明　細　書

発明の名称 ： 溶解物濃度の測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、光の吸光度に基づいて試料中の溶解物の濃度を測定する溶解物濃度の測定方法に関するものである。

背景技術

[0002] 液体中に溶解している溶解物の濃度は、吸光光度法を用いて測定される場合も多い。

この吸光光度法では、例えば、特定の溶解物を有する試料を透明な測定セル中に収容した後、この試料に試薬を添加して、この試料を特定の溶解物の濃度に応じて発色した被測定液とする。つぎに、この被測定液に、発光体から発せられた光を透過させて、この光の一部を被測定液に吸収させた後、この透過光を受光体で受光し、このときの透過光の強度を計測する。つぎに、このとき測定した透過光の強度と、別に測定した、例えば透明液に対する特定波長の光の透過光の強度とから、吸光度の値を算出する。そして、この吸光度の値と、この溶解物に関して予め作成した検量線、すなわち、吸光度の値と溶解物の濃度の値との関係を示す線図とを用いて、試料中の溶解物の濃度を算出する。

[0003] 一方、被測定液に可視光域を含む光を透過させて、その透過光のうち、可視光域の光を略３分割して得られるレッド領域成分の光、グリーン領域成分の光、又はブルー領域成分の光の何れかについて、又はこれらを組み合わせた複数の領域成分の光について、吸光度の値を算出することにより、試料中の特定の溶解物の濃度を測定することもなされている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１０－１８１１５０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、吸光光度法を用いて試料中の溶解物濃度を測定するに当たり、試薬ポンプの故障、試薬の供給路の閉塞、試薬の供給チューブの外れ、又は、試薬の枯渇等により、試料に必要量の試薬が添加されない場合も生じうる。このことは、試料中の溶解物の濃度を自動的に測定する場合に多く生じる。

[0006] このような場合、試料中に検出対象となる溶解物が存在するにもかかわらず、溶解物濃度が全く検出されなかったり、又は、実際の溶解物濃度より少ない、試薬の量に見合った値しか、溶解物の濃度が検出されないことが生じ、試料中の適正な溶解物濃度が測定されないという問題が生じる。そして、この問題は、レッド、グリーン、ブルーの、３つの領域成分の光を用いて、溶解物の濃度を測定する場合にも生じ得る。

[0007] この発明は、以上の点に鑑み、レッド、グリーン、ブルーの、３つの領域成分の光の吸光度を用いて、試料中の溶解物の濃度を測定するに当たり、測定に必要な量の試薬が試料に添加されているか否かの判定が可能な溶解物濃度の測定方法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

[0008] この発明の第１の発明は、試料への試薬の添加により発色した被測定液に可視光域を含む光を透過させて、その透過光のうち、前記可視光域の光を略３分割して得られるレッド領域成分の光、グリーン領域成分の光、又はブルー領域成分の光の何れかから選定されるか、又は、これらを組み合わせた複数の前記領域成分の光から選定される溶解物濃度測定用の前記領域成分の光を、吸収することなく透過させる色に前記被測定液を発色させる着色剤を、前記試薬に加えて着色剤入り試薬を作る試薬調製工程と、前記着色剤入り試薬が添加されている前記被測定液からの前記透過光に基づいて、前記溶解物濃度測定用の前記領域成分の光の吸光度を算出することにより、前記試料中の特定の溶解物の濃度を測定する濃度測定工程と、前記着色剤入り試薬が添加されている前記被測定液からの前記透過光に基づいて、前記溶解物濃度測

定用の前記領域成分の光以外の、他の前記領域成分の光の吸光度を算出することにより、この他の前記領域成分の光の、前記着色剤のみに起因する吸光度の値を定め、この吸光度の値と基準の吸光度の値とを比較することにより、前記試薬が必要量だけ添加されているか否かの判定を行う判定工程とを有する、ということである。

[0009] この発明では、溶解物によって発色した被測定液が、例えば、３つの領域成分の光（以下領域成分光という）の何れをも吸収する場合には、３つの領域成分光のうち、吸光度の値と溶解物の濃度の値とが直線的な関係にある領域成分光が、溶解物濃度測定用の領域成分光として選定される。また、着色剤は、これによって発色した被測定液が、溶解物濃度測定用の領域成分光を、吸収することなく透過させるものであれば、どのようなものでもよい。例えば、この着色剤には、被測定液を、溶解物濃度測定用の領域成分光と同一色に発色させるものが使用できる。着色剤により発色した被測定液は、溶解物濃度測定用の領域成分光を吸収せずに透過させるので、試料中の特定の溶解物の濃度は、溶解物濃度測定用の領域成分光の吸光度の値を用いて、事前に作成された検量線から容易に求めることができる。

[0010] また、３つの領域成分光のうち、溶解物濃度測定用の領域成分光、例えば、グリーン領域成分光以外の領域成分光、すなわち、レッド領域成分光又はブルー領域成分光の何れか一方、例えば、レッド領域成分光は、被測定液中を透過することにより、着色剤のみに起因した吸光度の値Ａ３を示すか、又は着色剤と特定の溶解物とに起因した吸光度の値Ａ１を示す。レッド領域成分光が着色剤と特定の溶解物とに起因した吸光度を示す場合、特定の溶解物の濃度は既知であるため、特定の溶解物の濃度のみに起因するレッド領域成分光の吸光度の値Ａ２も、事前に作成した検量線から容易に算出される。したがって、この場合、着色剤のみに起因したレッド領域成分光の吸光度の値Ａ３は、Ａ３＝Ａ１－Ａ２の式を用いて算出される。この吸光度の値Ａ３は、試料に添加された試薬の量に応じた値となるため、この吸光度の値Ａ３が、基準の吸光度の値Ａ０より小さい場合、試料に添加された試薬の量が不足

している と判定される。なお、基準の吸光度の値Ａ０とは、試料に必要量の試薬を添加した場合の、着色剤のみに起因する、レッド領域成分光の吸光度の値をいう。

[0011] この発明の第２の発明は、第１の発明の場合において、前記試料に２種類の前記試薬が添加される場合には、前記試薬調製工程において、３つの前記領域成分の光のうち、前記溶解物濃度測定用の前記領域成分の光と残りの前記領域成分の光の一方とを吸収することなく透過させる色に、前記被測定液を発色させる第１の着色剤を、前記試薬の一方に加えて第１の着色剤入り試薬を作るとともに、前記溶解物濃度測定用の前記領域成分の光と前記残りの前記領域成分の光の他方とを吸収することなく透過させる色に、前記被測定液を発色させる第２の着色剤を、前記試薬の他方に加えて第２の着色剤入り試薬を作る、ということである。

[0012] ２つの領域成分光、例えば、レッド領域成分光とグリーン領域成分光とを吸収することなく透過させる着色剤は、被測定液を、ブルー領域成分光の補色光と同一色に発色させるものであればよい。同様に、レッド領域成分光とブルー領域成分光とを吸収することなく透過させる着色剤は、被測定液を、グリーン領域成分光の補色光と同一色に発色させるものであればよく、グリーン領域成分光とブルー領域成分光とを吸収することなく透過させる着色剤は、被測定液を、レッド領域成分光の補色光と同一色に発色させるものであればよい。

[0013] したがって、溶解物濃度測定用の領域成分光として、例えば、レッド領域成分光が使用される場合には、第１の着色剤には、例えば、被測定液をグリーン領域成分光の補色光と同一色に発色させるものが使用され、第２の着色剤には、被測定液をブルー領域成分光の補色光と同一色に発色させるものが使用される。レッド領域成分光は、第１の着色剤と第２の着色剤とが発色しただけの被測定液には吸収されないため、試料中の特定の溶解物の濃度は、レッド領域成分光の吸光度の値を用いて、事前に作成された検量線から容易に求めることができる。

[0014] また、グリーン領域成分光は、第２の着色剤が発色しただけの被測定液には吸収されないため、第１の着色剤のみに起因した吸光度の値Ｂ３を示すか、又は、第１の着色剤と特定の溶解物とに起因した吸光度の値Ｂ１を示す。また、ブルー領域成分光は、第１の着色剤が発色しただけの被測定液に吸収されないため、第２の着色剤のみに起因した吸光度の値Ｃ３を示すか、又は、第２の着色剤と特定の溶解物とに起因した吸光度の値Ｃ１を示す。グリーン領域成分光とブルー領域成分光とが、着色剤と特定の溶解物とに起因した吸光度を示す場合には、特定の溶解物のみに起因するグリーン領域成分光とブルー領域成分光の吸光度の値（Ｂ２，Ｃ２）は、それぞれの事前に作成した検量線から読み取ることができる。したがって、第１の着色剤のみに起因するグリーン領域成分光の吸光度の値Ｂ３は、Ｂ３＝Ｂ１－Ｂ２の式を用いて算出され、第２の着色剤のみに起因するブルー領域成分光の吸光度の値Ｃ３は、Ｃ３＝Ｃ１－Ｃ２の式を用いて算出される。そして、これらの吸光度の値（Ｂ３，Ｃ３）が、第１の試薬と第２の試薬毎に定めた基準の吸光度の値（Ｂ０，Ｃ０）より小さい場合には、試料に添加された各試薬の添加量が不足していると判定される。

[0015] この発明の第３の発明は、第１の発明の場合において、前記被測定液が、前記特定の溶解物の濃度の変化に伴って変色するように発色し、２つの前記領域成分の光が前記溶解物濃度測定用の前記領域成分の光となる場合には、前記試薬調製工程において、前記２つの前記領域成分の光を吸収することなく透過させる色に、前記被測定液を発色させる着色剤を、前記試薬に加えて着色剤入り試薬を作る、ということである。

[0016] この発明では、２つの溶解物濃度測定用の領域成分光が、例えば、ブルー領域成分光とグリーン領域成分光の場合、着色剤には、これら以外の領域成分光、すなわち、レッド領域成分光の補色光と同一色に被測定液を発色させるものが使用される。２つの溶解物濃度測定用の領域成分光は、被測定液中の着色剤の影響を受けないため、これらの領域成分光の吸光度の値によって、特定の溶解物の濃度が算出される。また、残りのレッド領域成分光は、着

色剤のみに起因した吸光度の値を示すか、又は、着色剤と特定の溶解物とに起因した吸光度の値を示す。レッド領域成分光が、着色剤と特定の溶解物とに起因した吸光度の値を示す場合でも、これの着色剤のみに起因する吸光度の値は容易に算出される。したがって、試料に添加された試薬の添加量の適否は、レッド領域成分光の着色剤のみに起因する吸光度の値に基づいて容易に判定できる。

[0017] この発明の第４の発明は、第１から第３の発明の何れかの発明の場合において、前記試薬が必要量だけ添加されていないと判定された場合には、前記着色剤入り試薬の再添加を行いつつ、前記濃度測定工程と前記判定工程とを繰り返す、ということである。

[0018] この発明の第５の発明は、 第４の発明の場合において、前記試薬が必要量だけ添加されていないと判定された後、所定の時間経過しても、前記試薬が必要量だけ添加されていないと判定された場合には、前記判定工程において、警報を発して測定を中止する、ということである。

[0019] この発明の第６の発明は、第１から第３の発明の何れかの発明の場合において、前記試薬が必要量だけ添加されていないと判定された場合には、前記判定工程において、警報を発して測定を中止する、ということである。

発明の効果

[0020] これらの発明によれば、３つの領域成分の光のうち、溶解物濃度測定用の領域成分の光を吸収することなく透過させる色に、被測定液を発色させる着色剤を、試薬に加えているので、溶解物濃度測定用の領域成分の光の吸光度により、試料中の特定の溶解物の濃度を測定できるとともに、他の領域成分の光の吸光度により、試薬が必要量だけ添加されているか否かも判定できる。したがって、この発明では、試薬の添加量を気にすることなく、常に正しい溶解物の濃度測定を行うことができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]この発明の実施形態１に係る溶解物濃度の測定方法を実施するための濃度測定装置を示す図である。

[図2]受発光部内の電気配線図である。

[図3]通常の試薬を用いて被測定液を作った場合の、ウエルクリンの濃度と各領域成分光の吸光度の値を示す図であり、（ａ）は、これらを表で示し、（ｂ）は、これらをグラフで示したものである。

[図4]実施形態１に係る溶解物濃度の測定方法を説明するためのフローチャートであり、（ａ）は、試薬調製工程を説明するものであり、（ｂ）は、濃度測定工程の一部と判定工程とを説明するものである。

[図5]着色剤を説明するための、可視光の色相環を示す図である。

[図6]試料液に着色剤入り試薬を添加して被測定液を作った場合の、ウエルクリンの濃度と各領域成分光の吸光度の値等を示す図であり、（ａ）は、着色剤入り試薬を０．２ｍＬ添加した場合であり、（ｂ）は、着色剤入り試薬を０．１ｍＬ添加した場合であり、（ｃ）は、着色剤入り試薬を０．０５ｍＬ添加した場合である。

[図7]溶解物を有しない試料液に着色剤入り試薬を添加して被測定液を作った場合の、着色剤入り試薬の添加量に対する、各領域成分光の吸光度の値等を表で示す図である。

[図8]図７で示される着色剤入り試薬の添加量と、赤領域成分光と緑領域成分光との、着色剤のみに起因する吸光度の値の和との関係を、グラフで示す図である。

[図9]この発明の実施形態２，３に係る溶解物濃度の測定方法を実施するための他の濃度測定装置を示す図である。

[図10]溶解物の濃度によって被測定液の発光色が変化する場合の、溶解物の濃度に対する、赤領域成分光の吸光度の値と、緑領域成分光の吸光度の値とを示す図であり、（ａ）は、これらをグラフで示し、（ｂ）はこれらを表で示したものである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、この発明の実施の形態を図面を参照しつつ説明する。

[濃度測定装置]

図１はこの発明を実施するための濃度測定装置を示している。

濃度測定装置１は、例えば、工業用水又は生活用水中等に溶解する、溶存酸素、リン酸、アルカリ度成分、硬度成分、又はシリカといった溶解物の濃度を、光の吸光度を用いて自動的に測定するものである。

[0023] この濃度測定装置１は、図１で示されるように、内部に発色した被測定液Ｓ２又は無色の調整液Ｓ０が溜められる測定セル２と、測定セル２の一側面に取り付けられ、測定セル２側への発光と測定セル２からの透過光の受光とを行う受発光部３と、測定セル２に、特定の溶解物を有する試料液Ｓ１又は調製液Ｓ０を供給する試料供給ライン４と、測定セル２内の試料液Ｓ１中に試薬Ｔ０を添加して、この試料液Ｓ１を、特定の溶解物により発色した被測定液Ｓ２とする試薬供給ライン５と、測定セル２から被測定液Ｓ２と調整液Ｓ０とを排出するための液排出ライン６と、受発光部３からの入力と受発光部３への出力がなされる演算処理装置７と、演算処理装置７による処理結果を出力する出力装置８と、試料供給ライン４と試薬供給ライン５中の機器とを制御する制御装置９とを有している。なお、試料液Ｓ１は、無色透明であるため調整液Ｓ０としても使用される。

[0024] 測定セル２は、図１で示されるように、容量が２．５ｍＬの箱状のものであり、左側面部が白い反射板２１から形成され、この反射板２１に対向する、右側面部の中央部に、アクリル製の透明部２２が形成されている。測定セル２は、前面部、後面部、上面部、及び下面部とも、内面が黒色の板材で形成されており、下面部に、試料供給ライン４が連結され、上面部に、液排出ライン６が連結され、左側面部に、試薬供給ライン５が連結されている。

[0025] 受発光部３は、測定セル２側に開口が設けられたケーシング内に、発光体３１、受光体３２、及び不図示の配線基盤等を有している。発光体３１は、測定セル２内に光を発し、この光を被測定液Ｓ２中又は調整液Ｓ０中に透過させる。この発光体３１には、可視光域を含んだ光（白色光）を発する、例えば、発光ダイオード（ＬＥＤ）のような光源が使用される。

[0026] 受光体３２は、発光体３１から発せられた光の、被測定液Ｓ２又は調整液

ＳＯからの透過光Ｌを受光して、これらの透過光Ｌに関する光の強度を計測するものである。この受光体３２は、３つのフォトダイオードと、可視光域の光の波長帯を略３分割して得られる、レッド領域成分の光（以下赤領域成分光という）、グリーン領域成分の光（以下緑領域成分光という）、又はブルー領域成分の光（以下青領域成分光という）のみをそれぞれ透過させる３つのカラーフィルタＦ、すなわち、Ｒフィルタ、Ｇフィルタ、Ｂフィルタとを有している。

[0027] すなわち、この受光体３２には、Ｒフィルタを備えたフォトダイオードＤ１と、Ｇフィルタを備えたフォトダイオードＤ２と、Ｂフィルタを備えたフォトダイオードＤ３とを有したＲＧＢカラーセンサが使用されている（図２参照）。この受光体３２は、被測定液Ｓ２を透過した透過光Ｌのうち、各フィルタを透過した赤領域成分光と緑領域成分光と青領域成分光（以下３つの領域成分光という）の、それぞれの光の強度を同時に計測する。なお、Ｒフィルタは、赤領域成分光のうち赤色光を最も透過し、Ｇフィルタは、緑領域成分光のうち緑色光を最も透過し、Ｂフィルタは、青領域成分光のうち青色光を最も透過する。

[0028] また、受光体３２は、図１で示されるように、測定セル２に対して、発光体３１と同一側に配置されている。また、発光体３１から発せられた被測定液Ｓ２中の透過光Ｌは、被測定液Ｓ２を挟んで、発光体３１に対向する反射板２１により反射され、被測定液Ｓ２中を再度透過する。したがって、受光体３２は、反射板２１により反射された透過光Ｌを受光する。この場合、発光体３１は、光軸Ｋ１が、反射板２１に対してα＝略４５度をなすように向けられているとともに、受光体３２は、光軸Ｋ２が、反射板２１に直行するように向けられている。また、発光体３１と受光体３２とは、発光体３１の光軸Ｋ１の反射板２１との交点Ｐと、受光体３２の光軸Ｋ２の反射板２１との交点とが略一致するように位置決めされている。このため、反射板２１で反射される、発光体３１からの主要光は、受光体３２には達せず、受光体３２は、発光体３１からの主要光周りの周辺光による反射光の一部、又は反射

板２１で乱反射された光の一部、又はこれらの両者を受光する。

[0029] 図２は受発光部３内の回路図を示している。図中、符号Ｄ１は、Ｒフィルタを備えたフォトダイオードであり、符号Ｄ２は、Ｇフィルタを備えたフォトダイオードであり、符号Ｄ３は、Ｂフィルタを備えたフォトダイオードであり、これらが一体になって、受光体３２を形成している。また、図中、符号Ｈは、発光体３１となる発光ダイオード（ＬＥＤ）であり、符号Ｃ１，Ｃ２，Ｃ３は、各フォトダイオードＤ１，Ｄ２，Ｄ３用の主回路であり、符号Ｏ１，Ｏ２，Ｏ３は、各フォトダイオードＤ１，Ｄ２，Ｄ３用のオペアンプ（演算増幅器）である。受光体３２から出力された各領域成分光の透過光強度の信号は、オペアンプＯ１，Ｏ２，Ｏ３を通って、演算処理装置７に伝達される。

[0030] 試料供給ライン４は、図１で示されるように、試料ポンプ４１と、膜フィルター４２と、電磁弁４３と、主配管４４と、リターン配管４５とから構成されており、所定の場所でサンプリングされた試料液Ｓ１を測定セル２に供給する。試料ポンプ４１は、常時作動しており、試料液Ｓ１を、主配管４４を介して、測定セル２側に供給し続けている。測定セル２側で計測が行われている間は、電磁弁４３が閉じられ、膜フィルター４２で濾過される前の試料液Ｓ１が、全量、リターン配管４５側に排出されている。電磁弁４３が開けられると、試料液Ｓ１が膜フィルター４２で濾過されて、測定セル２に供給された後、液排出ライン６側から排出される。その後、一定時間経過して、電磁弁４３が閉じられると、測定セル２内には、濾過された一定量の試料液Ｓ１が溜められる。なお、電磁弁４３が開けられ、濾過された試料液Ｓ１が測定セル２側に供給されている間においても、試料液Ｓ１の残部のブライン（濃縮水）が、リターン配管４５側からリターン液として排出される。

[0031] 試薬供給ライン５は、試薬ポンプ５１と、試薬ビン５２と、配管５３とから構成されており、試薬ポンプ５１を所定時間だけ作動させることにより、試薬ビン５２内の試薬Ｔ０を所定量だけ、測定セル２に供給する。この場合、試薬供給ライン５からの試薬Ｔ０は、噴射するように供給されるため、測

定セル２内で試料液Ｓ１と試薬Ｔ０とは充分に撹拌される。すなわち、測定セル２内では、試薬Ｔ０の添加によって、一定時間後、所定の溶解物の濃度に従って発色した被測定液Ｓ２が作られる。

[0032] 液排出ライン６は、測定セル２内において、測定の終了した、被測定液Ｓ２又は調整液Ｓ０（以下これらを廃液Ｓ３という）を測定セル２外に排出する。測定セル２からの廃液Ｓ３の排出は、試料供給ライン４からの試料液Ｓ１又は調整液Ｓ０を、一定時間、測定セル２に供給することによってなされる。

[0033] 演算処理装置７は、プログラムに従って作動するコンピューターであり、演算部７１と記憶部７２とを有している。

[0034] 演算部７１は、例えば、受光体３２から出力された、３つの領域成分光の各強度信号に基づいて、各領域成分光毎の時間平均強度を算出する。また、演算部７１は、例えば、一部が吸収された光の透過光強度と吸収のない光の透過光強度とを用いて、３つの領域成分光に関する吸光度を算出するとともに、３つの領域成分光に関する各吸光度の値から測定しようとする溶解物の濃度を算出する。さらに、演算部７１は、例えば、制御装置９からの準備完了の信号を受けて、発光体３１に、タイミングよく光を発射させる機能とともに、制御装置９に、測定開始、測定終了、及び測定中止の信号を送る機能をも有している。記憶部７２は、例えば、溶解物の種類毎に、必要な領域成分光について、吸光度と溶解物の濃度との関係を示す検量線を記憶している。なお、演算部７１等には、後に述べるような別の機能も付加されている。

[0035] 出力装置８は、演算処理装置７で算出された、試料液Ｓ１中の特定の溶解物の濃度等をディスプレイに表示させる。

[0036] 制御装置９は、試料供給ライン４の電磁弁４３の開閉制御をおこなって、試料液Ｓ１による測定セル２内の廃液Ｓ３の排出と、測定セル２内への試料液Ｓ１の貯留とを行わせる働きを有している。また、制御装置９は、試薬供給ライン５の試薬ポンプ５１のＯＮ／ＯＦＦ制御を行って、測定セル２内の試料液Ｓ１に所定量の試薬Ｔ０を供給し、この試料液Ｓ１を被測定液Ｓ２に

変えさせる働きを有している。この場合、制御装置９は、演算処理装置７からの測定終了の信号を受けて、測定セル２内の廃液Ｓ３の排出を行うとともに、測定セル２に試薬Ｔ０を供給して一定時間経過後、すなわち、試薬Ｔ０により充分に発色した被測定液Ｓ２が作られた後、演算処理装置７に準備完了の信号を伝達する。

[0037] つぎに、この濃度測定装置１を用いて、試料液Ｓ１中の特定の溶解物の濃度を測定する手順について説明する。

まず、試料供給ライン４の電磁弁４３を閉じた状態で、試料ポンプ４１を作動させる。このことにより、主配管４４から測定セル２側に供給される試料液Ｓ１は、濾過されずに、リターン配管４５側のみから排出される。所定時間経過後、電磁弁４３を開け、濾過された試料液Ｓ１を、測定セル２を通って、液排出ライン６側から排出させる。つづいて、所定時間経過後、電磁弁４３を閉じ、試料液Ｓ１を、リターン配管４５側からのみ排出させて、測定セル２内に、所定量の試料液Ｓ１を溜める。

[0038] つぎに、試薬供給ライン５の試薬ポンプ５１を所定時間だけ作動させることにより、測定セル２内の試料液Ｓ１中に所定量の試薬Ｔ０を添加し、この試料液Ｓ１を、その溶解物の濃度に応じて発色した被測定液Ｓ２に変化させる。この被測定液Ｓ２が充分に発色すると、受発光部３の発光体３１から可視光域を含む光を発射する。この光は、測定セル２内の被測定液Ｓ２中を透過した後、反射板２１で反射して、再び被測定液Ｓ２中を透過する。この透過光Ｌは、一部の光が被測定液Ｓ２等に吸収された後、受光体３２により受光される。この場合、透過光Ｌは、３つの領域成分光に分けられて、それぞれの透過光強度が計測される。そして、発光体３１からの光の発射が複数回繰り返され、３つの領域成分光の、平均した各透過光強度が算出される。

[0039] 被測定液Ｓ２についての計測が終了すると、試料供給ライン４の電磁弁４３を開け、測定セル２内に濾過された試料液Ｓ１を所定時間流し込む。このことにより、測定セル２内の廃液Ｓ３が液排出ライン６を介して排出されて、測定セル２内がクリーニングされるとともに、測定セル２内に、調整液Ｓ

０となる試料液Ｓ１が溜められる。つづいて、この調整液Ｓ０からの透過光について、被測定液Ｓ２の場合と同様に、３つの領域成分光の、平均した各透過光強度が算出される。

[0040] つぎに、被測定液Ｓ２と調整液Ｓ０とについての、３つの領域成分光の各透過光強度を基に、この３つの領域成分光に関する各吸光度が算出される。つづいて、３つの領域成分光のうちの、特定の溶解物の濃度を測定するための領域成分光（以下、溶解物濃度測定用の領域成分光という）について作成された、この領域成分光の吸光度と溶解物の濃度との関係を示す検量線から、その時の特定の溶解物の濃度が算出される。また、この特定の溶解物の濃度の値が、出力装置８のディスプレイに表示される。

[0041] 図３の（ａ）は、試料液Ｓ１中の特定の溶解物がウエルクリン（栗田工業株式会社の登録商標であり、ここでは、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤を意味する）である場合に、３つの領域成分光の吸光度の値が、ウエルクリンの濃度毎にどのような値になるかを示したものであり、図３の（ｂ）は、これらを、グラフにして、検量線としたものを示している。図３の（ｂ）で示される検量線のうち、青領域成分光に関する検量線が、ウエルクリン濃度に対して吸光度の値が最も直線的に変化している。したがって、青領域成分光を溶解物濃度測定用の領域成分光として、その吸光度を基に、ウエルクリン濃度を決定するのが好ましいことが分かる。

[0042] ここで、ウエルクリンを含む試料液Ｓ１を、茶色に発色させて被測定液Ｓ２とする試薬Ｔ０には、塩化第一鉄の溶液（２５０ｍｇ／Ｌ）が用いられる。また、この被測定液Ｓ２は、可視光中の多くの光を吸収するため、３つの領域成分光の何れをも吸収する。

[0043] この濃度測定装置１では、発光体３１からの光が、測定セル２内の被測定液Ｓ２中を、斜めに往復するように透過し、被測定液Ｓ２中の光の通過距離が長くなるため、被測定液Ｓ２への光の吸収量を、その分増加させることができる。したがって、この濃度測定装置１では、溶解物濃度を精度よく測定ができるとともに、測定セル２の小型化等を図ることができる。

[0044] また、この濃度測定装置１では、発光体３１からの可視光域を含む光を、受光体３２にて、３つの領域成分光に分け、これらの領域成分光の吸光度を算出することにより、溶解物の濃度を決定している。したがって、この濃度測定装置１では、どのような溶解物の濃度を測定する場合でも、簡単な１組の発光体３１と受光体３２とがあればよく、測定コストの低減や測定装置の小型化を図ることができる。

[0045] なお、以上の説明では、３つの領域成分光の全てについて吸光度を算出したが、この吸光度は、溶解物濃度測定用の領域成分光についてのみ算出すればよい。例えば、被測定液Ｓ２が、試薬Ｔ０の添加により、黄橙色に発色する場合は、この被測定液Ｓ２は、赤領域成分光と緑領域成分光とをほとんど吸収せず、補色光である青領域成分光のみを吸収すると考えられる。したがって、この場合には、青領域成分光が、溶解物濃度測定用の領域成分光となり、吸光度は、青領域成分光のみについて算出すればよい。

[0046] ところで、以上のような濃度測定装置１で溶解物の濃度を自動的に測定すると、溶解物濃度が０（ゼロ）と測定された場合に、試料液Ｓ１に試薬Ｔ０が間違いなく添加されているのかといった疑問が生じる。また、測定された溶解物の濃度の値が小さい場合、試料液Ｓ１に試薬Ｔ０が充分に添加されているのかといった疑問も生じる。このような試薬の不添加又は不十分添加は、試薬供給ライン５中の、配管５３の詰まり又は外れ、試薬ポンプ５１の故障、又は試薬ビン５２内の試薬Ｔ０の枯渇といった理由で生じ得るからである。したがって、溶解物濃度を測定するに当たって、試料液Ｓ１中に試薬Ｔ０が必要量だけ添加されているか否かを判定できるようにすることは重要となる。

[0047] [実施形態１]

つぎに、試薬Ｔ０が必要量だけ添加されているか否かの判定が可能な、この発明の一実施の形態に係る溶解物濃度の測定方法について、図４及び図５を参照しつつ説明する。

[0048] この溶解物濃度の測定方法は、試薬Ｔ０に着色剤を加えて着色剤入り試薬

Ｔ０ｃを作る試薬調製工程と、着色剤入り試薬Ｔ０ｃが添加されている被測定液Ｓ２からの透過光Ｌに基づいて、試料液Ｓ１中の特定の溶解物の濃度を測定する濃度測定工程と、着色剤入り試薬Ｔ０ｃが添加されている被測定液Ｓ２からの透過光Ｌに基づいて、試薬Ｔ０が必要量だけ添加されているか否かを判定する判定工程とを有している。

[0049] まず、試薬調製工程について説明する。

試薬調製工程では、３つの領域成分光のうちの、溶解物濃度測定用の領域成分光を、吸収することなく透過させる色に、被測定液Ｓ２を発色させる着色剤を、試薬Ｔ０に加えて着色剤入り試薬Ｔ０ｃが作られる。

[0050] この試薬調製工程を、図４の（ａ）に従って、詳細に説明する。

この試薬調製工程の前提として、３つの領域成分光から、溶解物濃度測定用の領域成分光が定められている必要がある。溶解物濃度測定用の領域成分光には、３つの領域成分光のうち、特定の溶解物により発色した被測定液Ｓ２に吸収されるものが選定される。なお、３つの領域成分光のいずれもが、特定の溶解物により発色した被測定液Ｓ２に吸収される場合には、例えば、吸光度の値と溶解物濃度の値とが直線的な関係で変化する領域成分光が、溶解物濃度測定用の領域成分光として選定される。

[0051] まず、溶解物濃度測定用の領域成分光を、吸収することなく透過させる色に、被測定液Ｓ２を発色させる着色剤を選定する（ステップＳ１１）。

[0052] 説明を分かり易くするため、着色剤の選定方法を、図５を用いて説明する。図５は、可視光が示すであろう１２色を、色が変化する順に並べた色相環を示している。この色相環を３分割して、赤領域成分光を、例えば、赤色光と、赤橙色光と、黄橙色光と、黄色光とで示し、緑領域成分光を、例えば、黄緑色光と、緑色光と、青緑色光と、緑青色光とで示し、青領域成分光を、例えば、青色光と、青紫色光と、紫色光と、赤紫色光とで示す場合を考えてみる。

[0053] 赤領域成分光は、その補色光と同一色（青緑、緑青、青、又は青紫の何れか、又はこれらの色の混合色）に発色する被測定液Ｓ２に吸収される。また

、緑領域成分光は、その補色光と同一色（紫、赤紫、赤、又は赤橙の何れか、又はこれらの色の混合色）に発色する被測定液Ｓ２に吸収され、青領域成分光は、その補色光と同一色（黄橙、黄、黄緑、又は緑の何れか、又はこれらの色の混合色）に発色する被測定液Ｓ２に吸収される。このため、赤領域成分光は、これと同一色（赤、赤橙、黄橙、又は黄の何れか、又はこれらの色の混合色）に発色する被測定液Ｓ２中を吸収されることなく透過する。同様に、緑領域成分光は、これと同一色（黄緑、緑、青緑、又は緑青の何れか、又はこれらの色の混合色）に発色する被測定液Ｓ２中を吸収されることなく透過し、青領域成分光は、これと同一色（青、青紫、紫、又は赤紫の何れか、又はこれらの色の混合色）に発色する被測定液Ｓ２中を吸収されることなく透過する。

[0054] したがって、溶解物濃度測定用の領域成分光が、赤領域成分光であれば、着色剤には、被測定液Ｓ２を赤領域成分光と同一色に発色させるものを用いればよい。また、溶解物濃度測定用の領域成分光が、緑領域成分光であれば、着色剤には、被測定液Ｓ２を緑領域成分光と同一色に発色させるものを用いればよいし、溶解物濃度測定用の領域成分光が、青領域成分光であれば、着色剤には、被測定液Ｓ２を青領域成分光と同一色に発色させるものを用いればよい。この場合、着色剤が、例えば、赤領域成分光中の１つの色光と同一色（赤、赤橙、黄橙、又は黄の何れか）に発色する場合には、この着色剤が加えられた被測定液Ｓ２は、赤領域成分光以外の、緑領域成分光又は青領域成分光の何れか一方を吸収するが、着色剤が、赤領域成分光中のほぼ全色光と同一色（赤、赤橙、黄橙、及び黄の混合色）に発色する場合には、この着色剤が加えられた被測定液Ｓ２は、緑領域成分光と青領域成分光の双方を吸収する。

[0055] 溶解物濃度測定用の領域成分光に対して、着色剤が選定されると、この着色剤を一定量だけ、所定量の試薬Ｔ０に加えて、着色剤入り試薬Ｔ０ｃを作る（ステップＳ１２）。この場合、着色剤入り試薬Ｔ０ｃ中の着色剤の濃度を、一定値にすることが重要である。

[0056] つぎに、濃度測定工程について説明する。

濃度測定工程は、濃度測定装置１について説明した、一連の作業工程とほぼ同一である。すなわち、濃度測定工程は、試料液Ｓ１を測定セル２に供給した後、この試料液Ｓ１に着色剤入り試薬Ｔ０ｃを添加して被測定液Ｓ２を作る工程と、被測定液Ｓ２に発光体３１からの光を透過させて、この透過光Ｌを受光体３２で受光させる工程と、調整液Ｓ０を測定セル２に供給した後、この調整液Ｓ０に発光体３１からの光を透過させて、この透過光Ｌを受光体３２で受光させる工程と、被測定液Ｓ２と調整液Ｓ０との透過光Ｌから、溶解物濃度測定用の領域成分光についての吸光度を算出し、この吸光度から、試料液Ｓ１中の特定の溶解物の濃度を測定する工程と、試料液Ｓ１に必要量の試薬Ｔが添加されていない場合、測定セル２中の被測定液Ｓ２に、不足している着色剤入り試薬Ｔ０ｃを再添加して、新たな被測定液Ｓ２を作り、この新たな被測定液Ｓ２と調整液Ｓ０との透過光Ｌから、溶解物濃度測定用の領域成分光についての吸光度を算出し、この吸光度から、試料液Ｓ１中の特定の溶解物濃度を測定する工程とを有している。なお、溶解物濃度測定用の領域成分光は、着色剤の影響を受けないので、試薬Ｔ０の添加量の問題を除けば、この濃度測定工程により、適正な溶解物濃度が測定される。

[0057] つぎに、判定工程について説明する。

判定工程は、工程１と、工程２と、工程３と、工程４とを有している。

工程１では、濃度測定工程において、被測定液Ｓ２と調整液Ｓ０との透過光Ｌから、溶解物濃度測定用の領域成分光についての吸光度を算出する際に、着色剤の影響を受ける他の領域成分光についての吸光度を算出する。そして、この他の領域成分光についての吸光度が、着色剤のみに起因する場合には、その値をＡ３とし、これが着色剤と特定の溶解物とに起因する場合には、その値をＡ１とする。なお、吸光度の値Ａ３は、試料液Ｓ１に対する試薬Ｔ０の添加量に相当するものである。

[0058] 工程２では、工程１で算出された、他の領域成分光についての吸光度の値がＡ１の場合、すなわち、その吸光度が着色剤と特定の溶解物とに起因する

場合には、濃度測定工程で測定された試料液Ｓ１中の溶解物の濃度から、既知の検量線を用いて、この他の領域成分光の、溶解物の濃度のみに起因する吸光度の値Ａ２を算出する。そして、Ａ３＝Ａ１－Ａ２の式を用いて、他の領域成分光の、着色剤のみに起因する吸光度の値Ａ３を算出する。

[0059] 工程３では、工程１又は工程２で求めた、他の領域成分光の、着色剤のみに起因する吸光の値Ａ３と、試料液Ｓ１に必要量の試薬Ｔ０を添加した場合における、他の領域成分光の、着色剤のみに起因する吸光度（以下基準の吸光度という）の値Ａ０とを比較する。そして、Ａ３＜Ａ０であれば、試料液Ｓ１に必要量の試薬Ｔ０が添加されていないと判定し、Ａ３≧Ａ０であれば、試料液Ｓ１に必要量の試薬Ｔ０が添加されていると判定する。

[0060] 工程４では、試料液Ｓ１に必要量の試薬Ｔ０が添加されていないと判定された場合、濃度測定を直ちに中止するか、又は一定条件下で継続させた後、濃度測定を中止する。

[0061] つぎに、濃度測定工程の一部と判定工程とを、図４の（ｂ）を参照しつつ、詳しく説明する。なお、図４の（ｂ）は、演算処理装置７の演算部７１の動作を示している。

[0062] まず、Ｎ＝１として、以下の操作が、１つの被測定液Ｓ２に関して、１回目の操作であることを明らかにする（ステップＳ２１）。つづいて、着色剤入り試薬Ｔ０ｃが添加されている被測定液Ｓ２からの透過光Ｌに基づいて、溶解物濃度測定用の領域成分光、例えば、緑領域成分光の吸光度を算出し、この吸光度の値を基に、試料液Ｓ１中の特定の溶解物の濃度を測定する（ステップＳ２２）。溶解物濃度測定用の領域成分光（緑領域成分光）は、着色剤の影響を受けないので、その吸光度の値と、溶解物濃度測定用の領域成分光（緑領域成分光）について予め作成された、溶解物濃度と吸光度の関係を示す検量線とから、試料液Ｓ１中の特定の溶解物濃度は容易に算出される。

[0063] つぎに、着色剤入り試薬Ｔ０ｃが添加されている被測定液Ｓ２からの透過光Ｌに基づいて、溶解物濃度測定用の領域成分光（緑領域成分光）以外の他の領域成分光、すなわち、赤領域成分光又は青領域成分光のうちで、着色剤

により発色した被測定液Ｓ２に吸収される方、例えば、赤領域成分光の吸光度の値を算出する。そして、その吸光度の値を基に、この他の領域成分光（赤領域成分光）の、着色剤にのみ起因する吸光度の値Ａ３を算出する（ステップ２３）。この他の領域成分光（赤領域成分光）が、着色剤にのみ起因する吸光度の値を示す場合は、その値がそのままＡ３となる。なお、他の領域成分光（赤領域成分光）の、着色剤のみに起因する吸光度の値Ａ３は、試料液Ｓ１に対する試薬Ｔ０の添加量に相当する値となる。

[0064] 他の領域成分光（赤領域成分光）が、着色剤と特定の溶解物とに起因した値を示す場合は、以下のように考えればよい。他の領域成分光（赤領域成分光）の、このときの吸光度の値をＡ１とする。また、特定の溶解物の濃度は測定されているので、この特定の溶解物の濃度の値から、他の領域成分光（赤領域成分光）の、特定の溶解物のみに起因する吸光度の値Ａ２を、事前に作成された、赤領域成分光の検量線を用いて算出する。そして、吸光度の値Ａ１，Ａ２を用いて、Ａ３＝Ａ１－Ａ２の式から、他の領域成分光（赤領域成分光）の、着色剤のみに起因する吸光度の値Ａ３を算出する。

[0065] つぎに、ステップＳ２３で求めた吸光度の値Ａ３と、試料液Ｓ１に必要量の試薬Ｔ０を添加した場合の、他の領域成分光（赤領域成分光）の着色剤のみに起因する吸光度（基準の吸光度）の値Ａ０とを比較する（ステップＳ２４）。このステップＳ２４において、Ａ３≧Ａ０であれば、ＹＥＳとなって、試薬Ｔ０が必要量だけ添加されていると判定され、Ａ３＜Ａ０であれば、ＮＯとなって、試薬Ｔ０の添加量が不足していると判定される。

[0066] ステップＳ２４において、試薬Ｔ０が必要量だけ添加されていると判定されると、この試料液Ｓ１に関する濃度の測定は終了し、新たな試料液Ｓ１についての濃度の測定が開始される（ステップＳ２５）。すなわち、制御装置９に、測定セル２中の調整液Ｓ０、すなわち、廃液Ｓ３を排出させる測定終了の指令が出されて、測定セル２には、新たな試料液Ｓ１が溜められ、その後、通常の測定操作がなされる。

[0067] また、ステップＳ２４において、試薬Ｔ０の添加量が不足していると判定

されると、出力装置８のディスプレイに「試薬の添加量不足」といった警報が出される。また、Ｎ＝Ｎ＋１＝２の計算がなされ、同一の被測定液Ｓ２に対して再度の測定がなされうることが示唆される（ステップＳ２６）。つづいて、Ｎ＜４であるか否かの判定がなされ（ステップＳ２７）、Ｎが３以下であれば、すなわち、３回目の測定までであれば、ＹＥＳとなって、制御装置９に、測定セル２中の被測定液Ｓ２に、着色剤入り試薬Ｔ０ｃを再添加せよとの指令が出される（ステップＳ２８）。つづいて、測定セル２中の被測定液Ｓ２に着色剤入り試薬Ｔ０ｃが再添加された後、発光体３１からの透過光Ｌを受光体３２が受光して、吸光度算出の準備が整うと、ステップＳ２２に戻され、再び、ステップＳ２２以降の操作がなされる。また、ステップＳ２４において、３回目の測定でも、ＮＯとなって、試薬Ｔ０の添加量が不足していると判定されると、Ｎ＝４となるので、ステップＳ２７において、ＮＯとなって、「試薬の再添加不可能」という警報が出力装置８に出されて、測定が中止される（ステップＳ２９）。

[0068] なお、１回目の測定で、試薬Ｔ０の添加量が不足しているとの判定された場合、再測定は行わず、そのまま、測定を中止してもよい。また、１回目の測定終了から３回目の測定終了までの標準的経過時間を計測し、１回目の測定で、試薬Ｔ０の添加量が不足していると判定された場合に、その後、上記標準的経過時間が経過すれば、測定を中止するようにしてもよい。

[0069] さらに、溶解物濃度測定用の領域成分光が、例えば、赤領域成分光であり、かつ、着色剤が赤領域成分光中のほぼ全色光と同一色に被測定液Ｓ２を発色させるとともに、３つの領域成分光の何れもが、特定の溶解物に起因して、被測定液Ｓ２に吸収される場合には、以下のように考えてもよい。すなわち、赤領域成分光の吸光度の値から求められた特定の溶解物の濃度の値から、特定の溶解物のみに起因する他の領域成分光（緑領域成分光と青領域成分光）の吸光度の値（Ｂ２、Ｃ２）を検量線から求めて、その和（Ｂ２＋Ｃ２）を算出する。つづいて、他の領域成分光（緑領域成分光と青領域成分光）の吸光度の値の和（Ｂ１＋Ｃ１）を算出するとともに、これらの領域成分光

の、着色剤のみに起因する吸光度の値の和（Ｂ３＋Ｃ３）を、（Ｂ１＋Ｃ１）－（Ｂ２＋Ｃ２）の式から算出する。この吸光度の値の和（Ｂ３＋Ｃ３）は、被測定液Ｓ２中の試薬Ｔ０の量に応じた値となるため、この値が、試料液Ｓ１に必要量の試薬Ｔ０を添加した場合の、着色剤のみに起因する吸光度（基準の吸光度）の値（Ｂ０、Ｃ０）の和（Ｂ０＋Ｃ０）より小さければ、試料液Ｓ１への試薬Ｔ０の添加量が不足していると判定する。

[0070] 以上のように、この溶解物濃度の測定方法では、溶解物濃度測定用の領域成分光を、吸収することなく透過させる色に、被測定液Ｓ２を発色させる着色剤を、試薬Ｔ０に加えて着色剤入り試薬Ｔ０ｃを作り、この着色剤入り試薬Ｔ０ｃが添加された被測定液Ｓ２の透過光に基づいて、溶解物濃度測定用の領域成分光の吸光度と、他の領域成分光の、着色剤のみに起因する吸光度とを算出している。したがって、この溶解物濃度の測定方法では、溶解物の濃度の測定に当たって、試料液Ｓ１に試薬Ｔ０が必要量だけ添加されているか否かの判定を容易に行うことができる。すなわち、この溶解物濃度の測定方法では、試薬Ｔ０の添加量を気にすることなく、常に適正な溶解物濃度の測定をすることができる。

[0071] ここで、演算処理装置７の演算部７１は、図４の（ｂ）のフローチャートで説明した動作を進行させる機能を有している。すなわち、演算部７１は、溶解物濃度測定用の領域成分光以外の領域成分光の吸光度を用いて、着色剤のみに起因する吸光度の値を算出する機能を有している。また、演算部７１は、着色剤のみに起因する吸光度に関して、算出された吸光度の値と基準の吸光度の値とを比較して、算出された吸光度の値が小さい場合、又はこれが０（ゼロ）の場合には、試薬Ｔ０が適正に添加されていないと判定する機能を有している。さらに、演算部７１は、試薬Ｔ０が適正に添加されていないと判定した場合、出力装置８に、その旨の警報を出させて、制御装置９に測定を中止させるといった機能を有している。また、演算処理装置７の記憶部７２は、溶解物濃度測定用の領域成分光以外の領域成分光の、着色剤のみに起因する基準の吸光度の値を記憶している。さらに、この記憶部７２は、溶

解物濃度測定用の領域成分光以外の領域成分光について、吸光度と溶解物濃度との関係を示す検量線を記憶している。

[0072] [実施形態１の実施例]

つぎに、溶解物がウエルクリンである場合の、溶解物濃度の求め方と、試薬Ｔ０が必要量だけ添加されているか否かの判定方法について、図６～図８を参照しつつ具体的に説明する。

[0073] ここで、溶解物濃度測定用の領域成分光には、青領域成分光が用いられ、試薬Ｔ０には、塩化第一鉄溶液（２５０ｍｇ／Ｌ）が用いられる。また、着色剤には、被測定液Ｓ２を、青領域成分光中のほぼ全色光と同一色（青、青紫、紫、及び赤紫の混合色）に発色させる色素溶液（５０ｍｇ／Ｌ）が用いられる。したがって、着色剤入り試薬Ｔ０ｃは、所定量の塩化第一鉄溶液に、一定量の色素溶液を加えることにより作られる。さらに、測定セル２の容量は２．５ｍＬであるから、これに着色剤入り試薬Ｔ０ｃを所定量だけ添加した場合、試料液Ｓ１がやや溢れる状態になって、測定セル２内で、被測定液Ｓ２が２．５ｍＬだけ作られる。

[0074] 図６の（ａ）は、測定セル２内の、ウエルクリン濃度が異なる６種類の各試料液Ｓ１に、着色剤入り試薬Ｔ０ｃを０．２ｍＬだけ添加して、その被測定液Ｓ２の吸光度を、３つの領域成分光について調べたものである。

[0075] 図６の（ａ）から、赤領域成分光と緑領域成分光との各吸光度の値Ａ，Ｂは、ウエルクリンと着色剤の影響を受けるため、その値が、図３の（ａ）で示される場合に比べて大きくなっているが、青領域成分光の吸光度の値Ｃは、着色剤の影響を受けないため、その値が、図３の（ａ）で示される場合とほぼ同一となっている。したがって、着色剤入り試薬Ｔ０ｃを用いた場合でも、ウエルクリンの濃度は、青領域成分光の吸光度により算出できることがわかる。

[0076] また、図６の（ａ）で示されるように、赤領域成分光と緑領域成分光の吸光度の和に関して、ウエルクリンと着色剤とに起因するものの値Ｄは、赤領域成分光の吸光度の値Ａと緑領域成分光の吸光度の値Ｂとを加えることによ

り求められ、ウエルクリンのみに起因するものの値Ｅは、図３の（ａ）で示される、赤領域成分光と緑領域成分光との吸光度の値を加えることにより求められる。したがって、赤領域成分光と青領域成分光との、着色剤のみに起因する吸光度の値の和Ｆは、Ｆ＝Ｄ－Ｅの式を用いて計算できる。この着色剤のみに起因する吸光度の値の和Ｆは、試薬Ｔ０の添加量に相当するものであり、この吸光度の値の和Ｆによって、試薬Ｔ０が試料液Ｓ１に必要量だけ添加されているか否かの判定を行うことができる。

[0077] 図６の（ｂ）は、測定セル２内の、ウエルクリン濃度が異なる各試料液Ｓ１に、着色剤入り試薬Ｔ０ｃを０．１ｍＬだけ添加した場合を示し、図６の（ｃ）は、同様の各試料液Ｓ１に、着色剤入り試薬Ｔ０ｃを０．０５ｍＬだけ添加した場合を示す。着色剤入り試薬Ｔ０ｃの量が０．１ｍＬの場合では、赤領域成分光と緑領域成分光との、着色剤のみに起因する吸光度の値の和Ｆが、着色剤入り試薬Ｔ０ｃの量が０．２ｍＬの場合の値の１／２となり、着色剤入り試薬Ｔ０ｃの量が０．０５ｍＬの場合の値の２倍となる。このことから、この着色剤のみに起因する吸光度の値の和Ｆは、着色剤入り試薬Ｔ０ｃの添加量に比例した値となることがわかる。

[0078] また、着色剤入り試薬Ｔ０ｃの量が０．０５ｍＬの場合には、ウエルクリン濃度が、６０ｍｇ／Ｌより大きくなると、各領域成分光の吸光度の値が一定となって実際より小さな値となるので、試料液Ｓ１に添加する試薬Ｔ０の量が不足していることが分かる。したがって、試料液Ｓ１中のウエルクリンの濃度が、例えば１００ｍｇ／Ｌ程度まで見込める場合には、着色剤入り試薬Ｔ０ｃの添加量を、０．１ｍＬ以上として、赤領域成分光と青領域成分光との、着色剤のみに起因する吸光度の値の和Ｆに関する、基準の吸光度の値を、例えば、０．４２以上とする必要がある。

[0079] なお、図７は、測定セル２内の、ウエルクリン濃度が０ｍｇ／Ｌの試料液Ｓ１に、着色剤入り試薬Ｔ０ｃを０．０５ｍＬずつ加えて複数の被測定液Ｓ２を作った場合の、３つの領域成分光の、着色剤のみに起因する各吸光度の値と、赤領域成分光と緑領域成分光との、着色剤のみに起因する吸光度の値

の和とを示している。図８は、赤領域成分光と緑領域成分光との、着色剤のみに起因する吸光度の値の和と、着色剤入り試薬Ｔ０ｃの添加量との関係をグラフで示している。図８のグラフから、着色剤入り試薬Ｔ０ｃの添加量に対して、赤領域成分光と緑領域成分光との、着色剤のみに起因する吸光度の値の和が分かるので、この吸光度の値の和から、試薬Ｔ０を必要量だけ添加した場合の、基準の吸光度の値を容易に定めることができる。

[0080] [実施形態２]

つぎに、試料液Ｓ１に、第１の試薬Ｔ１と第２の試薬Ｔ２とが添加されて、被測定液Ｓ２が作られる場合について説明する。なお、試薬が２種類の場合の濃度測定装置１Ａは、図９で示されている。

[0081] この場合、着色剤入り試薬を作る試薬調製工程において、第１の着色剤入り試薬Ｔ１ｃと、第２の着色剤入り試薬Ｔ２ｃとを作ればよい。第１の着色剤入り試薬Ｔ１ｃは、第１の着色剤を一定量だけ、所定量の第１試薬Ｔ１に加えて作り、第２の着色剤入り試薬Ｔ２ｃは、第２の着色剤を一定量だけ、所定量の第２試薬Ｔ２に加えて作る。第１の着色剤には、３つの領域成分光のうち、溶解物濃度測定用の領域成分光、例えば、赤領域成分光と、残りの領域成分光、すなわち、緑領域成分光又は青領域成分光の一方、例えば、緑領域成分光とを吸収することなく透過させる色に、被測定液Ｓ２を発色させるものを使用する。また、第２の着色剤には、溶解物濃度測定用の領域成分光（赤領域成分光）と、残りの領域成分光の他方（青領域成分光）とを吸収することなく透過させる色に被測定液Ｓ２を発色させるものを使用する。

[0082] ここで、図５の色相環を用いて、２つの領域成分光を吸収することなく透過させる色に、被測定液Ｓ２を発色させる着色剤について具体的に説明する。例えば、２つの領域成分光が緑領域成分光と青領域成分光の場合、着色剤は、赤領域成分光の補色光と同一色（青緑、緑青、青、又は青紫の何れか、又はこれらの色の混合色）に発色するものであればよい。また、２つの領域成分光が赤領域成分光と青領域成分光の場合、着色剤は、緑領域成分光の補色光と同一色（紫、赤紫、赤、又は赤橙の何れか、又はこれらの色の混合色

）に発色するものであればよく、２つの領域成分光が赤領域成分光と緑領域成分光の場合、青領域成分光の補色光（黄橙、黄、黄緑、又は緑の何れか、又はこれらの色の混合色）と同一色に発色するものであればよい。

[0083] したがって、溶解物濃度測定用の領域成分光が赤領域成分光の場合には、例えば、被測定液Ｓ２を緑領域成分光の補色光と同一色に発色させる着色剤を、第１の試薬Ｔ１に加えて、第１の着色剤入り試薬Ｔ１ｃを作り、被測定液Ｓ２を青領域成分光の補色光と同一色に発色させる着色剤を、第２の試薬Ｔ２に加えて、第２の着色剤入り試薬Ｔ２ｃを作ればよい。

[0084] 溶解物濃度測定用の領域成分光（赤領域成分光）は、第１の着色剤と第２の着色剤とに影響されることはないので、この領域成分光の吸光度に基づいて、特定の溶解物の濃度を求めることができる。また、緑領域成分光は、第１の着色剤のみに影響され、第２の着色剤に影響されることはない。したがって、例えば、第１の着色剤と特定の溶解物とに起因した吸光度の値を示す緑領域成分光の吸光度の値Ｂ１と、溶解物の濃度の値から検量線を用いて算出される、溶解物にのみ起因する緑領域成分光の吸光度の値Ｂ２とから、第１の着色剤のみに起因する吸光度の値Ｂ３を算出して、この吸光度の値Ｂ３が、基準の吸光度の値Ｂ０より小さければ、第１の試薬Ｔ１の添加量は不足していることとなる。

[0085] さらに、青領域成分光は、第２の着色剤のみに影響され、第１の着色剤に影響されることはない。したがって、例えば、第２の着色剤と特定の溶解物とに起因した吸光度の値を示す青領域成分光の吸光度の値Ｃ１と、溶解物の濃度の値から検量線を用いて算出される、溶解物にのみ起因する青領域成分光の吸光度の値Ｃ２とから、第２の着色剤のみに起因する吸光度の値Ｃ３を算出して、この吸光度の値Ｃ３が、基準の吸光度の値Ｃ０より小さければ、第２の試薬Ｔ２の添加量は不足していることとなる。

[0086] なお、第１の試薬Ｔ１又は第２の試薬Ｔ２の一方のみの添加量が不足していると判定されて、再測定を行う場合には、測定セル２中の被測定液Ｓ２に、不足している着色剤入り試薬のみを再添加して、再測定を行えばよい。

[0087] また、演算処理装置７の演算部７１は、上記において説明したような機器の動作を進行させる機能を有している。さらに、演算処理装置７の記憶部７２は、第１の試薬Ｔ１と第２の試薬Ｔ２についての、着色剤のみに起因する、各領域成分光の基準の吸光度の値Ｂ０，Ｃ０を記憶している。

[0088] また、この実施形態では、図９で示されるように、第１の試薬Ｔ１は、第１試薬供給ライン５Ａから測定セル２に添加され、第２の試薬Ｔ２は、第２試薬供給ライン５Ｂから測定セル２に添加される。したがって、第１の着色剤入り試薬Ｔ１ｃも、第１試薬供給ライン５Ａから測定セル２に添加され、第２の着色剤入り試薬Ｔ２ｃも、第２試薬供給ライン５Ｂから測定セル２に添加される。この場合、各試薬供給ライン５Ａ，５Ｂには、それぞれ、試薬ポンプ５１Ａ，５１Ｂと、試薬ビン５２Ａ，５２Ｂと、配管５３Ａ，５３Ｂとが設けられており、試薬ポンプ５１Ａ，５１Ｂは、制御装置９により制御される。

[0089] [実施形態３]

つぎに、被測定液Ｓ２が、特定の溶解物の濃度に従って、第１色から第２色に変色していく場合について、図１０を参照しつつ説明する。なお、この場合に使用される濃度測定装置１は、図１で示されているものである。

[0090] 図１０は、溶解物の濃度が上昇するに従って、被測定液Ｓ２の発光色が、赤領域成分光の補色光の色から、緑領域成分光の補色光の色に変色する場合を示している。この場合、緑領域成分光の吸光度の値は、溶解物の濃度が上昇し始めると曲線状に急激に上昇し、溶解物の濃度が３０を超えると直線状に上昇する。また、赤領域成分光の吸光度の値は、溶解物の濃度が上昇し始めると直線状に下降し、溶解物の濃度が３０以下になると曲線状に徐々に下降する。したがって、この溶解物の濃度は、これが０～３０までは、赤領域成分光の吸光度の値を基に算出され、これが３０を超えると、緑領域成分光の吸光度の値を基に算出される。

[0091] この場合、試薬Ｔ０に加えられる着色剤には、被測定液Ｓ２を、青領域成分光の補色光と同一色に発色させて、赤領域成分光と緑領域成分光とを吸収

することなく透過させるものが使用される。したがって、青領域成分光が、例えば、着色剤と特定の溶解物とに起因した吸光度を示す場合には、この青領域成分光の、着色剤のみに起因する吸光度の値を算出して、この吸光度の値が、基準の吸光度の値より小さければ、試料液Ｓ１への試薬Ｔ０の添加量が不足していると判定する。

[0092] すなわち、被測定液Ｓ２が、特定の溶解物の濃度に従って、第１色から第２色に変色していくため、２つの溶解物濃度測定用の領域成分光の吸光度を用いて、溶解物の濃度を求める必要がある場合には、被測定液Ｓ２を、残りの領域成分光の補色光と同一色に発色させる着色剤を、試薬Ｔ０に加えて着色剤入り試薬Ｔ０ｃを作ればよい。そして、この残りの領域成分光の吸光度の値から、着色剤のみに起因する吸光度の値を算出して、この吸光度の値を基に、試薬Ｔ０が試料液Ｓ１に不足なく添加されているか否かを判定すればよい。

[0093] なお、演算処理装置７の演算部７１は、上記において説明したような機器の動作を進行させる機能を有している。

符号の説明

[0094]

１ 濃度測定装置
２ 測定セル
３ 受発光部
４ 試料供給ライン
５，５Ａ，５Ｂ 試薬供給ライン
６ 液排出ライン
７ 演算処理装置
８ 出力装置
９ 制御装置
３１ 発光体
３２ 受光体
Ｓ０ 調整液

Ｓ１　　試料液（試料）

Ｓ２　　被測定液

Ａ０　　他の領域成分光の基準の吸光度の値

Ａ３　　他の領域成分光の、着色剤のみに起因する吸光度の値

Ｔ０，Ｔ１，Ｔ２　　試薬

Ｔ０ｃ，Ｔ１ｃ，Ｔ２ｃ　　着色剤入り試薬

請求の範囲

[請求項1] 試料への試薬の添加により発色した被測定液に可視光域を含む光を透過させて、その透過光のうち、前記可視光域の光を略３分割して得られるレッド領域成分の光、グリーン領域成分の光、又はブルー領域成分の光の何れかから選定されるか、又は、これらを組み合わせた複数の前記領域成分の光から選定される溶解物濃度測定用の前記領域成分の光を、吸収することなく透過させる色に前記被測定液を発色させる着色剤を、前記試薬に加えて着色剤入り試薬を作る試薬調製工程と、

前記着色剤入り試薬が添加されている前記被測定液からの前記透過光に基づいて、前記溶解物濃度測定用の前記領域成分の光の吸光度を算出することにより、前記試料中の特定の溶解物の濃度を測定する濃度測定工程と、

前記着色剤入り試薬が添加されている前記被測定液からの前記透過光に基づいて、前記溶解物濃度測定用の前記領域成分の光以外の、他の前記領域成分の光の吸光度を算出することにより、この他の前記領域成分の光の、前記着色剤のみに起因する吸光度の値を定め、この吸光度の値と基準の吸光度の値とを比較することにより、前記試薬が必要量だけ添加されているか否かの判定を行う判定工程とを有することを特徴とする溶解物濃度の測定方法。

[請求項2] 前記試料に２種類の前記試薬が添加される場合には、前記試薬調製工程において、３つの前記領域成分の光のうち、前記溶解物濃度測定用の前記領域成分の光と残りの前記領域成分の光の一方とを吸収することなく透過させる色に、前記被測定液を発色させる第１の着色剤を、前記試薬の一方に加えて第１の着色剤入り試薬を作るとともに、前記溶解物濃度測定用の前記領域成分の光と前記残りの前記領域成分の光の他方とを吸収することなく透過させる色に、前記被測定液を発色させる第２の着色剤を、前記試薬の他方に加えて第２の着色剤入り試

薬を作ることを特徴とする請求項１記載の溶解物濃度の測定方法。

[請求項3] 前記被測定液が、前記特定の溶解物の濃度の変化に伴って変色するように発色し、２つの前記領域成分の光が前記溶解物濃度測定用の前記領域成分の光となる場合には、前記試薬調製工程において、前記２つの前記領域成分の光を吸収することなく透過させる色に、前記被測定液を発色させる着色剤を、前記試薬に加えて着色剤入り試薬を作ることを特徴とする請求項１記載の溶解物濃度の測定方法。

[請求項4] 前記試薬が必要量だけ添加されていないと判定された場合には、前記着色剤入り試薬の再添加を行いつつ、前記濃度測定工程と前記判定工程とを繰り返すことを特徴とす請求項１乃至３の何れかに記載の溶解物濃度の測定方法。

[請求項5] 前記試薬が必要量だけ添加されていないと判定された後、所定の時間経過しても、前記試薬が必要量だけ添加されていないと判定された場合には、前記判定工程において、警報を発して測定を中止することを特徴とする請求項４記載の溶解物濃度の測定方法。

[請求項6] 前記試薬が必要量だけ添加されていないと判定された場合には、前記判定工程において、警報を発して測定を中止することを特徴とする請求項１乃至３の何れかに記載の溶解物濃度の測定方法。