

(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
2011年3月3日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/024793 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/414 (2006.01) G01N 27/416 (2006.01)
G01N 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064257
- (22) 国際出願日: 2010年8月24日(24.08.2010)
- (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 2009-194304 2009年8月25日(25.08.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人岡山大学(National University Corporation Okayama University) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山田 章(YAMADA Akira) [JP/JP]; 〒7008558 岡山県岡山市北区鹿田町二丁目5番1号 国立大学法人岡山大学大学院医歯薬学総合研究科内 Okayama (JP). 中村 通宏(NAKAMURA Michihiro) [JP/JP]; 〒7008558 岡山県岡山市北区鹿田町二丁目5番1号 国立大学法人岡山大学大学院医歯薬学

総合研究科内 Okayama (JP). 毛利 聡(MOHRI Satoshi) [JP/JP]; 〒7038275 岡山県岡山市中区門田屋敷四丁目5番20号 Okayama (JP). 成瀬 恵治(NARUSE Keiji) [JP/JP]; 〒7008558 岡山県岡山市北区鹿田町二丁目5番1号 国立大学法人岡山大学大学院医歯薬学総合研究科内 Okayama (JP).

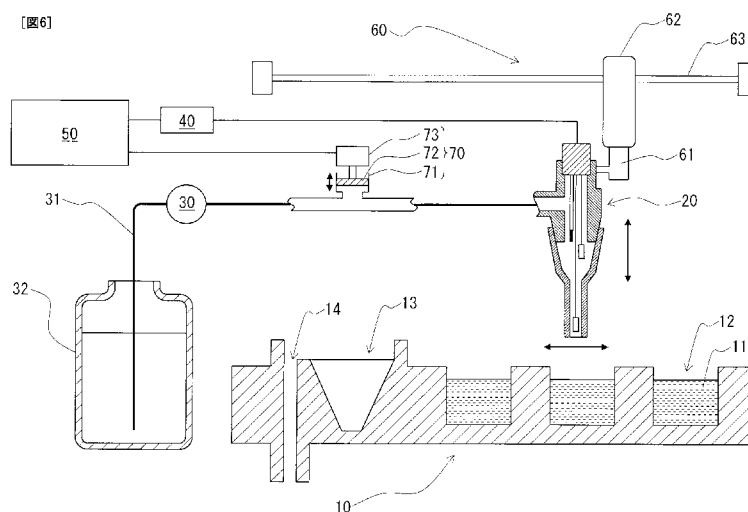
(74) 代理人: 矢野 寿一郎(YANO Juichiro); 〒5406134 大阪府大阪市中央区城見二丁目1番61号 ツイン21 MIDタワー34階 矢野内外国特許事務所 Osaka (JP).

(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, 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, RO, RS, RU, 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.

[続葉有]

(54) Title: pH OR CONCENTRATION MEASURING DEVICE AND pH OR CONCENTRATION MEASURING METHOD

(54) 発明の名称: pHまたは濃度の測定装置及びpHまたは濃度の測定方法



(57) Abstract: Disclosed are a pH or concentration measuring device and a pH or concentration measuring method which enable measurement in the shortest possible time even in an object to be inspected having low buffer capacity. Specifically disclosed are a pH or concentration measuring device and measuring method for measuring the pH or concentration of a specimen solution that is an object to be inspected, the device being provided with first and second sensors that each output a signal corresponding to the pH or concentration of a solution, an inspection tube that is provided with a first storage portion in which the first sensor is disposed and a second storage portion in which the second sensor is disposed, a feeding means that feeds a baseline solution into the inspection tube, and an injection means which injects the specimen solution into the first storage portion of the inspection tube and brings the specimen solution into contact with the first sensor, wherein a vibration means which vibrates the interface between the specimen solution stored in the first storage portion and the baseline solution is provided.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/024793 A1



(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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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))

【課題】低緩衝能の被検体においてもできるだけ短時間で測定可能な pH または濃度の測定装置及び pH または濃度の測定方法を提供する。【解決手段】溶液の pH または濃度に応じた信号を出力する第 1 と第 2 のセンサと、第 1 のセンサが配設された第 1 貯留部及び第 2 のセンサが配設された第 2 貯留部とが設けられた検査管と、検査管内にベースライン溶液を送給する送給手段と、検査管の第 1 貯留部内に被検体である検体溶液を注入して第 1 のセンサに検体溶液に接触させる注入手段とを備えて、検体溶液の pH または濃度を測定する pH または濃度の測定装置及び測定方法において、第 1 貯留部内に貯留した検体溶液とベースライン溶液との界面を振動させる振動手段を設ける。

明 細 書

発明の名称：

pHまたは濃度の測定装置及びpHまたは濃度の測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、pHまたは濃度の測定装置及びpHまたは濃度の測定方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、半導体材料を用いて構成した電界効果トランジスタ(FET:Field Effect Transistor)のゲート部分に所定の感応膜を設けたISFET (Ion Sensitive FET)が知られている。このISFETでは、感応膜が所定のイオンと反応することによって生じた電位変動を検出可能としている。

[0003] このようなISFETにおいて、感応膜に酸化タンタル(Ta_2O_5)膜などを用いることにより液体中の水素イオンを検出可能としてpHセンサとして機能するものが知られている(例えば、特許文献1参照。)。また、感応膜の材質を適宜調整することによって各種のイオンを検出することができ、濃度検出用のセンサなどとして用いられることも多い。

[0004] そして、上記したpHセンサを用いて液体のpHを自動測定する装置が提案されている(例えば、特許文献2参照。)

[0005] このpH自動測定装置では、測定用pHセンサと、参照用pHセンサと、擬似比較電極を内部の所定位置に設けたpHセンサプローブを備えており、測定用pHセンサと、参照用pHセンサと、擬似比較電極をベースライン溶液に浸漬させて各センサでベースライン電位を検出することにより校正を行い、その後、pHセンサプローブ内に被検体の検体溶液を吸引することにより測定用pHセンサを検体溶液に接触させて電位を検出することにより水素イオン濃度を検出して、pHを測定可能としている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平9－178697号公報

特許文献2：特開2005－127974号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、測定用pHセンサをISFETで構成している場合には、たとえばpH緩衝能が0.2mM/pH以下のような低い溶液のpHを測定する際に、図8に示すように、測定開始にともなって測定用pHセンサと参照用pHセンサとの間において大きなオーバーシュート電位が発生し、しかも、その復帰に多大な時間を要することとなっていた。そのため、65秒の時点における最終出力を用いて算出したpHの測定値は、誤差の絶対値で0.12～0.394pHという大きな誤差を含むこととなっていた。

[0008] 特に、このオーバーシュート電位が解消されるまでは、正確な測定をすることができないため、測定に要する時間が極めて長くなり、測定時間の短縮化が困難となっていた。なお、図8においては、被検体の検体溶液がpHセンサプローブ内に吸引されて測定用pHセンサに接触するまでのタイムラグである6秒間の後、測定が開始されている。また、この場合、検体溶液には所定濃度とした塩化カリウム溶液を用いている。特に、各検体溶液は、26μMリン酸一カリウムと、108μMリン酸二カリウムと、低濃度のリン酸塩を含んでおり、これによりpHが6.5～6.6で、緩衝能が0.06mM/pH程度の低緩衝能溶液となっている。

[0009] 本発明者らはこのような現状に鑑み、低緩衝能の被検体においてもできるだけ短時間で測定可能とすべく研究開発を行って、本発明を成すに至ったものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明のpHまたは濃度の測定装置では、それぞれISFETで構成した第1と第2のセンサと、先端側に被検体である検体溶液を貯留する第1貯留部を有するとともに基端側にベースライン溶液を貯留する第2貯留部を有する検査管と、検査管の基端側から検査管内にベースライン溶液を送給する送

給手段と、検査管の第1貯留部内に検体溶液を注入する注入手段とを備えて、第1貯留部には第1のセンサを測定用のセンサとして設けるとともに、第2貯留部には第2のセンサを参照用のセンサとして設け、送給手段で送給したベースライン溶液により検査管内を洗浄した後に、注入手段で第1貯留部内に検体溶液を注入することにより、第1のセンサに検体溶液を接触させる一方で第2のセンサにベースライン溶液を接触させて、検体溶液のpHまたは濃度を測定するpHまたは濃度の測定装置において、第1貯留部内に検体溶液を注入したことにより検査管内に形成される検体溶液とベースライン溶液との界面を振動させる振動手段を設けた。

[0011] さらに、本発明のpHまたは濃度の測定装置では、振動手段によって第2貯留部内に貯留したベースライン溶液に圧力変動を加えて界面を振動させることにも特徴を有し、振動手段によって検体溶液とベースライン溶液の界面を0.1Hz以上の周波数で、0.1～60秒間振動させることにも特徴を有するものである。

[0012] また、本発明のpHまたは濃度の測定方法では、それぞれISFETで構成した第1と第2のセンサのうち、第1のセンサに被検体である検体溶液を接触させる一方、第2のセンサにベースライン溶液を接触させて検体溶液のpHまたは濃度を測定するpHまたは濃度の測定方法において、第1のセンサが配設される第1貯留部と前記第2のセンサが配設される第2貯留部とを設けた検査管内にベースライン溶液を送給した後に、第1貯留部内に検体溶液を注入することにより検査管内に検体溶液とベースライン溶液との界面を形成し、この界面を振動させた後に測定するものである。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、検体溶液に接触させる第1のセンサと、ベースライン溶液に接触させる第2のセンサとを用いて検体溶液のpHまたは濃度を測定する測定装置及び測定方法において、互いに接触させることにより形成される検体溶液とベースライン溶液との界面を振動させることにより、第1のセンサと第2のセンサとの間において生じたオーバーシュート電位を短時間で収

束させることができ、pHまたは濃度の測定を速やかに行うことができる。
したがって、短時間でpHまたは濃度を測定可能とした測定装置及び測定方法を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]本発明の実施形態にかかるpHまたは濃度の測定装置の概略模式図である。
- [図2]検査管の説明図である。
- [図3]洗浄ステップの説明図である。
- [図4]測定ステップの説明図である。
- [図5]本発明に係るpHまたは濃度の測定装置による測定データの経時変化のグラフである。
- [図6]他の実施形態のpHまたは濃度の測定装置の概略模式図である。
- [図7]他の実施形態の振動機構の概略模式図である。
- [図8]従来のpHまたは濃度の測定装置による測定データの経時変化のグラフである。

符号の説明

- [0015]
- 10 検体プレート
 - 11 検体溶液
 - 12 検体ウェル
 - 13 排液ウェル
 - 14 オーバーフロー管
 - 20 検査管
 - 21 接続部
 - 22 第1基体
 - 22a 第1流路
 - 22b 第2流路
 - 22c 閉塞体
 - 23 第2基体

- 2 3 a 第1貯留部
- 2 3 b 第2貯留部
- 2 4 測定用pHセンサ
- 2 5 参照用pHセンサ
- 2 6 擬似比較電極
- 3 0 ポンプ
- 3 1 送給配管
- 3 2 溶液タンク
- 4 0 駆動回路
- 5 0 解析装置
- 6 0 移動機構
- 6 1 ロッド
- 6 2 アクチュエータ
- 6 3 X-Yテーブル
- 7 0 振動機構
- 7 1 シリンダ
- 7 2 ピストン
- 7 3 アクチュエータ
- R 界面

発明を実施するための形態

- [0016] 本発明のpHまたは濃度の測定装置及びpHまたは濃度の測定方法は、溶液のpHまたは濃度に応じた信号を出力する第1と第2のセンサを用いるとともに、第1のセンサを被検体である検体溶液に接触させる一方、第2のセンサをベースライン溶液に接触させて、第1と第2のセンサからそれぞれ出力された信号を用いてpHまたは濃度を測定するものである。
- [0017] 特に、本発明のpHまたは濃度の測定装置及びpHまたは濃度の測定方法では、第1のセンサに検体溶液を接触させた際に形成される検体溶液とベースライン溶液との界面を、適宜の振動手段によって振動させているものであ

る。

[0018] 本発明者らは、このように振動手段によって検体溶液とベースライン溶液との界面を振動させることによって、第1のセンサと第2のセンサとの間において生じたオーバーシュート電位を短時間で収束させることを知見し、短時間で測定を可能としているものである。

[0019] 以下において、図面に基づいて本発明の実施形態を詳説する。図1は、本実施形態の測定装置の概略模式図である。

[0020] 本実施形態の測定装置は、pHの自動測定装置であって、検体溶液11がそれぞれ貯留される複数個の検体ウェル12を備えた検体プレート10と、各検体溶液11に先端部を浸漬させてpHを測定するプローブとなっている検査管20と、この検査管20内に送給配管31を介して溶液タンク32からベースライン溶液を送給するポンプ30と、後述するように検査管20内に設けた各センサ及び電極を用いてpHを検出するための駆動電圧の供給及び信号検出を行う駆動回路40と、この駆動回路40で検出された信号を解析する解析装置50と、検査管20を移動操作する移動機構60とで構成している。

[0021] 検査管20は、図2に示すように、送給配管31の一端が接続される接続部21を有する第1基体22と、この第1基体22に基端側を着脱自在に取り付けるとともに先端側を基端側よりも小径として全体として先細り状とした円筒状の第2基体23と、第2基体23の内側で第2基体23の先端寄りに設けた第1のセンサである測定用pHセンサ24と、第1基体22の内側に設けた第2のセンサである参照用pHセンサ25と、参照用pHセンサ25の近傍に設けた擬似比較電極26とで構成している。

[0022] 図1及び図2では、説明の便宜上、測定用pHセンサ24及び参照用pHセンサ25を大きく描いているが、実施には、測定用pHセンサ24及び参照用pHセンサ25は0.5mm幅程度の極めて微少なセンサであり、市販のpH-ISFETを用いている。

[0023] 第1基体22には、上下方向に貫通させて設けた第1流路22aと、接続

部 2 1 部分を貫通して一端を第 1 流路 2 2 a に連通連結するとともに他端を送給配管 3 1 に連通連結させる第 2 流路 2 2 b を設けており、送給配管 3 1 から送給されたベースライン溶液を第 2 流路 2 2 b から第 1 流路 2 2 a に導いている。

[0024] 第 1 基体 2 2 には、第 1 流路 2 2 a における上部の開口部分に閉塞体 2 2 c を装着し、実質的に L 字状の流路を形成している。

[0025] 第 2 基体 2 3 は、基端側を第 1 基体 2 2 に螺着することにより着脱自在に取り付けて、第 1 流路 2 2 a の下部の開口部分と連通連結し、第 1 流路 2 2 a に導かれたベースライン溶液を第 2 基体 2 3 内に導いている。

[0026] 特に、第 2 基体 2 3 は先細り状としているので、第 2 基体 2 3 内においてベースライン溶液が貯留されることとなっており、第 2 基体 2 3 では、検体溶液 1 1 を吸引した時、吸引された検体溶液によって占有され、かつその中に測定用 pH センサ 2 4 が設けられている端寄りの部分を第 1 貯留部 2 3 a とし、それよりも基端寄りの部分を第 2 貯留部 2 3 b としている。

[0027] pH - I S F E T で構成した測定用 pH センサ 2 4 及び参照用 pH センサ 2 5 は、それぞれ配線によって閉塞体 2 2 c に吊り下げ状に装着しており、配線の長さを調整することにより所定位置に配置している。

[0028] 擬似比較電極 2 6 も所定の配線によって閉塞体 2 2 c に吊り下げ状に装着しており、配線の長さを調整することにより参照用 pH センサ 2 5 の近傍に配置している。

[0029] 本実施形態では、第 2 基体 2 3 の基端寄りの部分を第 2 貯留部 2 3 b としているが、第 1 基体 2 2 内を第 2 貯留部としてもよい。ただし、参照用 pH センサ 2 5 及び擬似比較電極 2 6 は、第 2 流路 2 2 b よりも下流側に配置することにより、ベースライン溶液中に確実に浸漬した状態となるようにしている。

[0030] 閉塞体 2 2 c を介して検査管 2 0 から引き出された各配線は駆動回路 4 0 に接続しており、この駆動回路 4 0 によって測定用 pH センサ 2 4 及び参照用 pH センサ 2 5 を駆動させるとともに、測定用 pH センサ 2 4 及び参照用

pHセンサ25のそれぞれの電位と擬似比較電極26の電位の電位差を出力信号として増幅して、解析装置50に入力している。

[0031] 解析装置50は、本実施形態ではパーソナルコンピュータなどの電子計算機であって、駆動回路40から入力された信号を解析してpHを測定している。

[0032] また、解析装置50では、検査管20にベースライン溶液を送給したり、検体溶液11を吸引したりするポンプ30の駆動制御を行っており、解析装置50による制御に基づいて検査管20にベースライン溶液を送給している。

[0033] さらに、解析装置50では検査管20を移動操作する移動機構60も制御しており、移動機構60によって検査管20を上下左右に移動させて、検体プレート10の所定の検体ウェル12に貯留された検体溶液11のpHを順次測定している。

[0034] 移動機構60は、本実施形態では、上下方向に進退するロッド61を備えたアクチュエータ62と、このアクチュエータ62を水平方向に移動させるX-Yテーブル63とで構成しており、ロッド61の先端に検査管20を装着している。なお、移動機構60は、検査管20を上下左右に移動させることができればどのような形態であってもよい。

[0035] 検体プレート10には、複数個の検体ウェル12を設けており、異なる検体溶液11をそれぞれ収容して、移動機構60により検査管20を移動させながら連続的に測定できるようにしているとともに、検査管20の洗浄を行うための排液ウェル13を設けている。

なお、検体溶液を収容する検体容器としては、検体ウェル12の代わりにサンプルチューブを用いてもよく、また移動機構としては、X-Yテーブルの代わりにターンテーブルを用いてもよい。

[0036] 排液ウェル13では、図3に示すように、排液ウェル13内に検査管20の先端を挿入した状態でポンプ30を駆動することにより、検査管20の先端からベースライン溶液を送り出して、検査管20及び測定用pHセンサ2

4 をベースライン溶液で洗浄している。

[0037] 排水ウェル 13 にはオーバーフロー管 14 を設けており、このオーバーフロー管 14 を介して排水ウェル 13 からオーバーフローさせたベースライン溶液及び各検体溶液を排出している。

[0038] このように構成した測定装置で pH の測定を行う場合には、まず、洗浄ステップとして排水ウェル 13 で検査管 20 を洗浄する。この洗浄ステップにおいて、検査管 20 内はベースライン溶液で満たされ、測定用 pH センサ 24 と参照用 pH センサ 25 は、ともにベースライン溶液と接触し、それぞれ所定の信号を出力することとなる。この信号を用いて零点校正を行っている。なお、この時、検査管 20 の先端部外壁に付着した検体溶液も洗浄される。

[0039] ついで、測定ステップとして、測定装置は、移動機構 60 によって検査管 20 を所定の検体ウェル 12 の上方に移動させるとともに、検査管 20 を降下させて、図 4 (a) に示すように、検査管 20 の先端を所定の検体溶液 11 に浸漬させ、その状態でポンプ 30 を逆転駆動させることにより検査管 20 のベースライン溶液を逆流させて、図 4 (b) に示すように、検査管 20 の第 1 貯留部 23 a に検体溶液 11 を吸引し、測定用 pH センサ 24 に検体溶液 11 を接触させている。

[0040] さらに、測定装置では、ポンプ 30 の正転駆動と逆転駆動とを交互に繰り返させることにより、図 4 (c) に示すように、検査管 20 内のベースライン溶液と第 1 貯留部 23 a の検体溶液 11 とによって形成されている界面 R を矢印のように振動させている。すなわち、本実施形態では、ポンプ 30 を、界面 R を振動させる振動手段として用いている。

[0041] 特に、振動手段のポンプ 30 は、正転駆動と逆転駆動を交互に繰り返すことにより、検査管 20 の第 2 貯留部 23 b のベースライン溶液に圧力変動を加えているものであり、極めて容易に界面 R を振動させることができる。

[0042] 界面 R を振動させる際には、界面 R の振動中に測定用 pH センサ 24 は常に検体溶液 11 と接触するとともに、参照用 pH センサ 25 は常にベースラ

イン溶液と接触して、界面Rが測定用pHセンサ24及び参照用pHセンサ25の位置を超えないようにしている。

[0043] 具体的には、界面Rは、測定用pHセンサ24と参照用pHセンサ25の間であって、測定用pHセンサ24と参照用pHセンサ25の間の距離の約10%以内の振幅で振動させることが望ましい。

[0044] この場合、界面Rの振動にともなって、界面R近傍の検体溶液11とベースライン溶液が攪乱されること、あるいは検体溶液11とベースライン溶液が混ざり合うことがオーバーシュート電位の解消のためには必要である。明確な界面を維持したままでの単なる振動、あるいは往復動はオーバーシュート電位の解消には有効ではない。

[0045] 振動する界面Rの周波数は0.1Hz以上の周波数であればよく、好適には1～100Hz程度の周波数であればよい。また、振動時間は0.1～60秒間程度であればよい。本実施形態では、第1貯留部23aへの検体溶液11の吸引後、約2.0Hzで約30秒間振動させた。

[0046] 図5に示すように、界面Rを振動させることにより、測定開始にともなって生じたオーバーシュート電位を短時間で収束させることができ、pHまたは濃度の測定を速やかに行うことができる。したがって、短時間でpHまたは濃度を測定可能とした測定装置及び測定方法を提供できる。なお、この場合でも検体溶液11には、図8に示した測定結果と同様の所定濃度とした塩化カリウム溶液を用いている。この場合のpHの測定誤差の絶対値は、0.010～0.060pHであって、図8の場合と比較して大幅に改善された。

[0047] 上述したように界面Rの振動をポンプ30で行う場合には、ポンプ30を精度よく駆動制御する必要があるために、ポンプ30が高価となるおそれがある。

[0048] そこで、ポンプ30でベースライン溶液を往復させる代わりに、図6に示すように、ポンプ30の下流側の送給配管31に界面Rを振動させるための振動機構70を介設してもよい。

[0049] 本実施形態の振動機構70では、先端を送給配管31に連通連結したシリ

ンダ 7 1 と、このシリンダ 7 1 内に設けたピストン 7 2 と、このピストン 7 2 を進退駆動させるアクチュエータ 7 3 とで構成している。

[0050] この振動機構 7 0 は検体溶液 1 1 の吸引用として兼用してもよい。すなわち、アクチュエータ 7 3 は解析装置 5 0 で駆動制御しており、洗浄ステップの際にはピストン 7 2 を前進させた状態とし、測定ステップの際にはピストン 7 2 を後退させることにより、検査管 2 0 の第 1 貯留部 2 3 a に検体溶液 1 1 を吸引している。

[0051] このようにシリンダ 7 1 とピストン 7 2 を備えた振動機構 7 0 とした場合、ピストン 7 2 の後退量によって第 1 貯留部 2 3 a に吸引される検体溶液 1 1 の量を調整できるので、検体溶液 1 1 の吸引量をより正確に制御することができる。

[0052] さらに、アクチュエータ 7 3 によってピストン 7 2 を所定の振幅、及び所定の周波数で所定時間振動させることにより、第 2 貯留部内 2 3 b に貯留したベースライン溶液に所定の圧力変動を加えて、検体溶液 1 1 とベースライン溶液との界面 R を振動させることができる。

[0053] このように振動機構 7 0 を設けることにより界面 R の振動を制御しやすく、しかもポンプ 3 0 は一方向だけにベースライン溶液を押し流すだけでよいので安価なポンプを利用でき、測定装置を安価とすることができる。

[0054] なお、振動機構 7 0 は、上述したシリンダ 7 1 と、ピストン 7 2 と、アクチュエータ 7 3 とで構成する形態に限定するものではなく、第 2 貯留部内 2 3 b に貯留したベースライン溶液に所定の圧力変動を加えることができれば、適宜の形態とすることができる。

[0055] すなわち、たとえば図 7 に示すように、ベースライン溶液を送給している送給配管 3 1 の一部を、可撓性を有するゴム管 8 1 で構成するとともに、このゴム管 8 1 を挟んで配置さしてゴム管 8 1 を断続的に狭窄する狭窄用カム 8 2、8 2 を設けて、振動機構としてもよい。

[0056] 図示しないが、この振動機構では、各狭窄用カム 8 2 をそれぞれ回転駆動させる駆動モータを設けており、解析装置 5 0 によって駆動制御している。

2つの狭窄用カム82は互いに逆回転させることとしており、狭窄用カム82には円周状の外周縁に所定間隔で膨出状の凸部82aを複数設けて、狭窄用カム82を回転させることにより凸部82aでゴム管81を狭窄することとしている。

[0057] 特に、ゴム管81を挟んで対向させて配置した2つの狭窄用カム82, 82は、凸部82aをゴム管81に押しつける際に同時に押しつけるように各凸部82aの位置を同期させている。

[0058] このように送給配管31の一部をゴム管81で構成し、ゴム管81を狭窄することによりゴム管81内のベースライン溶液に圧力変動を生じさせて検体溶液11とベースライン溶液との界面Rを振動させた場合には、振動機構部分において空気のかみ込みを生じさせにくく、安定的に動作可能な振動機構とすることができる。

[0059] 上述した実施形態では、測定用pHセンサ24及び参照用pHセンサ25にpH-ISFETを用いたpH測定装置としているが、所定の濃度を測定可能とした測定用pHセンサ及び参照用pHセンサを用いることにより、濃度測定装置とすることもできる。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明は、各種溶液のpHまたは濃度の測定装置に広く適用することができる。

請求の範囲

[請求項1]

それぞれ I S F E T で構成した第 1 と第 2 のセンサと、
先端側に被検体である検体溶液を貯留する第 1 貯留部を有するとともに基端側にベースライン溶液を貯留する第 2 貯留部を有する検査管と、
前記検査管の基端側から前記検査管内に前記ベースライン溶液を送給する送給手段と、
前記検査管の前記第 1 貯留部内に前記検体溶液を注入する注入手段と
を備えて、
前記第 1 貯留部には前記第 1 のセンサを測定用のセンサとして設けるとともに、
前記第 2 貯留部には前記第 2 のセンサを参照用のセンサとして設け、
前記送給手段で送給した前記ベースライン溶液により前記検査管内を洗浄した後に、前記注入手段で前記第 1 貯留部内に前記検体溶液を注入することにより、前記第 1 のセンサに前記検体溶液を接触させる一方で前記第 2 のセンサに前記ベースライン溶液を接触させて、前記検体溶液の pH または濃度を測定する pH または濃度の測定装置において、
前記第 1 貯留部内に前記検体溶液を注入したことにより前記検査管内に形成される前記検体溶液と前記ベースライン溶液との界面を振動させる振動手段を設けた pH または濃度の測定装置。

[請求項2]

前記振動手段は、前記第 2 貯留部内に貯留した前記ベースライン溶液に圧力変動を加えて前記界面を振動させる請求項 1 に記載の pH または濃度の測定装置。

[請求項3]

前記振動手段は、前記界面を 0.1 Hz 以上の周波数で、0.1 ～ 60 秒間振動させる請求項 1 または請求項 2 に記載の pH または濃度

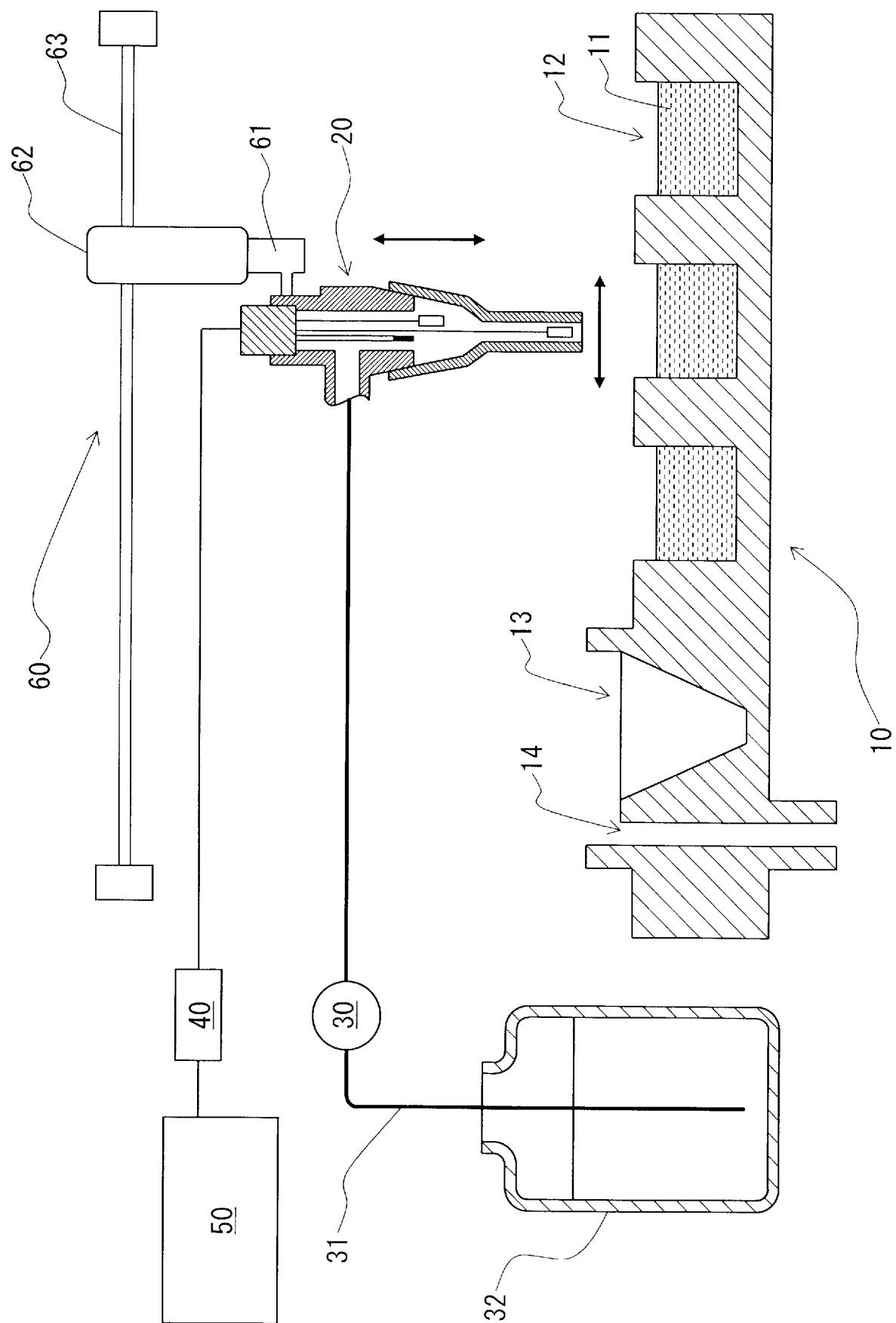
の測定装置。

[請求項4]

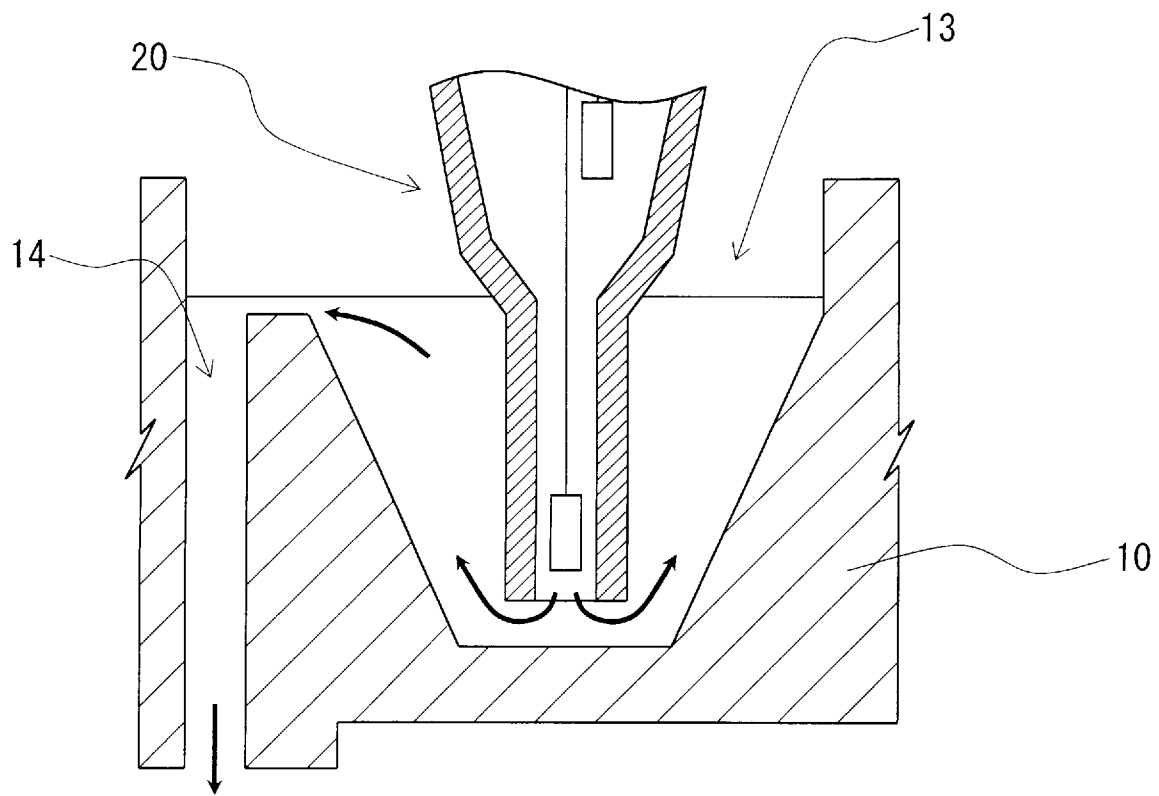
それぞれ I S F E T で構成した第 1 と第 2 のセンサのうち、前記第 1 のセンサに被検体である検体溶液を接触させる一方、前記第 2 のセンサにベースライン溶液を接触させて前記検体溶液の p H または濃度を測定する p H または濃度の測定方法において、

前記第 1 のセンサが配設される第 1 貯留部と前記第 2 のセンサが配設される第 2 貯留部とを設けた検査管内に前記ベースライン溶液を送給した後に、前記第 1 貯留部内に前記検体溶液を注入することにより前記検査管内に前記検体溶液と前記ベースライン溶液との界面を形成し、この界面を振動させた後に測定する p H または濃度の測定方法。

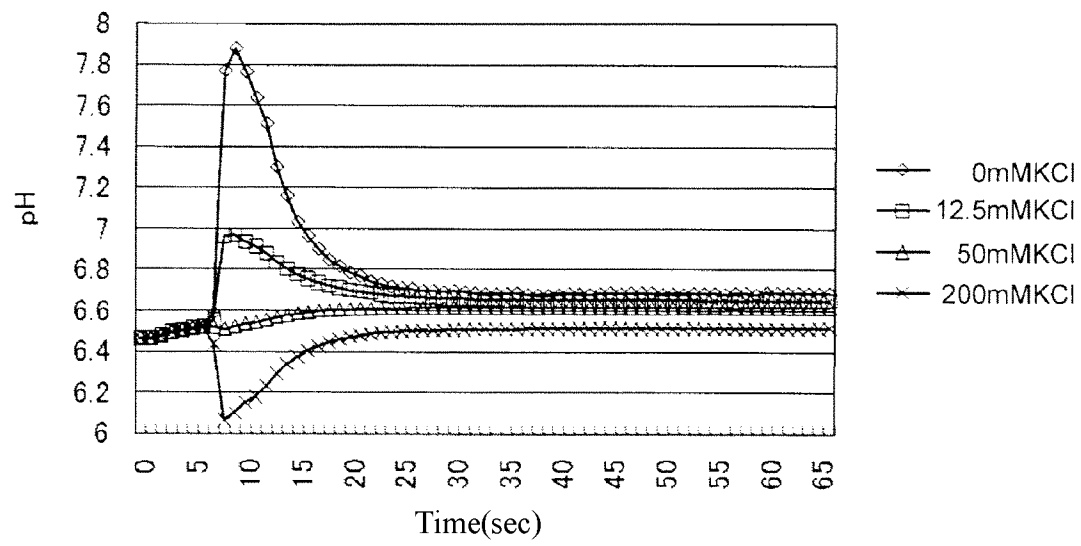
[図1]



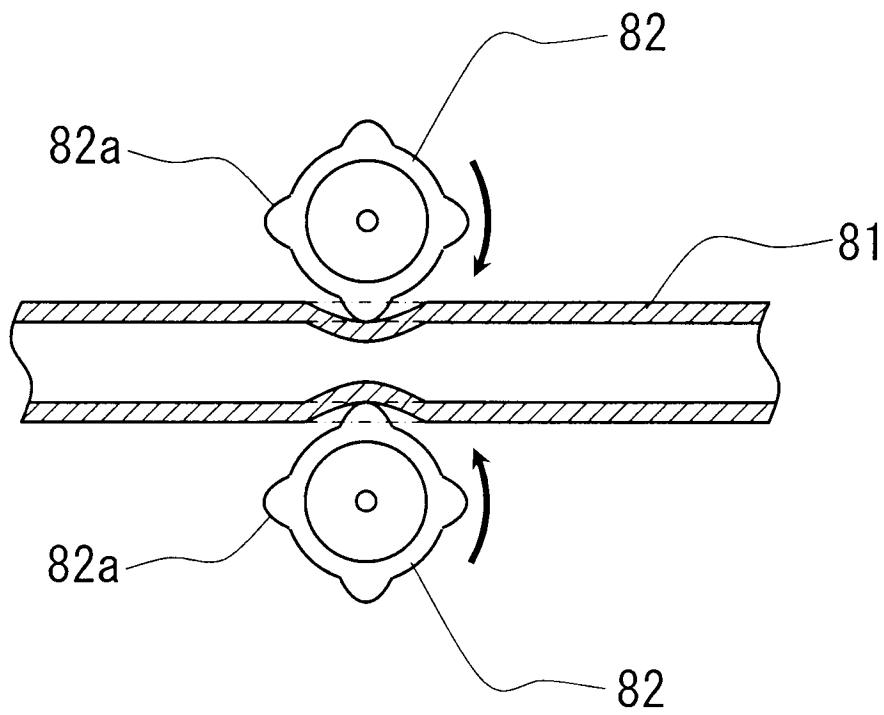
[図3]



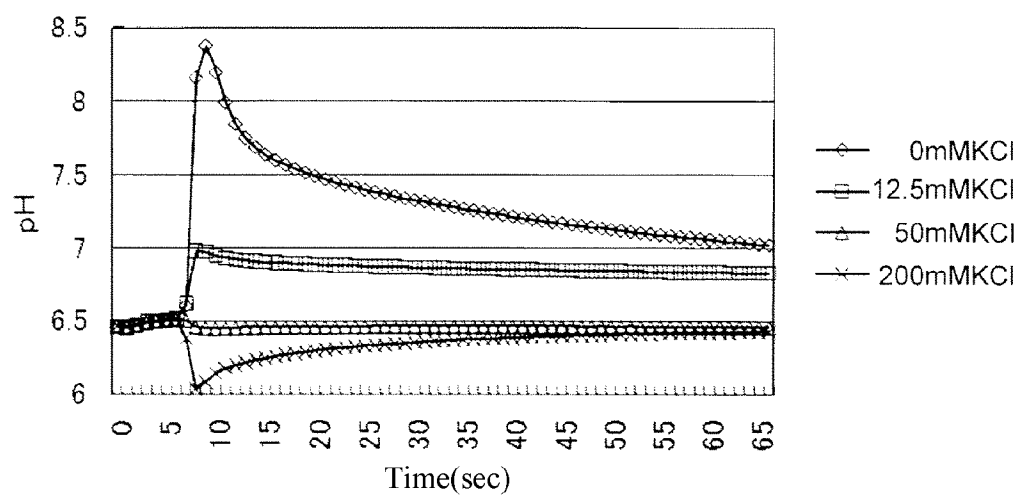
[図5]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/414(2006.01)i, G01N27/30(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)

G01N27/414, G01N27/30, 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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	Akira YAMADA et al., "Automatic pH measurement using ISFET", Japan Society of Mechanical Engineers Conference on Robotics and Mechatronics 2009 Koen Ronbunshu, 24 May 2009 (24.05.2009), P.2A2-L04(1)-(3)	1-4
A	JP 2006-132989 A (Okayama University), 25 May 2006 (25.05.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 2005-127974 A (Nihon Kohden Corp.), 19 May 2005 (19.05.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-4

☐ 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
20 October, 2010 (20.10.10)

Date of mailing of the international search report
02 November, 2010 (02.11.10)

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. G01N27/414 (2006.01) i, G01N27/30 (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. G01N27/414, G01N27/30, 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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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	山田章ほか, 半導体センサ I S F E T を用いた多検体自動 p H 測定 の検討, 日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会 2 0 0 9 講演論文集, 2009.05.24, P. 2A2-L04(1)-(3)	1 - 4
A	JP 2006-132989 A (国立大学法人 岡山大学) 2006.05.25, 全文全 図 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2005-127974 A (日本光電工業株式会社) 2005.05.19, 全文全図 (ファミリーなし)	1 - 4

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 0 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 1 . 2 0 1 0

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)

大竹 秀紀

2 J

4 0 7 4

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