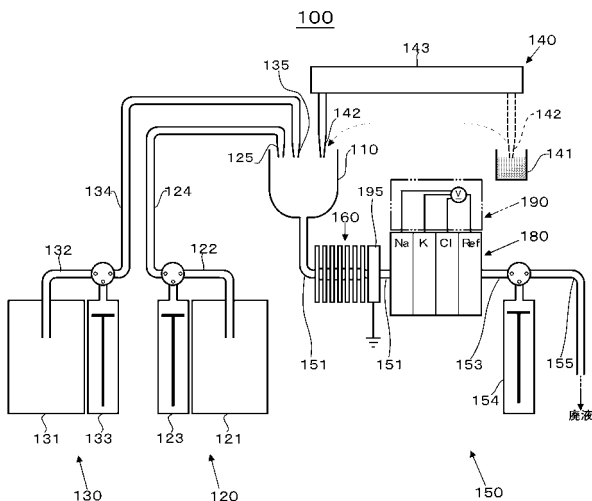
【0052】

- 100 電解質測定装置
- 110 希釈槽
- 120 希釈液供給手段
- 130 標準液供給手段
- 140 試料供給手段
- 150 測定液供給手段
- 160 熱交換部
- 180 電極部
- 190 測定部

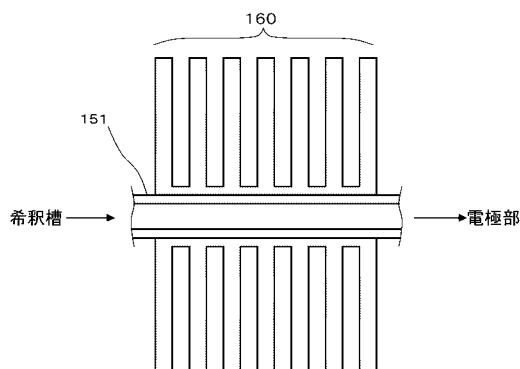
10

20

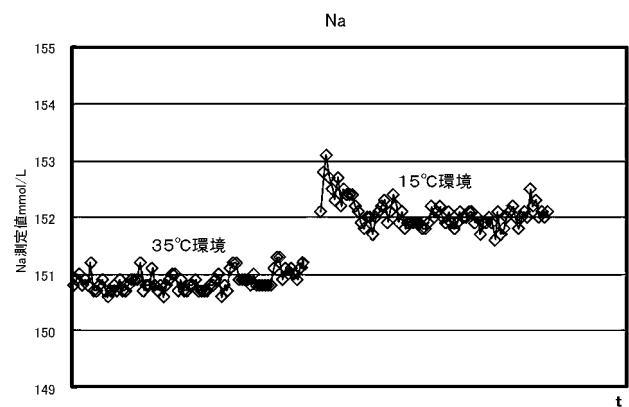
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

