



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102483385 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080040406. 2

G01N 27/416 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 17

(30) 优先权数据

2009-217464 2009. 09. 18 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/066199 2010. 09. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02011/034170 JA 2011. 03. 24

(71) 申请人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小林照幸 内田刚

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限

公司 11243

代理人 钟晶 金鲜英

(51) Int. Cl.

G01N 27/26 (2006. 01)

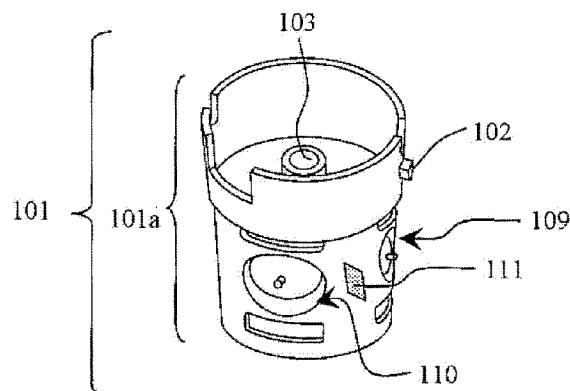
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 6 页

(54) 发明名称

离子选择性电极盒

(57) 摘要

在离子浓度的测定开始前需要进行校准，相应地，测定开始就会延迟。因此，在设有用来测定溶解于被检查对象溶液的特定离子的浓度的离子选择性电极的离子选择性电极盒上安装用于保存离子选择性电极所固有的电极斜率值的存储部件。



1. 一种离子选择性电极盒,其为设有用来测定被检查对象溶液中的特定离子的浓度的离子选择性电极的离子选择性电极盒,该离子选择性电极盒具有:保存所述离子选择性电极所固有的电极斜率值的存储部件。

2. 如权利要求1所述的离子选择性电极盒,其特征在于,所述存储部件为选自一维码、二维码和IC标签的1种以上。

3. 如权利要求1或2所述的离子选择性电极盒,其特征在于,所述存储部件具有能够读写的存储介质,每次进行特定离子的浓度测定时都记录使用次数。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的离子选择性电极盒,其特征在于,所述电极斜率值由以下的式子计算出,

$$(E_H - E_L) / \log(C_H / C_L)$$

这里, E_H 表示高浓度标准液测定时的电动势, E_L 表示低浓度标准液测定时的电动势, C_H 表示高浓度标准液中的特定离子浓度, C_L 表示低浓度标准液中的特定离子浓度。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的离子选择性电极盒,其特征在于,所述存储部件保存有所述电极斜率值的变化率,每隔一定的测定次数就用于所述电极斜率值的补正。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的离子选择性电极盒,其特征在于,具有:

注入有所述被检查对象溶液的容器、

比较电极、和

当被检查对象溶液注入时,在与所述比较电极之间形成通电路径的1个以上的所述离子选择性电极,

所述离子选择性电极和所述比较电极均以包围所述容器的方式配置。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的离子选择性电极盒,其特征在于,具有用来规定电极的位置关系的定位机构。

8. 如权利要求6或7所述的离子选择性电极盒,其特征在于,

所述容器配置于框体的中心,

所述离子选择性电极和所述比较电极相对于所述容器的中心以等间隔配置于同心圆上。

9. 如权利要求8所述的离子选择性电极盒,其特征在于,具有2个以上的离子选择性电极,所有的离子选择性电极和所述比较电极相对于所述容器的中心均匀地配置于同心圆上。

10. 如权利要求8或9所述的离子选择性电极盒,其特征在于,所述框体具有圆筒形状或多角柱形状。

11. 如权利要求6~9中任一项所述的离子选择性电极盒,其特征在于,在所述容器的底部具有标准液的废物出孔。

12. 如权利要求1~11中任一项所述的离子选择性电极盒,其特征在于,所述特定离子为选自钠离子、钾离子、氯离子、钙离子、镁离子、碳酸氢根离子、锂离子、锌离子、铜离子和铁离子的1种以上。

13. 如权利要求1~12中任一项所述的离子选择性电极盒,其特征在于,所述被检查对象溶液为源自血液、尿、土壤和水的任一种的溶液。

14. 权利要求1~12中任一项所述的离子选择性电极盒的制造方法,其特征在于,在离

子选择性电极盒的电极膜形成用的孔中形成对应于所述离子选择性电极的至少一个电极膜的工序中具有：

将含有所述电极膜的组成材料的混合溶液冷却至冰点以下的规定温度的工序；

将所述混合溶液浇注在所述电极膜形成用的孔中的工序；和

使浇注后的所述混合溶液在保持为 6-8℃且湿度 70% 以下的气氛中干燥，形成所述电极膜的工序。

离子选择性电极盒

技术领域

[0001] 本发明涉及具有用来测定被检查对象溶液中的特定离子的浓度的离子选择性电极的离子选择性电极盒。

背景技术

[0002] 以往,在被检查对象溶液中的特定离子的浓度(或活度)的测定中使用离子选择性电极。

[0003] 离子选择性电极大体可以分为固体膜型、玻璃膜型、中性载体型3类。其中中性载体型的电极也可以叫做液膜型。该离子选择电极产生依据下述所示能斯特公式的电动势。

$$E = E_0 + (RT/nF) \log C_x \quad \dots \text{ (式 1)}$$

[0005] 此处, E_0 为标准电极电位, R 为阿伏伽德罗数, T 为绝对温度, n 为测定对象离子的电荷(电荷数), F 为法拉第常数, C_x 为测定对象离子的浓度。

[0006] 上述能斯特(Nernst)公式中, (RT/nF) 项表示电极灵敏度,通常叫做电极斜率(Slope)。该电极斜率理论上在绝对温度 300°C (测定温度 27°C) 时计算出为 59mv/dec。如果电极膜没有异常,则该电极斜率在整个某一期间内大致一定,正确地说就成为各个电极所固有的值。有时该电极斜率与理论值相比大大降低,通常用于电极使用寿命的判定。因此,在以往的离子浓度自动测定装置中,为避免该电极使用寿命的影响,并正确地进行离子浓度的测定,在被检液的测定开始前实施用来确认电极斜率的工序、通常被称作校准的工序。在该校准中使用高浓度和低浓度的2种浓度已知的校正液,测定相对于各个浓度的电动势(在测定装置中,在与比较电极之间产生的电位差)。使用该各个测定值,由能斯特公式确定电极斜率。通常,在离子浓度自动分析装置中,在被检液的测定开始前,至少 1 天 1 次实施使用该高浓度液、低浓度液的2种浓度已知校正液而进行的所谓的 2 点(point) 校准。

[0007] 该校正液的供给量不充分,或者校准进行后的校正液的除去、洗涤不充分而影响到下一测定的情况下,会造成测定异常,无法进行正常的校正等而引起误测定,因此提出了检测该异常值的多种方法(例如,参照专利文献 1 或专利文献 2)。另外,还提出了事先防止异常产生的方法(例如,参照专利文献 3 或专利文献 4)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1 :日本特开平 2-159548 号公报

[0011] 专利文献 2 :日本特开 2004-251799 号公报

[0012] 专利文献 3 :日本特开 2001-264283 号公报

[0013] 专利文献 4 :日本特开 2008-051620 号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 但是,无论是任何情况,当每天都需要校准的装置的情况下,至少与其所需时间相应地,离子浓度的测定开始就会延迟。进一步,由于需要校准专用的试剂(校正液等),试剂的成本增加对进行检查的一方成为较大负担。另外,在试剂的供给泵等消耗部件的维护、更换操作方面花费时间、成本。因此,要求削减校准的进行次数。

[0016] 因此,本发明目的在于提供一种在设想的可使用期间(电极使用寿命期间)或次数的时间内,在离子浓度自动分析装置等中,不需要进行2点校准等校准的离子选择性电极盒。

[0017] 解决课题的方法

[0018] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过在离子选择性电极盒中预先保存好各个电极所固有的电极斜率值,可以解决上述课题,从而完成了本发明。

[0019] 即,本发明提供一种设有用来测定在被检查对象溶液中溶解的特定离子的浓度的离子选择性电极的离子选择性电极盒,其具有保存离子选择性电极所固有的电极斜率值的存储部件。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,可以直接读取构成对装置安装的离子选择性电极盒的离子选择性电极所固有的电极斜率值,而开始离子浓度的分析。

附图说明

[0022] 图1是表示离子选择性电极盒的概略结构例的图。

[0023] 图2是表示电极斜率值的测定例的图。

[0024] 图3是说明使用标准液的电动势的补正原理的图。

[0025] 图4是表示离子选择性电极盒的纵剖面结构例的图。

[0026] 图5是表示离子选择性电极盒的横截面结构例的图。

[0027] 图6是表示构成离子选择性电极盒的框体的其他形状例的图。

[0028] 图7是表示电极膜的组成例的图。

[0029] 图8是表示离子选择性电极盒的使用方式例的图。

[0030] 图9是说明使用离子选择性电极盒的离子浓度的测定动作例的图。

具体实施方式

[0031] (离子选择性电极盒)

[0032] 使用附图对本发明的离子选择性盒进行详细说明。将实施方式中使用的离子选择性电极盒101的结构例示于图1。在该实施方式的离子选择性盒101中安装有用来保存离子选择性电极110所固有的电极斜率值Slope的存储部件111。图1表示在框体101a上安装存储部件111的例子。不过,存储部件111也可以如后所述安装在框体101a以外的部位。

[0033] 这样,如果在存储部件111中保存各个离子选择性电极110所固有的电极斜率值Slope,则安装有离子选择性电极盒101的装置即使不进行校准也可以由存储部件111直接读取离子浓度的分析所需要的电极斜率值Slope,可以在短时间内开始离子浓度的分析。另外,在存储部件111中,优选存储在离子选择性电极盒101上安装的离子选择性电极110的

个数份的电极斜率值 Slope。

[0034] 在存储部件 111 中, 使用可以存储例如一维码、二维码、IC 标签等信息的介质。在对离子选择性电极盒 101 保证的使用寿命的期间, 电极斜率值 Slope 稳定的情况下, 也可以在存储部件中追加保存涉及使用寿命的信息, 例如可使用次数或可使用期间。如果在存储部件中保存有涉及使用寿命的信息, 则在安装有离子选择性电极盒 101 的装置中, 也能够自动管理离子选择性电极盒 101 的使用寿命。

[0035] 这样, 如果存储部件 111 可以通过光学的方法、电磁的方法等从外部读取电极斜率值 Slope 等, 则不一定需要能够改写的介质。但是, 在存储部件中使用 IC 标签等能够读写的存储介质的情况下, 可以与离子选择性电极盒 101 一起管理用于离子浓度的测定的次数、使用开始时间。例如在多个装置中安装离子选择性电极盒 101 时, 在例如从故障的装置更换为其他装置的情况下, 也可以自动继续离子选择性电极盒 101 的使用寿命的管理。

[0036] 存储于存储部件 111 中的电极斜率值 Slope 是给出离子浓度与电极输出的对应关系的斜率, 即, 离子浓度与电动势的关系式(半对数直线的方程式)的斜率, 通过以下的方法事先求出。图 2 表示钠离子 (Na^+) 的电极斜率值 Slope 的测定例。图 2 的横轴是浓度(离子浓度), 纵轴是电动势, 直线的斜率是电极斜率值 Slope。为了确定可否使用用于离子浓度测定的离子选择性电极 110, 在将离子选择性电极盒 101 作为产品上市之前, 对于高浓度标准液 C_H 与低浓度标准液 C_L 的各个, 分别测定在比较电极 109 与离子选择性电极 110 之间产生的电位差(电动势) E_H 与 E_L , 基于下式计算出用于特定离子的测定的离子选择性电极的电极斜率值 Slope。

$$\text{Slope} = (E_H - E_L) / \log(C_H / C_L) \quad \dots \text{ (式 2)}$$

[0038] 另外, 前式可以由能斯特 (Nernst) 公式导出。

[0039] 通常, 如果在保证的使用寿命期间, 则电极斜率值 Slope 不变化或其变化小到可以忽视的程度。但是, 为了对应于要求更高精度下的测定的情况, 准备如下的结构。

[0040] 例如保证的使用寿命期间的电极斜率值 Slope 的变化的特性(例如变化率)事先已知的情况下, 在存储部件中追加保存对使用寿命期间的电极斜率值 Slope 进行补正的信息和补正的时机。作为电极斜率值 Slope 的变化的特性, 通过在存储部件 111 中保存好电极斜率值 Slope 的变化率, 每隔一定的测定次数使用该变化率来补正电极斜率值 Slope, 能够将离子浓度的测定精度长期地维持在高的状态。

[0041] 另外, 为了确保离子浓度的测定精度, 要求电极斜率值 Slope 以外的参数的研究。具体而言, 考虑将电极斜率值 Slope 适用于测定的电动势时的截距(切片)的变动。通常, 在每次测定中, 由使用特定离子的浓度值已知的标准液测定的电动势与测定被检液(试样)时得到的电动势之差和电极斜率值 Slope 来确定样品中的特定离子浓度。即使在使用本发明的离子选择性电极盒 101 来进行特定离子浓度的测定的情况下, 也可以在每次测定中使用通过测定标准液得到的电动势的差和在存储部件 111 中收藏的电极斜率值 Slope 来消除电极电动势的漂移产生等引起的所谓的截距的变动所引起的测定误差。本实施方式中提供, 在每次测定中, 使用特定离子的浓度值已知的标准液来补正离子选择性电极盒 101 所具有的截距变动的方法。这是为了消除电极电动势的漂移产生等引起的所谓的截距的变动所引起的测定误差。特定离子浓度是, 在通过测定标准液得到的截距的补正后, 由与被检液(试样)的电动势之差, 使用电极斜率值来计算出。

[0042] 使用图 3, 说明使用标准液的补正原理。图中, 用圆形标记表示标准液的浓度。这样, 只要知道与已知的浓度对应的电动势, 就可以明确在被检液(试样)中的电动势与特定离子的浓度之间存在的电动势差(图中用虚线表示)。另外, 血清试样的情况下, 标准液的浓度最好设定在例如 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 等各特定离子的离子浓度的分布范围的中值。使用中值是为了在使用寿命期间, 即使发生电极斜率的斜率(电极斜率值的 Slope 值)产生变化那样的设想外的情况时, 也可将测定误差最小化。

[0043] 接着, 说明实施方式中使用的离子选择性电极盒 101 的详细结构。另外, 离子选择性电极盒 101 采用相对于用于在被检查对象溶液中溶解的特定离子的浓度的分析的装置而能够容易装卸的构成。将图 1 所示的离子选择性电极盒 101 的纵剖面结构、横截面结构分别示于图 4、图 5。

[0044] 图 1、图 4 和图 5 的情况下, 离子选择性电极盒 101 具有注入有被检查对象溶液的容器 103、以包围该容器 103 的方式配置的比较电极 109 和 3 个离子选择性电极 110。图 5 所示的截面结构的情况下, 离子选择性电极盒 101 的框体 101a 是大致圆筒形状, 以沿着其中心轴的方式形成试管形状的容器 103。另外, 在框体 101a 上, 以沿着其外周的方式, 3 个离子选择性电极 110 和 1 个比较电极 109 以 90° 间隔配置。

[0045] 这样, 优选的是, 注入有被检查对象溶液的容器 103 配置在离子选择性电极盒的框体 101a 的中心, 离子选择性电极 110 与比较电极 109 相对于容器 103 的中心以等间隔配置在同心圆上。当然, 在本发明中的离子选择性电极盒的框体 101a 上, 只要配置至少 1 个离子选择性电极 110 即可。当然, 从同时测定多个特定离子的浓度的观点出发, 优选具有 2 个以上的离子选择性电极 110, 所有的离子选择性电极 110 与比较电极 109 相对于容器 103 的中心均匀地配置在同心圆上。顺便说一下, 虽然所有的离子选择性电极 110 与比较电极 109 优选配置在同一面上, 但也可以配置在沿着框体 101a 的中心轴偏移的位置。

[0046] 图 1、图 4 和图 5 中, 离子选择性电极盒的框体 101a 表现为圆筒形状的框体, 但也可以如图 6 所示, 框体 101a 具有三角柱形状、四角柱(长方体)形状、六角柱形状、八角柱形状等多角柱形状。此外, 框体 101a 还可以为卡片形状。

[0047] 从有效的洗涤的观点出发, 注入有被检查对象溶液的容器 103 优选具有研钵状的底部。作为研钵状的倾斜角度, 优选 $90 \sim 135^\circ$, 更优选 $95 \sim 120^\circ$, 进一步优选 $100 \sim 110^\circ$ 。本实施方式中, 使用具有 105° 的倾斜角度的研钵状的底部的容器 103。

[0048] 另外, 同样地从有效的洗涤的观点出发, 优选在容器 103 的底部具有废物出孔 104。另外, 也可以形成可以连结用于吸入除去等的真空设备等的结构, 使得注入容器 103 中的被检查对象溶液或标准液能够强制排出。这种情况下, 可以考虑除去溶液的效率而适宜地设定废物出孔 104 的孔径。

[0049] 本发明的离子选择性盒 101 优选进一步具有比较电极 109 的定位机构 102。

[0050] 各离子选择性电极 110 和比较电极 109 的位置关系优选预先确定, 图 5 的结构例中, 例如以比较电极 109 为基点, 以顺时针方向, 按顺序配置有钠离子(Na^+)用的离子选择性电极 110、钾离子(K^+)用的离子选择性电极 110、氯离子(Cl^-)用的离子选择性电极 110。

[0051] 为了正确测定离子浓度, 必须特别指定比较电极 109 的安装位置。因此, 该实施方式中, 采用定位机构 102, 使得配置于离子选择性电极盒的框体 101a 上的比较电极 109 被安装成相对于离子浓度自动分析装置始终都是特定位置关系。具体而言, 在框体 101a 上形成

用于确定比较电极 109 的位置的突起状的定位机构 102。另一方面，在离子浓度自动分析装置中，按照只有在离子选择性电极盒 101 上形成的突起状的定位机构 102 处于特定方向的情况下才可以安装离子选择性电极盒 101 的方式，在安装部的内壁面形成作为与定位机构 102 成对的定位机构的导槽。

[0052] 接着，对比较电极 109 和离子选择性电极 110 的电极的构成进行说明。在容器 103 的内壁面上沿着圆周方向以 90° 间隔形成有小孔。但是，该小孔被仅使作为测定对象的特定离子通过的电极膜 105 堵塞。图 7 表示电极膜 105 的成分组成的一个例子。通过采用具有图 7 所示的成分组成的电极膜 105，可以实现离子选择性电极盒 101 的长寿命化。例如可以在 150 样本以上或 1 个月以上的时间，不需要更换离子选择性电极盒 101。该电极膜 105 的特性长时间稳定的结果是，能够用作在离子选择性电极盒 101 的使用期间中，电极斜率值 Slope 一定的电极膜。作为一个例子，可以不需要每次测定的电极斜率值 Slope 的校准。

[0053] 进一步，在框体 101a 中，准备用于用内部凝胶 106 填充电极膜 105 的外侧的空间。内部凝胶 106 例如使用将含有 10mmol/L 氯化钠等导电性物质的电解液（水溶液）和 CMC（羧甲基纤维素 2wt%）混合而成的凝胶。填充有内部凝胶 106 的空间被带有内部电极 107 的盖 108 堵塞。另外，内部电极 107 使用直径 1mm 的银线。顺便说一下，内部电极 107 的前端部分用盐酸溶液镀敷而构成氯化银 AgCl。通过这些电极膜 105、内部凝胶 106、带有内部电极 107 的盖 108 来形成前述的离子选择性电极 110 和比较电极 109。

[0054] 如图 8 所示，在本发明的离子选择性电极盒 101 中，也可以进一步具备导槽单元 101b、废液槽 101c。导槽单元 101b 是作为将离子选择性电极盒 101 安装于离子浓度自动分析装置时的导槽的构件，通过从装置表面露出而容易装卸。如图 8 所示，在导槽单元 101b 的圆周上，优选以不妨碍用于将被检查对象溶液、标准液注入容器 103 中的探针的移动的方式（即，仅在与探针的轨道重叠的 1 侧面）设有切口。废液槽 101c 是安装于框体 101a 的下面侧的废液回收用的容器。如图 8 所示，前述的存储部件 111 也可以安装于废液槽 101c 中。考虑到环境污染，设想标准液为主要废液。被检查对象溶液的废液优选回收至试剂盒等中，并作为生物危害进行处理。该实施方式的情况下，要将在保证的使用次数或使用期间内产生的标准液的所有废液回收至废液槽 101c 中。或者，被检查对象溶液的废液也可以全部回收至废液槽 101c 中，并将该废液槽 101c 作为生物危害进行处理。这种情况下，只要仅废弃该废液槽 101c 即可，因此具有减少检查现场的废物的量的效果。也可以采用将废液槽 101c 和来自离子浓度自动分析装置的洗涤站的废液流入的废液槽连接的构成。

[0055] （离子选择性电极盒的制造方法）

[0056] 本发明的离子选择性电极盒 101 的制造方法没有特别限定，例如如下制造。

[0057] 首先，准备在内壁上具备电极膜形成用的 2 个以上的孔的容器 103 和具备用于在电极膜形成用的各孔的外侧填充电解液的空间的框体 101a，使得可以以注入有被检查对象溶液的容器 103 为中心并以包围的方式分别形成离子选择性电极 110 和比较电极 109。作为框体 101a 的材质，没有特别限制，但从加工容易性・处理性的观点出发，可举出聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯等。优选为聚氯乙烯。接着，在注入有被检查对象溶液的容器 103 的电极膜形成用的孔中形成电极膜 105。电极膜 105 通过将在适当的溶剂中混合有聚氯乙烯等高分子物质的基体材料、以及离子感应物质或标准物质、以及增塑剂的溶液，浇

注在电极膜形成用的孔中来形成。具体而言,首先,将在适当的溶剂中混合有基体材料、以及离子感应物质或标准物质、以及增塑剂的溶液冷却至-5℃。然后,将该混合溶液不保温而浇注在电极膜形成用的孔中。另外,考虑到制造后的膜的稳定性时,优选在形成电极膜时的温度为6-8℃、湿度为70%以下的条件下进行。特别是在直至所浇注的溶液干燥而形成膜的期间,优选将气氛的温度和湿度保持为上述范围。另外,确认容器103的温度也保持为6-8℃,外部气温与容器103的温度差处于1℃以内而进行制造。

[0058] 进而,在电极膜的制造时,也能够测定膜的电阻并进行检查。例如,在电极膜形成用的各孔的外侧所具备的空间和容器103中填充含有10mmol/L氯化钠等导电性物质的电解液。此时,其他的孔暂时塞住,或用同样的导电性物质填满。通过该导电性物质来测定电阻时,如果形成膜,则在例如17mmol/L氯化钠水溶液的情况下,表现出 $2M\Omega$ 以上的电阻值。另一方面,未形成膜的(破损的)情况下,表现出 $500K\Omega$ 以下的电阻。这样,通过进行中间产品的检查,能够降低不良率。对于在这些检查中合格的电极膜,接着,在电极膜形成用的各孔的外侧所具备的空间填充含有10mmol/L氯化钠等导电性物质的电解液。此处,从电解液不易蒸发、处理性优异的观点出发,优选为凝胶状。接着,准备在中心具备前端由银/氯化银构成的内部电极107的盖108,以内部电极107浸渍于电解液中的方式,以堵塞前述空间的方式进行固定,从而将电解液封入前述空间内。此时,电极的固定优选通过热压接、超声波压接、粘接剂等进行固定。

[0059] (离子浓度的测定动作)

[0060] 接着,使用图9来说明使用本发明的离子选择性电极盒的离子浓度的测定动作例。此处的离子浓度的测定通常通过离子浓度自动分析装置来自动进行。作为适于使用本发明的离子选择性电极盒的测定的特定离子,例如可举出钠离子(Na^+)、钾离子(K^+)、氯离子(Cl^-)、钙离子(Ca^{2+})、镁离子(Mg^{2+})、碳酸氢根离子(HCO_3^-)、锂离子(Li^+)、锌离子(Zn^{2+})、铜离子(Cu^{2+})、铁离子(Fe^{2+} 、 Fe^{3+})等,作为被检查对象溶液,可举出源自血液、尿、土壤和水的任一种的溶液等。

[0061] 在离子浓度的测定之前,将离子选择性电极盒101安装于离子浓度自动分析装置的规定位置。这里,在作为使用寿命的可使用次数或可使用期间中,离子选择性电极盒101不进行更换操作而用于离子浓度的测定。进一步,作为离子浓度的测定开始前的操作,将分注有被检查对象溶液、稀释液、标准液的容器设定于离子浓度自动分析装置的规定位置。

[0062] 这些准备操作结束时,开始稀释液的吸入工序。探针被定位在分注有稀释液的容器中,并将稀释液吸入探针内。

[0063] 接着,进行被检查对象溶液的吸入工序。探针被定位在分注有被检查对象溶液的容器中,并在探针内追加吸入被检查对象溶液。优选在吸入该被检查对象溶液时,事先吸入空气。通过吸入空气,可以避免探针内的稀释液与被检查对象溶液的液面彼此直接接触的情况。

[0064] 接着,过渡到残存于离子选择性电极盒101内的上次测定时的标准液的废弃工序。该工序中,启动真空设备等,产生与容器103的内侧相比,底面外侧的气压更低的状态。由于该气压差(所谓的抽真空),残存于容器103的上次测定时的标准液通过废物出孔104而向废液槽101c排出。

[0065] 标准液的废弃工序结束时,处理工序过渡到被检查对象溶液的稀释化工序。此时,

探针被定位在离子选择性电极盒 101 的安装位置。然后,向下方驱动探针直至其前端到达离子选择性电极盒的容器 103 的内部。然后,从探针向容器 103 中吐出被检查对象溶液和稀释液。此时,为了使被检查对象溶液和稀释液在容器 103 内充分混合,通过探针以任意的次数反复进行混合溶液(稀释化被检查对象溶液)的吸入和吐出。然后,将探针的前端从混合溶液中提起。

[0066] 接着,进行探针的洗涤工序。将探针移动至设于离子浓度自动分析装置的洗涤站的位置。洗涤工序中,探针的外壁面和内部二者都用蒸馏水洗涤。虽然此处的废液中含有被检查对象溶液的成分,但与蒸馏水的水量相比,其量非常少,不用担心环境污染。

[0067] 洗涤工序结束时,或以并行的方式,开始混合溶液所含的离子浓度的测定。另外,离子浓度的测定优选在距混合溶液的搅拌动作结束的规定时间后(例如 30 秒后)开始。这是因为,搅拌动作刚结束后,离子浓度的测定值有时会不稳定。这里,在离子选择性电极盒 101 上形成有多个离子选择性电极 110 的情况下,对各个离子选择性电极 110 进行离子浓度的测定。

[0068] 测定在分别与例如钠离子 (Na^+)、钾离子 (K^+)、氯离子 (Cl^-) 对应的离子选择性电极 110 的内部电极 107 与比较电极 109 的内部电极 107 之间出现的电动势。在这样测定多种离子浓度的情况下,也可以按顺序测定,但考虑到测定环境的偏差等时,优选同时测定所有的电动势。

[0069] 此处的电动势的测量各进行多次,优选将它们的平均值作为测定结果。例如对各离子进行 6 次电动势的测定,将去除它们的最大值和最小值的值的平均值作为测定结果。该测定结果可保持直至得到对后述的标准液的测定结果。

[0070] 对被检查对象溶液的测定工序结束时,移至废液的吸入工序。该工序中,向下方驱动探针直至到达离子选择性电极盒的容器 103 的内部。然后,位于容器 103 中的混合溶液(稀释化被检查对象溶液)被全部吸入探针内。

[0071] 混合溶液(稀释化被检查对象溶液)的吸入完成时,将探针提起,然后,驱动至废液位置。然后,将混合溶液(稀释化被检查对象溶液)从探针向废弃槽吐出而废弃。这里,对于具有生物危害的可能性的被检查对象溶液,废弃在密闭的废弃槽(例如试剂盒)中。

[0072] 测定所使用的混合溶液的废弃结束时,开始探针的洗涤工序。此时,将探针移动至设于离子浓度自动分析装置中的洗涤站的位置。该洗涤工序的情况也使用蒸馏水来洗涤探针的外壁面和内部二者。同样,虽然废液中含有被检查对象溶液的成分,但与蒸馏水的水量相比,其量非常少,不用担心环境污染。

[0073] 接着,开始使用标准液的离子浓度的测定工序(即,离子浓度的测定值的校正工序)。此时,探针被定位在分注有标准液的容器的安装位置,并在探针内吸入标准液。

[0074] 接着,过渡到标准液的第 1 次吐出工序。此时,探针被定位在离子选择性电极盒 101 的安装位置。接着,向下方驱动探针直至其前端到达离子选择性电极盒 101 的容器 103 的内部。然后,从探针向容器 103 中吐出标准液的一部分。该标准液用于被被检查对象溶液污染的容器 103 的洗濯。将规定量的标准液分注在容器 103 中时,启动真空设施等,产生与容器 103 的内侧相比底面外侧的气压更低的状态。由于该气压差(所谓的抽真空),分注在容器 103 内的标准液通过废物出孔 104 而向废液槽 101c 排出。同样,该废液中含有被检查对象溶液的成分,但其量非常少,不用担心环境污染。

[0075] 标准液的废弃工序（洗濯工序）结束时，将残存于探针的标准液吐出至容器 103 中。即，进行第 2 次标准液的吐出工序。此时，少量残存于容器 103 的内部的标准液和探针内的标准液略微产生温度差。为了消除该温度差，以任意的次数反复进行利用探针的标准液的吸入和吐出。

[0076] 然后，探针的前端从容器 103 退避至上方。这里，关于对标准液的离子浓度的测定，也在距标准液的搅拌动作结束的规定时间后（例如 30 秒后）开始。这是因为，搅拌动作刚结束后，离子浓度的测定值有时会不稳定。

[0077] 利用该期间来进行探针的洗涤工序。此时，探针被移动至洗涤站的位置。该洗涤工序中，探针的外壁面和内部二者也都使用蒸馏水进行洗涤。洗涤完成后，将探针退避至初始位置。

[0078] 从标准液的搅拌结束经过规定时间时，开始对标准液的离子浓度的测定。在离子选择性电极盒 101 上形成有多个离子选择性电极 110 的情况下，对各个离子选择性电极 110 进行离子浓度的测定。优选同时测定在分别对应于例如钠离子 (Na^+)、钾离子 (K^+)、氯离子 (Cl^-) 的离子选择性电极 110 的内部电极 107 和比较电极 109 的内部电极 107 之间出现的电动势。

[0079] 电动势的测定在与被检查对象溶液的测定时相同的条件下进行。从而，优选对每种作为测定对象的离子各测定电动势多次，并将它们的平均值作为测定结果。例如对各离子进行 6 次电动势的测定，并将去除它们的最大值和最小值的值的平均值作为测定结果。

[0080] 通过以上的动作，计算出被检查对象溶液的离子浓度所需要的所有测定值齐全。然后，离子浓度自动分析装置就基于对被检查对象溶液的特定离子测定的电动势、对标准液的特定离子测定的电动势、测定所使用的离子选择性电极 110 所固有的电极斜率值 Slope、以及标准液的离子浓度来计算出被检查对象溶液中的特定离子的浓度值。具体而言，为了补正由电极电动势的漂移产生等引起的所谓的截距的变动所引起的误差，由对标准液的特定离子测定的电动势、对被检查对象溶液的特定离子测定的电动势、和测定所使用的离子选择性电极 110 所保有的电极 Slope 值计算出被检查对象溶液中存在的特定离子的浓度值。

[0081] 如上，完成对 1 个被检查对象溶液的特定离子的测定动作。根据需要，也对不同的被检查对象溶液进行相同的测定动作。

[0082] （总结）

[0083] 如以上说明，通过在离子选择性电极盒 101 上配置存储部件 111，并收藏各个离子选择性电极 110 所固有的电极斜率值 Slope，可以不需要在开始离子浓度的测定前的电极斜率值 Slope 的测定。因此，与以往技术相比可以缩短 1 个被检查对象溶液中的特定离子的离子浓度的测定所需要的时间。另外，在装置方面无需准备校准专用的校正液，因此可以实现装置的小型化、维护成本的削减。

[0084] 进一步，使用寿命期间的电极斜率值 Slope 的变化率被保存在存储部件 111 中的情况下，即使在使用寿命期间电极斜率值 Slope 变化的情况下，也可以追随该变化而变更电极斜率值 Slope，因此可以避免离子浓度的测定精度的降低。

[0085] 另外，使用能够读写的记录介质作为存储部件 111 的情况下，能够逐次更新用于特定离子的浓度测定的次数、使用开始时间。搭载能够读写的存储部件 111 的情况下，即使

在多个装置中使用 1 个离子选择性电极盒 101 的情况下,也可以继续使用寿命的管理。例如即使在为了装置的维护、故障而产生安装于其他装置的需要的情况,也可以提高测定结果的可靠性。另外,可以消除寿命完结前的废弃。

[0086] 另外,如前所述,使用本发明的离子选择性电极盒 101 来进行特定离子浓度的测定的情况下,通过在每次测定中利用使用标准液测定的电动势来补正在存储部件 111 中收藏的电极所保有的截距,可以消除截距的变动引起的测定误差。另外,被检液为血清试样的情况下,为了进行各个电极所具有的截距的补正而使用的标准液的浓度最好设定在存在于血清中的 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 的各特定离子的分布范围的中值。使用中值是为了在使用寿命期间,即使在电极斜率的斜率(电极斜率值 Slope 的值)产生变化那样的设想外的情况产生时也可将测定误差最小化。

[0087] (其他实施例)

[0088] 以下,说明相对于前述的实施例的变形例。

[0089] (电极膜的其他组成例)

[0090] 前述的说明中,对由图 7 所示的组成形成各电极膜的情况进行说明。但是,对于氯化物离子用的电极膜,也可以改变图 7 所示的组成而使用以下所示的组成的电极膜。即,也可以将以作为氯离子感应物质的聚氯乙烯(PVC)为 19 重量%、作为第 1 增塑剂的 1-十四烷醇(n-TDA)为 24 重量%、作为第 2 增塑剂的邻硝基苯辛醚(o-NPOE)为 10 重量%、作为第 3 增塑剂的十三烷醇(nTriDA)为 5 重量%、作为基体材料的高分子物质(TODA)为 42 重量% 的比率称量添加后,加入四氢呋喃并使其分散而形成的电极膜 105 用于氯化物离子用。

[0091] 关于将该新的组成适用于氯化物离子用的电极膜而制造的离子选择性电极盒,使用管理血清(Seronorm(注册商标)HUMAN。制造商 Sero 公司。进口商积水医疗(株))进行测定时的测定结果的具体例如下所示。另外,在离子选择性电极盒上形成有除了 C1 电极,还包含 Na 电极和 K 电极的 3 个电极。另外,作为测定结果的浓度通过前述的实时的电极斜率值 Slope 的计算而求出。

[0092] 表 1 表示用自动分析装置测定的测定结果和电极斜率值 Slope 的关系。另外,表 1 中的标准液与高浓度标准液 C_H 对应,2/3 标准液与低浓度标准液 C_L 对应。

[0093] [表 1]

[0094]

	Na	K	Cl
样本的电位 (mV)	35.981	61.037	58.450
标准液的电位 (mV)	34.474	67.050	63.623
2 / 3 标准液的电位 (mV)	24.842	56.451	72.954
测定中计算的电极斜率值 (实际斜率值)	55	55	-52
斜率初始值	56	57	-50
斜率值的判定标准	40-70	40-70	-40~-70
浓度 (mmol/L) (使用初始值 作为斜率值计算的情况)	149.0	3.92	125.7
浓度 (mmol/L) (使用实际斜 率值计算的情况)	149.2	3.89	124.7
参考测定值 (mmol/L)	147±4	3.7±0.2	121±4

[0095] 符号说明

[0096] 101 : 离子选择性电极盒, 101a : 框体, 101b : 导槽单元, 101c : 废液槽, 102 : 定位机构, 103 : 容器, 104 : 废物出孔, 105 : 电极膜, 106 : 内部凝胶, 107 : 内部电极, 108 : 盖, 109 : 比较电极, 110 : 离子选择性电极, 111 : 存储部件。

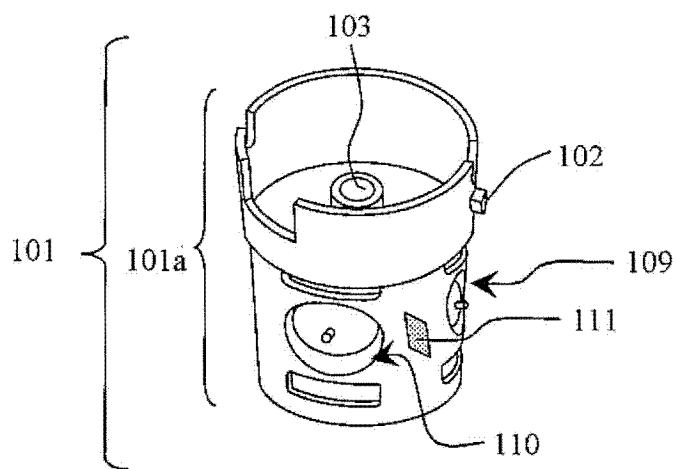


图 1

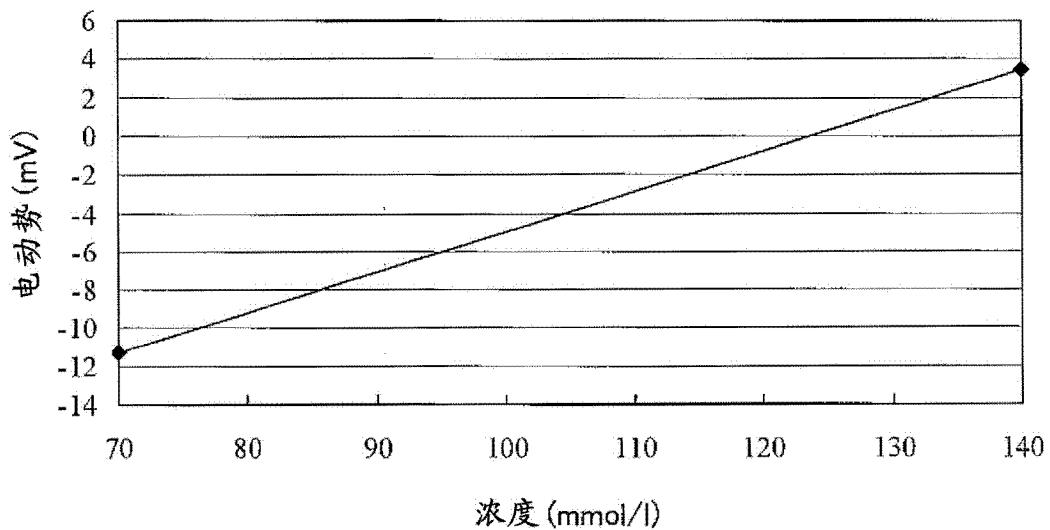


图 2

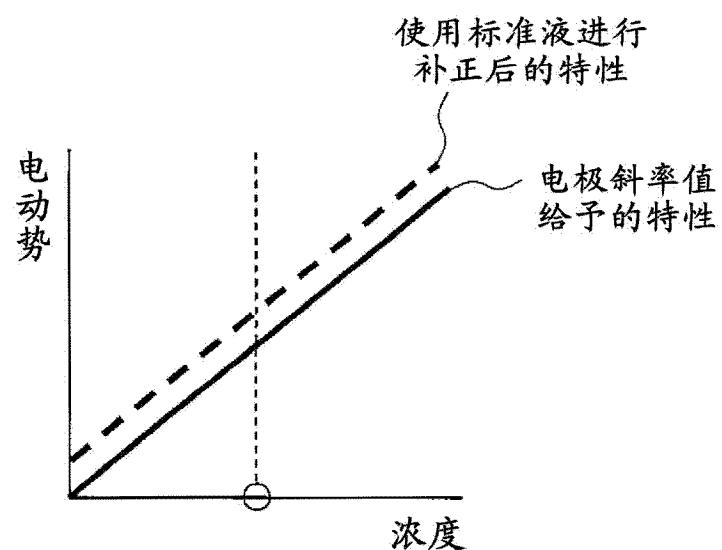


图 3

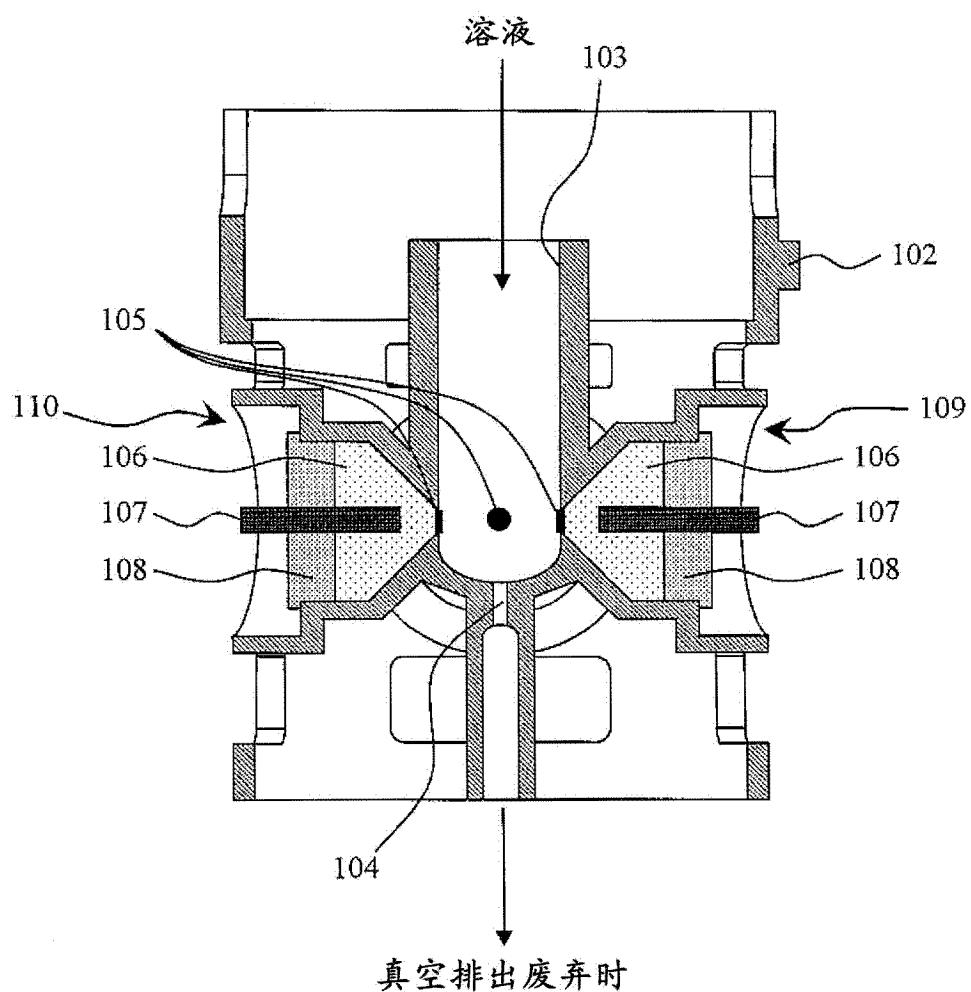


图 4

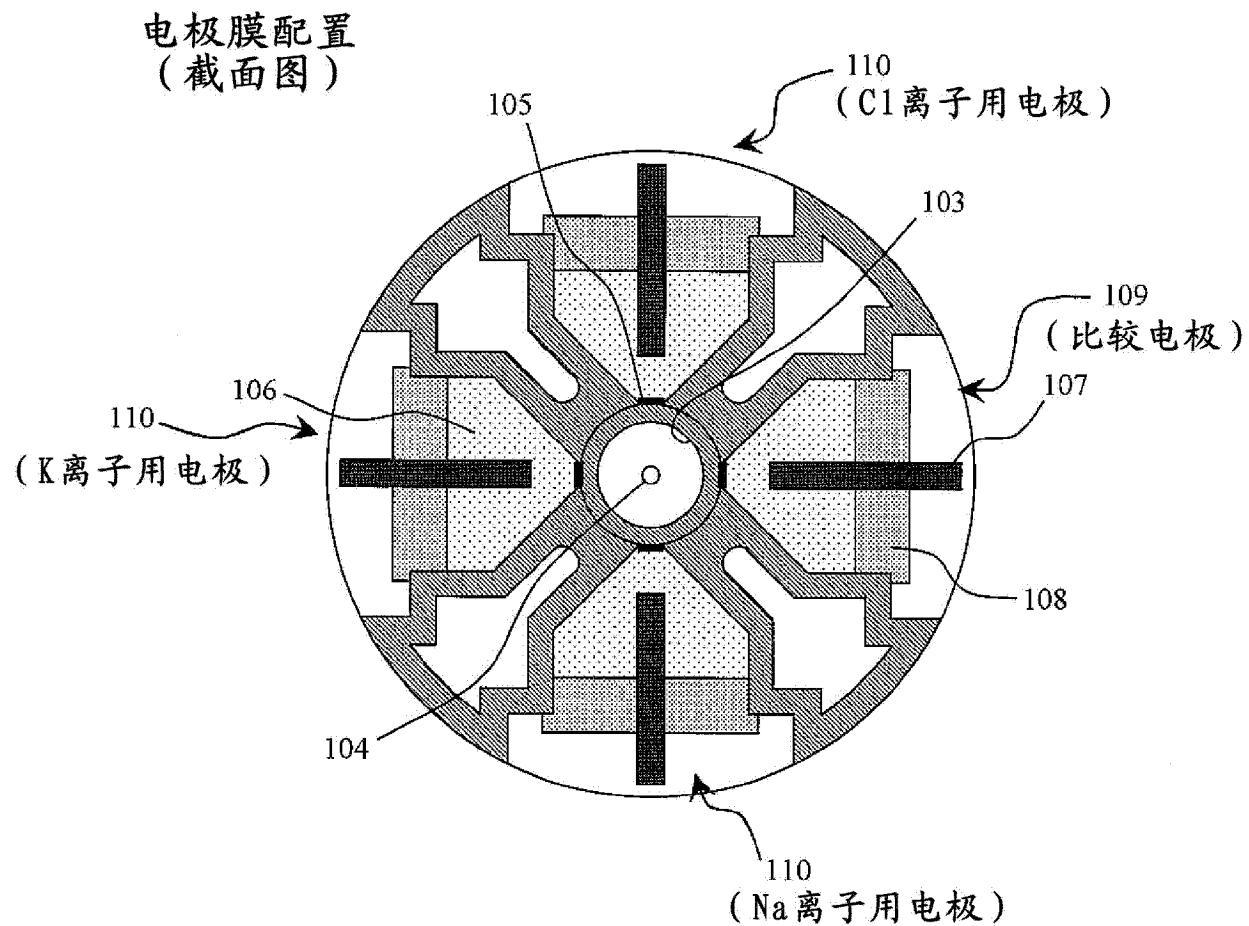


图 5

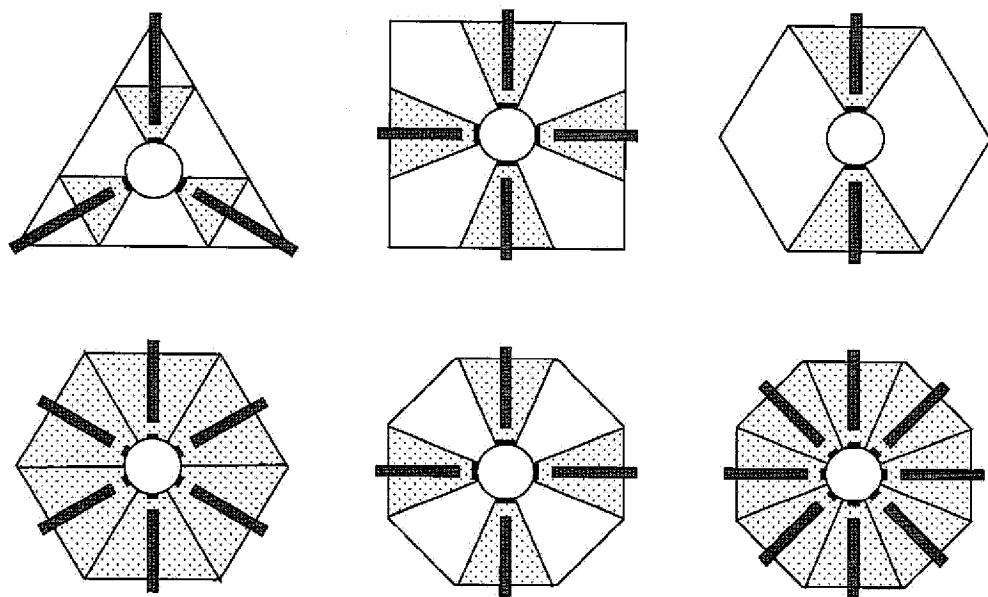


图 6

	Na离子用	K离子用	C1离子用	标准电极
基体材料	双(12-冠醚-4) 3 wt%	缬氨霉素 1.5 wt%	TODA 15wt%	KCl 60 wt%
离子感应性物质或标准物质	PVC 31wt%	PVC 30 wt%	PVC 42wt%	PVC 30wt%
增塑剂	DOA 66wt%	DOA 68wt%	n-TDA 28wt%	DOA 10wt%
		K-TCPB 0.03wt%	Tri-DA 5 wt%	
			NPOE 10 wt%	
溶剂	THF 0.5 mL	THF 0.5 mL	THF 0.7 mL	THF 0.5 mL

PVC:聚氯乙烯、 DOA: 、K-TCPB :
TODA:四(十八烷基)溴化铵、 n-TDA :1-十四烷醇、
Tri-DA:十三烷醇、 NPOE:邻硝基苯辛醚、
THF:四氢呋喃

图 7

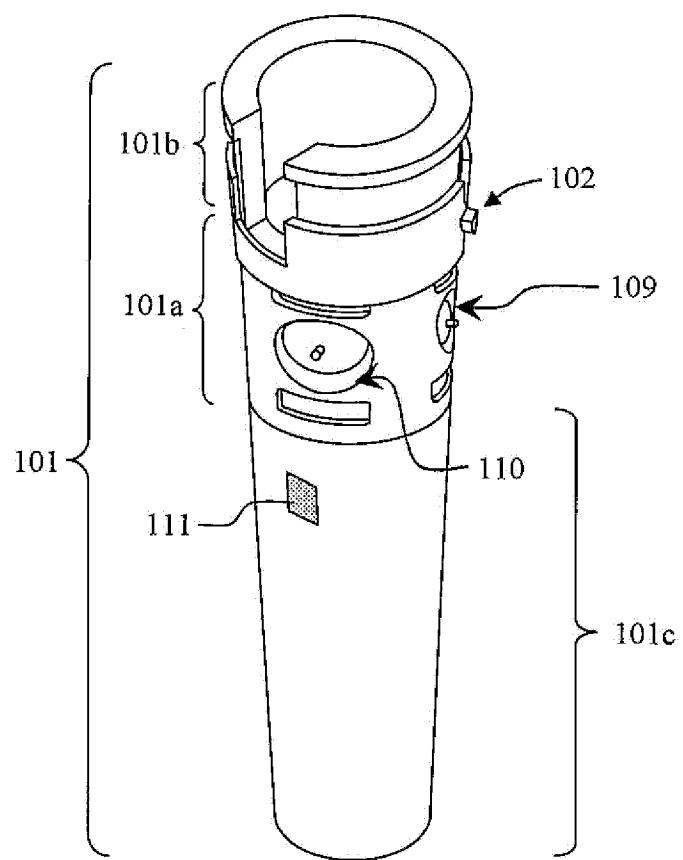


图 8

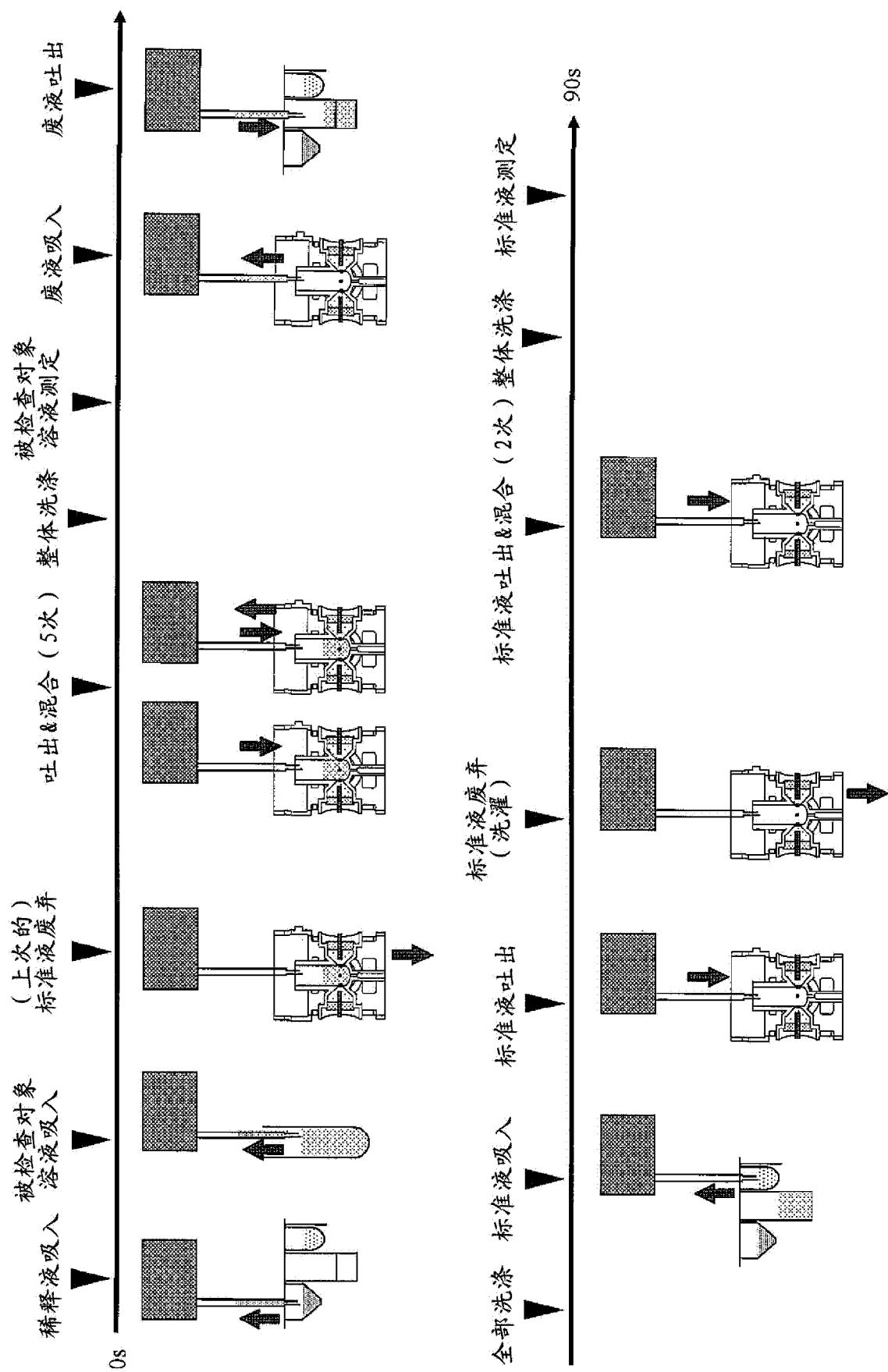


图 9