

(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3月1日(01.03.2012)

(10) 国際公開番号

WO 2012/026514 A1

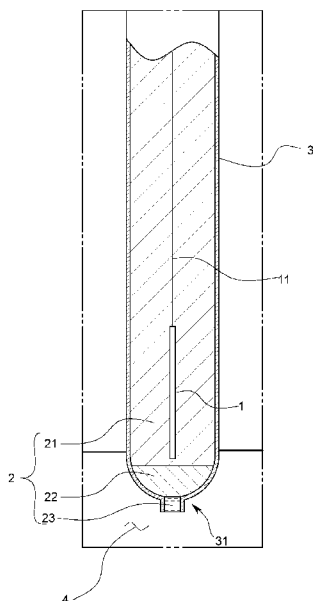
- (51) 国際特許分類:  
G01N 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/069142
- (22) 国際出願日: 2011年8月25日(25.08.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2010-191537 2010年8月27日(27.08.2010) JP  
特願 2010-191535 2010年8月27日(27.08.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社堀場製作所 (HORIBA, Ltd.) [JP/JP]; 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 芝田 学 (SHIBATA, Manabu) [JP/JP]; 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場製作所内 Kyoto (JP). 岩本 恵和 (IWAMOTO, Yasukazu) [JP/JP]; 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 西村 竜平 (NISHIMURA, Ryuhei); 〒6040857 京都府京都市中京区蒔絵屋町280番地 マニュアルプレイス京都3F Kyoto (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, QA, 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.
- (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: REFERENCE ELECTRODE

(54) 発明の名称: 参照電極

[図2]



(57) Abstract: A reference electrode which does not require the use of a gelled hydrophobic ionic liquid that has a hardness or viscosity at or above a prescribed level that is difficult to manufacture, and that is very thick etc., and which is capable of improving product life cycle. The reference electrode (100) is provided with an internal electrode (1), and a container (3) that contains a filler (2) that electrically connects the internal electrode (1) and a sample liquid (4). The filler (2) forms a layer between the internal electrode (1) and an opening (31) provided to the container (3) so that the sample liquid (4) and the filler (2) come into contact. The filler is composed of: a first layer (21) comprising an aqueous electrolyte solution, formed so as to come into contact with the internal electrode; a second layer (22) comprising a hydrophobic ionic liquid, formed so as to come into contact with the first layer; and a third layer (23) comprising a gelled hydrophobic ionic liquid, that comes into contact with the second layer (22) and is formed in the opening (21).

(57) 要約: 製造するのが困難な所定以上の硬度又は粘度を有するとともに厚み等が大きいゲル化した疎水性イオン液体を用いる必要がなく、製品寿命を向上させることができる参照電極であり、内部電極1と、前記内部電極1と試料液体4とを電氣的に接続する充填材2とを收容する收容体3を備えた参照電極100であって、前記内部電極1と、前記試料液体4と前記充填材2とが接触するための前記收容体3に設けられた開口部31との間において当該充填材2が層を形成しており、前記充填材2が、水溶性電解質溶液からなり、前記内部電極1に接触するように形成された第1層21と、疎水性イオン液体からなり、前記第1層と接触するように形成された第2層22と、ゲル化された疎水性イオン液体からなり、前記第2層22に接触するとともに前記開口部21に形

成された第3層23とから構成した。

WO 2012/026514 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称： 参照電極

### 技術分野

[0001] 本発明は、電極電位の算出や電気化学測定の基準となる参照電極に関するものである。

### 背景技術

[0002] pH測定等において一定の基準電位を提示するために用いられる内部電極は、例えば銀／塩化銀等からなる内部電極を高濃度のKCl溶液からなる内部液に浸し、この内部液がセラミックスやガラス等の多孔質部材からなる液絡部を介して試料液体に接触するように構成してあるものがある。

[0003] ところで、参照電極の内部液として高濃度のKCl溶液を使用すると、常に $K^+$ と $Cl^-$ が試料液体側に液絡部を介してKClが試料液体中に流出することにより、内部液のKCl濃度が低下してしまう。このKCl濃度の低下による基準電位の変動を防ぐためには、内部液を頻繁に補充、交換する必要がある。また、液体である内部液の揮発性を考慮して、内部液を収容する支持管内の容積を大きくする必要がある等の設計上の制約もある。

[0004] 例えば、液間電位差の変動や液絡部の目詰まり、又はKCl溶液の試料液体への流出による減少を防ぐために、KCl溶液を内部液として用いつつ、液絡部をゲル化した疎水性イオン液体により構成して塩橋とした参照電極について本出願人は出願している（特許文献1、2参照）。

[0005] しかしながら、これらの参照電極では、試料液体と接触するゲル化した疎水性イオン液体からは、わずかながらイオン液体を構成するイオンが試料液体へと流出する。そのため、ゲル中のイオン液体が所定量以下になることがあり、製品寿命を長くすることが難しくなる可能性がある。

[0006] このような問題に対して、疎水性イオン液体のゲルの厚みを大きくして多量のイオン液体を含ませることも考えられるが、例えば、疎水性イオン液体のゲル単独で形状を保ち続けることができる程度の硬さを保ちつつ、ゲルの

厚みや大きさを大きくすることは、製造技術的に非常に難しく大きなコストがかかってしまう。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-64971号公報

特許文献2：国際公開公報WO2008/032790号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は上述したような問題点を鑑みてなされたものであり、製造するのが困難な所定以上の硬度又は粘度を有するとともに厚み等が大きいゲル化した疎水性イオン液体を用いる必要がなく、製品寿命を向上させることができる参照電極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

[0009] すなわち、本発明の参照電極は、内部電極と、前記内部電極と試料液体とを電氣的に接続する充填材とを収容する収容体を備えた参照電極であって、前記内部電極と、前記試料液体と前記充填材とが接触するための前記収容体に設けられた開口部との間において当該充填材が層を形成しており、前記充填材が、水溶性電解質溶液からなり、前記内部電極に接触するように形成された第1層と、疎水性イオン液体からなり、前記第1層と接触するように形成された第2層と、ゲル化された疎水性イオン液体からなり、前記第2層に接触するとともに前記開口部に形成された第3層とから構成されることを特徴とする。なお、「疎水性イオン液体」とは、詳細は後述するが、有機又は無機陽イオンと有機又は無機陰イオンとの組み合わせからなり、融点が100℃以下で、水への溶解度が数mM (mmol/dm<sup>3</sup>)程度以下の疎水性の塩を主として意味する。ここで、イオン液体は、イオン性液体又は常溶解塩等とも呼ばれる。さらに、「参照電極」とは、参照極、照合電極、基準電極、比較電極と同義である。また、本明細書中では、「溶液」及び「液体」は

特に限定されていない限り、通常の液体だけでなく、ゲル化されて流動する状態及び形状を保つことができる状態をも含む概念である。

[0010] このようなものであれば、試料液体と接触する第3層から疎水性イオン液体を構成するイオンが試料液体に流出したとしても、第2層を構成する疎水性イオン液体からイオンが補充され、第2層がバッファの働きをするので、第3層を構成する疎水性イオン液体のゲルがやせ細ってしまうのを防ぐことができる。従って、第3層を構成する疎水性イオン液体のゲルを厚く形成する必要がなく、所定の硬さを保ちつつ、容易に製造ができる程度の厚さで形成しておくことができる。

[0011] また、第3層は収容体の開口部に形成されているので、ゲル化した疎水性イオン液体は、開口部を塞ぐことができ、シール機能を保つことができる必要最小限度の量だけ用いればよく、厚みを大きくする必要がない。

[0012] さらに、第2層を構成する疎水性イオン液体は、収容体において第3層により蓋がされた状態となっているので、第2層単体で形状をしっかりと保つ必要が無く、液体や硬度の小さいゲル状の疎水性イオン液体を用いることができる。つまり、製造の容易な液体又は硬度の小さいゲル状の疎水性イオン液体で第2層を構成することができ、第3層にイオンを補充するのに必要な量を十分に充填しやすい。

[0013] また、第1層は水溶性電解質溶液により構成されており、第2層は疎水性イオン液体で構成されているため、第1層と第2層はお互いに溶けあうこともなく、たとえ混じりあったとしても自然に分離させることができる。

[0014] 例えば、参照電極を横向きに倒した場合等において、第1層を構成する水溶性電解質溶液と第2層を構成する疎水性イオン液体とが混じり合うのを防ぐには、前記第1層を構成する水溶性電解質溶液が、ゲル化されたものであればよい。

[0015] 前記第1層と前記第2層とが混じり合わないようにして、参照電極を常にすぐに使える状態を保てるようにするための具体的な実施の態様としては、前記第1層を構成する水溶性電解質溶液の粘度が、エマルジョンとならない

程度の100 mPa・s以上であればよい。

- [0016] 参照電極に用いる硬くゲル化された疎水性イオン液体の量をできる限り少なくし、製造を容易にするには、前記第2層を構成する疎水性イオン液体が、ゲル化されていない液体であればよい。
- [0017] 第1層と第2層とが混じり合うのをより防ぎやすくするには、前記第2層を構成する疎水性イオン液体が、ゲル化されたものであればよい。さらに、製造上の容易性を考えた場合、第2層の疎水性イオン液体の硬度又は粘度は、第3層の疎水性イオン液体の硬度又は粘度よりも小さいものにしておけばよい。
- [0018] 第1層と第2層の混合を好適に防ぐための具体的な態様としては、前記第2層を構成する疎水性イオン液体の粘度が、100 mPa・s以上1000 mPa・s以下であればよい。
- [0019] 第1層と第2層とが混じり合ったとしても、自然に第1層と第2層とをこの順で分離させるには、前記第1層を構成する水溶性電解質溶液の比重が、前記第2層を構成する疎水性イオン液体の比重よりも軽いものであればよい。
- [0020] 第3層を構成するゲル化された疎水性イオン液体の量をできる限り少なくし、第3層を開口部に固定しやすくするには、前記開口部が、前記収容体の内部側よりも外部側の方が小さく形成されていればよい。
- [0021] 第1層及び第2層の重量等により、第3層が開口部から外れてしまうのを防ぐには、前記第3層を構成する疎水性イオン液体の粘度が、1000 mPa・s以上であればよい。
- [0022] また、本発明の別の態様の参照電極は、内部電極と、前記内部電極と試料液体とを電氣的に接続する充填材とを収容する収容体を備えた参照電極であって、前記内部電極から、前記試料液体と前記充填材とが接触するための前記収容体に設けられた開口部との間において当該充填材が層を形成しており、前記充填材が、水溶性電解質溶液からなり、内部電極に接触するように形成された第1層と、疎水性イオン液体からなり、前記第1層と接触するよう

に形成された第2層と、多孔質材からなり、前記第2層に接触するとともに前記開口部に形成された第3層とから構成されることを特徴とする。なお、「疎水性イオン液体」とは、詳細は後述するが、有機又は無機陽イオンと有機又は無機陰イオンとの組み合わせからなり、融点が100℃以下で、水への溶解度が数mM ( $\text{mmol} / \text{dm}^3$ ) 程度以下の疎水性の塩を主として意味する。ここで、イオン液体は、イオン性液体又は常溶解塩等とも呼ばれる。さらに、「参照電極」とは、参照極、照合電極、基準電極、比較電極と同義である。また、本明細書中では、「溶液」及び「液体」は特に限定されていない限り、通常の液体だけでなく、ゲル化されて流動する状態及び形状を保つことができる状態をも含む概念である。

[0023] このようなものであれば、第3層を構成する多孔質材が試料液体に接触しており、第2層の疎水性イオン液体が直接試料液体に接触しないので、疎水性イオン液体を構成するイオンが試料液体に流出するのを抑えることができる。また、第3層により第2層は蓋をされた状態であるので、形状を保つために第2層の疎水性イオン液体をゲル化する必要がない。従って、ゲル化された疎水性イオンを用いないこともできるので、ゲルがやせ細ることによるシール機能の低下し、製品寿命が短くなってしまうという問題自体を無くすることができる。

[0024] また、第1層は水溶性電解質溶液により構成されており、第2層は疎水性イオン液体で構成されているため、第1層と第2層はお互いに溶けあうこともなく、たとえ混じりあったとしても自然に分離させることができる。

[0025] 例えば、参照電極を横向きに倒した場合等において、第1層を構成する水溶性電解質溶液と第2層を構成する疎水性イオン液体とが混じり合うのを防ぐには、前記第1層を構成する水溶性電解質溶液が、ゲル化されたものであればよい。

[0026] 前記第1層と前記第2層とが混じり合わないようにして、参照電極を常にすぐに使える状態を保てるようにするための具体的な実施の態様としては、前記第1層を構成する水溶性電解質溶液の粘度がエマルションになるのを抑

える程度、例えば  $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは  $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上であればよい。

[0027] 製造を容易にするには、前記第2層を構成する疎水性イオン液体が、ゲル化されていない液体であればよい。

[0028] 第1層と第2層とが混じり合うのをより防ぎやすくするには、前記第2層を構成する疎水性イオン液体が、ゲル化されている液体であればよい。さらに、製造上の容易性を考えた場合、第2層の疎水性イオン液体の硬度又は粘度は、第3層の疎水性イオン液体の硬度又は粘度よりも小さいものにしておけばよい。

[0029] 第1層と第2層の混合を好適に防ぎつつ、疎水性イオン液体をゲル化したとしても製造を容易なものにすることができる具体的な態様としては、前記第2層を構成する疎水性イオン液体の粘度が、 $300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下であればよい。

[0030] 第1層と第2層とが混じり合ったとしても、自然に第1層と第2層がこの順で分離するようにするには、前記第1層を構成する水溶性電解質溶液の比重が、前記第2層を構成する疎水性イオン液体の比重よりも軽いものであればよい。

[0031] 第2層を構成する疎水性イオン液体自体が第3層を構成する多孔質材を通過して直接試料液体中に流出してしまうのを防ぐには、前記第3層を構成する多孔質材が親水性のものであればよい。このようなものであれば、第2層を構成するのは疎水性イオン液体であるから親水性の多孔質材の表面でははじかれることになり、第3層を通過するのを防ぐことができる。

[0032] 第2層を構成する疎水性イオン液体自体の流出を防ぐための別の態様としては、前記第3層を構成する多孔質材の孔の径が、前記第2層を構成する疎水性イオン液体が侵入できない程度の大きさであればよい。

[0033] 疎水性イオン液体流出を防ぐのに好適な実施の態様としては、前記第3層を構成する多孔質材の孔の径が  $100 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$  の範囲であればよい。

[0034] 前記多孔質材の具体的な実施の態様としては、前記第3層を構成する多孔質材がポリカーボネートであるものが挙げられる。

### 発明の効果

[0035] このように本発明の参照電極によれば、試料液体と接触する第3層から疎水性イオン液体を構成するイオンが流出したとしても、第2層がバッファの働きをしてイオンが適宜補充されるので、第3層のゲルがやせ細ってしまうことを防ぐことができる。従って、第3層は薄くても問題はなく、硬く厚みのある疎水性イオン液体のゲルにする必要がないので、非常に製造しやすいものにすることができる。さらに、疎水性イオン液体によるシール機能は保たれ続けるので、製品寿命を従来よりも長くすることができ、基準電位の変動を防げる状態を長期間保つことができる。

[0036] さらに、本発明の別の態様の参照電極によれば、第3層を構成する多孔質材により、第2層を構成する疎水性イオン液体と試料液体とが直接接触しないように構成してあるので、疎水性イオン液体を構成するイオンが試料液体中へと流出するのを防ぐことができる。また、第3層により第2層は収容体にて蓋がされた状態であるので、形状を保つために硬度の高いゲル状のものにする必要がない。従って、第2層の疎水性イオン液体は液体又は硬度の低いゲル状といった製造のしやすいものを用いることができる。つまり、ゲル化された疎水性イオン液体を用いないことができ、疎水性イオン液体のゲルがやせ細り、製品寿命が短くなってしまいう問題自体を無くすることができる。

### 図面の簡単な説明

[0037] [図1]図1は本発明の第1実施形態に係る参照電極を示す模式図である。

[図2]図2は同実施形態における支持管先端部における内部構造を示す模式的断面図である。

[図3]図3は第1実施形態の別の実施形態における支持管先端部における内部構造を示す模式的断面図である。

[図4]図4は第1実施形態のさらに別の実施形態における支持管先端部におけ

る内部構造を示す模式的断面図である。

[図5]図5は本発明の第2実施形態に係る参照電極を示す模式図である。

[図6]図6は本発明の第3実施形態にかかる参照電極を示す模式図である。

[図7]図7は第3実施形態における支持管先端部における内部構造を示す模式的断面図である。

[図8]図8は第3実施形態の変形実施形態における支持管先端部における内部構造を示す模式的断面図である。

[図9]図9は第3実施形態の変形実施形態における支持管先端部における内部構造を示す模式的断面図である。

### 符号の説明

- [0038] 100・・・参照電極  
1・・・内部電極  
2・・・充填材  
21・・・第1層  
22・・・第2層  
23・・・第3層  
3・・・支持管（収容体）  
4・・・試料液体

### 発明を実施するための形態

[0039] 以下、本発明の第1実施形態について図面を参照して説明する。

[0040] 第1実施形態に係る参照電極100は、図1の外観図及び図2の試料液体4につけた状態での拡大図に示すように、概略円筒形状であるガラス製の支持管3（本発明の収容体に相当）を備えたものである。この支持管3が内部には、内部電極1が収容してあり、前記内部電極1と試料液体4とを電氣的に接続する充填材2が充填してある。前記内部電極1には、リード線11が接続してあり、リード線11はこの支持管3の基端部から外部に延出し、図示しない計測機器に接続されるように構成してある。

[0041] 前記支持管3は、前記試料液体4と前記充填材2とが接触できるようにそ

の先端を開口させて開口部 31 が形成してあるとともに、その先端中央部が突出させて、外径を基端側に比べて小さくしてある。

[0042] 前記内部電極 1 は、例えば  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  電極であり、内部の銀を塩化銀で被覆して構成してある。その他の態様としては、 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  電極、 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  電極であっても構わない。

[0043] 前記充填材 2 は、図 2 に示すように図前記内部電極 1 から前記支持管 3 の先端にある開口部 31 との間において複数の層をなすように充填してある。より具体的には、前記充填材 2 は、水溶性電解質溶液からなり、前記内部電極 1 に接触するように形成された第 1 層 21 と、疎水性イオン液体からなり、前記第 1 層 21 と接触するように形成された第 2 層 22 と、ゲル化された疎水性イオン液体からなり、前記第 2 層 22 に接触するとともに前記開口部 31 に形成された第 3 層 23 とから構成してある。

[0044] 前記第 1 層 21 を構成する水溶性電解質溶液は、例えば  $\text{KCl}$  溶液である。なお、水溶性電解質溶液としては、内部電極 1 が  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  からなるものである場合は  $\text{Cl}^-$  を含むものが使用でき、後述する第 2 層 22 の疎水イオン液体に入り込むものでなければよい。また、後述する第 2 層の疎水性イオン液体が塩橋として機能することで、液間電位の発生を抑えることができるので、例えば、 $\text{NaCl}$  溶液等を用いてもよい。また、 $\text{Cl}^-$  と後述する疎水性イオン液体の陽イオンと同じカチオンからなる電解質溶液等を用いてもよい。これは疎水性イオン液体を構成するイオンと同じものは、電解質溶液から侵入しても特に問題がないためである。

[0045] この  $\text{KCl}$  溶液はゲル化してあり、常に前記内部電極 1 を被覆するとともに、その周辺の支持管 3 の内部を密閉するのに十分な粘度にして少なくとも前記内部電極 1 の周囲に設けてある。ここで、水溶性電解質溶液をゲル化する方法としては、特に限定されず、例えば、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリブチルアクリレート、及び、その他の合成ゴム等のポリマーを用いる方法が挙げられる。また、水溶性電解質溶液とポリマーの混合比を調整す

ることにより、ゲルの粘度を調整してある。より具体的には、前記第1層21を構成する水溶性電解質溶液の粘度は前記100 mPa・s以上にしてある。

[0046] 前記第2層22を構成する疎水性イオン液体は、陽イオンが、4級アンモニウムカチオン、4級フォスフォニウムカチオン又は4級アルゾニウムカチオンの少なくとも1つ以上であり、陰イオンが、 $[R_1SO_2NSO_2R_2]^-$  ( $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ炭素数1~5のパーフルオロアルキル基)、フッ素及び4価のホウ素を含むボレートイオン、ビス(2-エチルヘキシル)スルホサクシネイト、 $AlCl_4^-$ 、 $Al_3Cl_7^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CH_3COO^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $F(HF)_n^-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、又は $CF_3CF_2CF_2COO^-$ の少なくとも1つ以上であるものが挙げられ、これらの疎水性イオン性液体から用途に合わせて適宜選択して用いている。

[0047] この第2層22を構成する疎水性イオン液体は、ゲル化されていない液体であり、第2層22の厚みが大きかったとしても容易に製造できるようにしてある。また、前記第1層21を構成する電解質溶液の比重が、前記第2層22を構成する疎水性イオン液体の比重よりも軽くなるようにしてある。

[0048] 前記第3層23は、前記開口部31を塞ぐように設けられた疎水性イオン液体のゲル化膜であり、前記第2層22の疎水性イオン液体と同じ組成をもつものである。第3層23は、第2層22とともに塩橋として機能するとともに、第3層23により試料液体4が支持管3の内部に直接接触しないようにシール機能を発揮するようにしてある。この疎水性イオン液体をゲル化する方法は、前述した水溶性電解質溶液をゲル化する方法と同様であり、その粘度は、第1層21と第2層22の重量が加わったとしても前記第3層23が外れないようにしてある。より具体的には、第3層23を構成する疎水性イオン液体の粘度は1000 mPa・s以上となるようにしてある。

[0049] このように構成された参照電極100によれば、第3層23を構成する疎

水性イオン液体のゲルが、試料液体 4 と接触することにより自身を構成するイオンが流出したとしても、第 2 層 2 2 を構成する疎水性イオン液体がバッファとして働き、イオンが補充されることになる。従って、構成イオンの流出によるゲルの縮小を防ぐことができるので、製造の難しい厚みの大きい硬いゲル状の疎水性イオン液体を作らなくても製品寿命を長くすることができる。つまり、第 3 層 2 3 を構成する疎水性イオン液体のゲルを厚く形成する必要がなく、所定の硬さを保ちつつ、容易に製造ができる程度の厚さで形成しておくことができる。

[0050] さらに、支持管 3 の先端の一部において小径に開口してある開口部 3 1 のみを塞ぐようにしてあるので、疎水性イオン液体のゲル状膜を容易に製造することができる薄さにできる。

[0051] また、前記第 3 層 2 3 をゲル状にして開口部 3 1 を塞ぐようにしてあり、蓋がされた状態となっているので、前記第 2 層 2 2 は自身で形状を保つ必要がなく、第 2 層 2 2 を構成する疎水性イオン液体は液体にすることができる。つまり、硬くする必要がないので、第 2 層 2 2 の厚みを大きくしたとしても容易に低コストで製造でき、第 3 層 2 3 に対してバッファとして長期間機能するのに十分な量にすることができる。

[0052] 加えて、第 1 層 2 1 は水溶性電解質溶液により構成されており、第 2 層 2 2 は疎水性イオン液体で構成されているため、第 1 層 2 1 と第 2 層 2 2 はお互いに溶けあうこともなく、たとえ混じりあったとしても自然に分離させることができ、しかも、第 1 層 2 1 の方が第 2 層 2 2 よりも比重が軽いので、参照電極 1 0 0 を立てておくだけで層の順番を元に戻すことができる。

[0053] また、前記第 1 層 2 1 を構成する水溶性電解質溶液はゲル化されており、支持管 3 内に隙間がないようにしてあるので、参照電極 1 0 0 を横向けにした場合でも第 1 層 2 1 と第 2 層 2 2 が混じりあうことを防ぐことができる。

[0054] 第 1 実施形態のその他の実施形態について説明する。

[0055] 前記第 1 実施形態では第 2 層を構成する疎水性イオン液体は、ゲル化されていない液体の状態であったが、ゲル化しても構わない。この場合、第 3 層

を構成する疎水性イオン液体のゲルの硬さよりも、ゆるいゲル状にしておき、製造を容易にしておくことが好ましい。第2層を構成する疎水性イオン液体の具体的な粘度としては100 mPa・s以上1000 mPa・s以下の範囲にあればよい。このような範囲で第2層をゲル化しておくことにより、製造が容易であるとともに第1層と第2層とが混じり合うのを防ぐこともできる。

[0056] また、前記第1実施形態では、第1層を構成する水溶性電解質溶液がゲル化されていたが、液体であっても構わない。ここで水溶性電解質溶液やイオン液体がゲル化されていない液体の状態であるとは、例えば、各液体とゲル化のためのポリマーを混合していない状態のものや、ポリマーがごく少量だけ混合されていたとしても実質的に粘度等に変化が生じていない状態のものが挙げられる。またゆるいゲル状とは、例えば水溶性電解質溶液やイオン液体が単体で形状を保つことができず、ゲル化されていない液体の状態よりは、粘度が高い状態が挙げられる。

[0057] 第3層は前記第1実施形態では、支持管の先端における突出部分だけを塞ぐように設けていたが、製造が容易な範囲でさらに内部側まで層の厚みがあってもよい。図3に示すように、第3層23を薄平板状の中央部をわずかに突出させた形状にしたゲルにしておけば、第3層23が支持管に対して引っ掛かる場所ができるので、第3層23を開口部31に対してより脱落しにくくできる。また、開口部21に多孔質材を設けておき、その孔にゲル化した疎水性イオン液体を含ませておくことで、第3層23が保持されやすいようにしてもかまわない。

[0058] 加えて、前記第1実施形態の開口部31は、まっすぐに穴が形成してあったが、例えば、図4に示すように、前記開口部31がテーパ状になっており、支持管3の内側の開口径が先端側の開口径よりも大きく設定してあるものであっても構わない。このようなものであっても、第3層を構成するゲル化した疎水性イオン液体が脱落するのを防ぎやすくすることができる。

[0059] 加えて、第1層、第2層の厚みも適宜変更可能であり、例えば、第1層と

第2層に内部電極が接触するようにしてもかまわない。この場合は、温度補償等の補正手段を用いて基準電圧が変動しないようにすればよい。また本発明の参照電極と種々の測定用電極とを組み合わせることにより、イオン濃度測定やpH測定等に用いても構わない。

[0060] 以下、本発明の第2実施形態について図面を参照して説明する。

[0061] 本第2実施形態に係る参照電極100は、図5に示すように、円筒状の支持管3（本発明の収容部に相当）と、その支持管3の先端部に設けられる開口部31とを備え、その内部に前記内部電極1と試料液体4とを電氣的に接続する充填材2が充填してある。前記充填材2は層をなしてあり、特に開口部31に設けてある第3層23を構成する多孔質材の膜は、支持管3に膜固定部32により固定されている。

[0062] 支持管3は、内部電極1及び充填材2を収容するものであり、その材質としては、PP、PE、アクリル、PTFE（四フッ化エチレン樹脂）、PVDF（フッ化ビニリデン樹脂）、PEEK（ポリエーテル・エーテル・ケトン樹脂）等の樹脂、ガラス、金属、セラミック等が考えられる。本実施形態においては、PVDFを用いて成形したものである。支持管3の基端部には、充填材2が支持管3の外に漏れ出ないように、基端部に液密に接触するシールパッキン33と、そのシールパッキン33に覆い被さるキャップ34とが設けられている。

[0063] また、支持管3の先端部は、外径が小さくなっており、その先端部の外周面には、雄ねじ部32aが設けられており、前記雄ねじ部32aと概略円筒状の内側周面に雌ねじ部が形成された膜固定部32とが螺合するようにしてある。また、先端部の先端面には、リング35を収容するための収容溝が、支持管3の中心軸と同心円上に設けられている。そして、その先端面に覆い被さるように、第3層23である多孔質材による膜が設けられる。

[0064] 前記内部電極1は、例えばAg/AgCl電極であり、内部の銀を塩化銀で被覆して構成してある。その他の態様としては、Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>電極、Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電極であっても構わない。

- [0065] 前記充填材 2 は、図 5 に示すように図前記内部電極 1 から前記支持管 3 の先端にある開口部 3 1 との間において複数の層をなすように充填してある。より具体的には、前記充填材 2 は、水溶性電解質溶液からなり、前記内部電極 1 に接触するように形成された第 1 層 2 1 と、疎水性イオン液体からなり、前記第 1 層 2 1 と接触するように形成された第 2 層 2 2 と、ゲル化された疎水性イオン液体からなり、前記第 2 層 2 2 に接触するとともに前記開口部 3 1 に形成された第 3 層 2 3 とから構成してある。
- [0066] 前記第 1 層 2 1 を構成する水溶性電解質溶液は、例えば KCl 溶液である。なお、水溶性電解質溶液としては、内部電極 1 が Ag/AgCl からなるものである場合は Cl<sup>-</sup> を含むものが使用でき、後述する第 2 層 2 2 の疎水イオン液体に入り込むものでなければよい。また、後述する第 2 層の疎水性イオン液体が塩橋として機能することから液間電位の発生を抑えることができるので、例えば、NaCl 溶液等を用いることもできる。また、Cl<sup>-</sup> と後述する疎水性イオン液体の陽イオンと同じカチオンからなる電解質溶液等を用いてもよい。これは疎水性イオン液体を構成するイオンと同じものは、電解質溶液から侵入しても特に問題がないためである。
- [0067] この KCl 溶液はゲル化してあり、常に前記内部電極 1 を被覆するとともに、その周辺の支持管 3 の内部を密閉するのに十分な粘度にして少なくとも前記内部電極 1 の周囲に設けてある。ここで、水溶性電解質溶液をゲル化する方法としては、特に限定されず、例えば、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリブチルアクリレート、及び、その他の合成ゴム等のポリマーを用いる方法が挙げられる。また、水溶性電解質溶液とポリマーの混合比を調整することにより、ゲルの粘度を調整してある。より具体的には、前記第 1 層 2 1 を構成する水溶性電解質溶液の粘度はエマルションになるのを抑える程度、例えば 20 mPa・s、より好ましくは 100 mPa・s 以上にしてある。
- [0068] 前記第 2 層 2 2 を構成する疎水性イオン液体は、陽イオンが、4 級アンモ

ニウムカチオン、4級フォスフォニウムカチオン又は4級アルゾニウムカチオンの少なくとも1つ以上であり、陰イオンが、 $[R_1SO_2NSO_2R_2]^-$  ( $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ炭素数1~5のパーフルオロアルキル基)、フッ素及び4価のホウ素を含むボレートイオン、ビス(2-エチルヘキシル)スルホサクシネイト、 $AlCl_4^-$ 、 $Al_3Cl_7^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CH_3COO^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $F(HF)_n^-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、又は $CF_3CF_2CF_2COO^-$ の少なくとも1つ以上であるものが挙げられ、これらの疎水性イオン性液体から用途に合わせて適宜選択して用いており、第1層21を構成する水溶性電解質溶液と試料液体との間で塩橋としての機能を発揮するようにしてある。

[0069] この第2層22を構成する疎水性イオン液体は、ゲル化されていない液体であり、第2層22の厚みが大きかったとしても容易に製造できるようにしてある。また、前記第1層21を構成する電解質溶液の比重が、前記第2層22を構成する疎水性イオン液体の比重よりも軽くしてある。

[0070] 前記第3層23は、前記開口部31を塞ぐように設けてあり、ポリカーネートによって多孔質膜にしてある。この多孔質膜は親水性のものであり、試料液体4中の水分は含有するが、疎水性イオン液体は表面においてはじかれるようにしてある。また、多孔質膜の孔の径は100nm~100 $\mu$ m程度にしてあり、第2層22を構成する疎水性イオン液体が表面張力等により多孔質膜の内部に侵入できないようにもしてある。疎水性イオン液体の粘度は、孔の径が大きい場合ほど高く設定して、表面張力等が働きやすいようにしておけばよい。

[0071] このように構成された参照電極100によれば、第3層23を構成する多孔質膜が試料液体4に接触しており、第2層22の疎水性イオン液体は直接試料液体には接触しないので、疎水性イオン液体を構成するイオンが試料液体4中へと流出するのを防ぐことができる。また、第3層23により第2層22は、支持管3内において蓋がされた状態となっているので、疎水性イオ

ン液体は形状を保つためにゲル化する必要がない。従って、参照電極100にゲル化された疎水性イオン液体を用いていなくすることができ、ゲルがやせ細ることによりシール機能が低下し、製品寿命が短くなってしまふといった問題自体を無くすることができる。

[0072] 加えて、第1層21は水溶性電解質溶液により構成されており、第2層22は疎水性イオン液体で構成されているため、第1層21と第2層22は互いに溶けあふこともなく、たとえ混じりあつたとしても自然に分離させることができ、しかも、第1層21の方が第2層22よりも比重が軽いので、参照電極100を立てておくだけで層の順番を元に戻すことができる。

[0073] また、前記第1層21を構成する水溶性電解質溶液はゲル化されており、支持管3内に隙間がないようにしてあるので、参照電極100を横向けにした場合でも第1層21と第2層22が混じりあふことを防ぐことができる。

[0074] 前記第2実施形態のその他の実施形態について説明する。前記第2実施形態では、第3層の多孔質膜は、支持管本体と膜固定部33により挟持することで固定していたがその他の方法によって開口部31に設けておいても構わない。例えば、膜固定部33の先端を覆うように多孔質膜を熱融着させておいてもよい。また、支持管3の本体の先端に多孔質膜を熱融着させておいてもよい。

[0075] 前記第2実施形態では第2層を構成する疎水性イオン液体は、ゲル化されていない液体の状態であったが、ゲル化しても構わない。この場合、ゆるいゲル状にしておき、製造を容易にしておくことが好ましい。第2層を構成する疎水性イオン液体の具体的な粘度としては300 mPa・s以上1000 mPa・s以下の範囲にあればよい。このような範囲で第2層をゲル化しておくことにより、製造が容易であるとともに第1層と第2層とが混じりあふのを防ぐこともできる。なお、疎水性イオン液体も上述した水溶性電解質溶液のゲル化と同じ方法でゲル化してもよい。

[0076] また、前記第2実施形態では、第1層を構成する水溶性電解質溶液がゲル化されていたが、液体であっても構わない。

- [0077] 前記実施形態とは異なるマルチピンホール型の参照電極 100 であっても構わない。より具体的には、第 3 実施形態の参照電極 100 は、図 6 の外観図及び図 7 の試料液体 4 につけた状態での拡大図に示すように、概略円筒形状であるガラス製の支持管 3（本発明の収容体に相当）を備えたものである。この支持管 3 が内部には、内部電極 1 が収容してあり、前記内部電極 1 と試料液体 4 とを電氣的に接続する充填材 2 が充填してある。前記内部電極 1 には、リード線 11 が接続してあり、リード線 11 はこの支持管 3 の基端部から外部に延出し、図示しない計測機器に接続されるように構成してある。
- [0078] 前記支持管 3 は、前記試料液体 4 と前記充填材 2 とが接触できるようにその先端を開口させて開口部 31 が形成してあるとともに、その先端中央部が突出させて、外径を基端側に比べて小さくしてある。
- [0079] 第 3 層は前記第 3 実施形態では、支持管の先端における突出部分だけを塞ぐように設けていたが、内部側まで層の厚みがあってもよい。図 8 に示すように、第 3 層 23 を薄平板状の中央部をわずかに突出させた形状にした多孔質材にしておけば、第 3 層 23 を支持管 3 に対して第 3 層が引っ掛かりやすい部分ができ、固定させやすい。
- [0080] また、前記第 3 実施形態の開口部 31 は、まっすぐに穴が形成してあったが、例えば、図 9 に示すように、前記開口部 31 がテーパ状になっており、支持管 3 の内側の開口径が先端側の開口径よりも大きく設定してあるものであっても構わない。このようなものであれば、第 3 層を構成する多孔質材が開口部 31 から脱落するのを防ぎやすくすることができる。
- [0081] 加えて、第 1 層、第 2 層の厚みも適宜変更可能であり、例えば、第 1 層と第 2 層に内部電極が接触するようにしてもかまわない。この場合は、温度補償等の補正手段を用いて基準電圧が変動しないようにすればよい。また本発明の参照電極と種々の測定用電極とを組み合わせることにより、イオン濃度測定や pH 測定等に用いても構わない。
- [0082] 前記各実施形態では第 3 層を構成する多孔質材は膜状に形成してあったが、膜以外の形状であっても構わない。加えて、ポリカーボネート以外の材料

を用いてもよく、ガラスあるいはガラスファイバ、セラミック、熱可塑性樹脂を素材とする多孔質のシート状フィルム等であってもよい。熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート以外ではポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ナイロン、PET等が挙げられる。また、前記第2層を構成する疎水性イオン液体の粘度に応じて、例えば第3層を構成する多孔質材の孔を調整しても構わない。具体的には、第3層を構成する部材に対してマルチピンホールを形成して多孔質としておき、その孔径や、数を調整することによって、内部電極と試料液体とを電氣的に適切に接続しつつ、第2層の疎水性イオン液体自体が孔を通過して試料液体に流れ出て行かないようにしても構わない。

[0083] その他、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、様々な変形や実施形態の組み合わせを行っても構わない。

#### **産業上の利用可能性**

[0084] このように本発明の参照電極によれば、硬く厚みのある疎水性イオン液体のゲルにする必要がなく、非常に製造しやすいものにすることができ、製品寿命を従来よりも長くすることができ、基準電位の変動を防げる状態を長期間保つことができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 内部電極と、前記内部電極と試料液体とを電気的に接続する充填材とを収容する収容体を備えた参照電極であって、  
前記内部電極と、前記試料液体と前記充填材とが接触するための前記収容体に設けられた開口部との間において当該充填材が層を形成しており、  
前記充填材が、水溶性電解質溶液からなり、前記内部電極に接触するように形成された第1層と、疎水性イオン液体からなり、前記第1層と接触するように形成された第2層と、ゲル化された疎水性イオン液体からなり、前記第2層に接触するとともに前記開口部に形成された第3層とから構成されることを特徴とする参照電極。
- [請求項2] 前記第1層を構成する水溶性電解質溶液が、ゲル化されたものである請求項1記載の参照電極。
- [請求項3] 前記第2層を構成する疎水性イオン液体が、ゲル化されていない液体である請求項1記載の参照電極。
- [請求項4] 前記第1層を構成する水溶性電解質溶液の比重が、前記第2層を構成する疎水性イオン液体の比重よりも軽い請求項1記載の参照電極。
- [請求項5] 前記第3層を構成する疎水性イオン液体の粘度が、 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上である請求項1記載の参照電極。
- [請求項6] 内部電極と、前記内部電極と試料液体とを電気的に接続する充填材とを収容する収容体を備えた参照電極であって、  
前記内部電極と、前記試料液体と前記充填材とが接触するための前記収容体に設けられた開口部との間において当該充填材が層を形成しており、  
前記充填材が、水溶性電解質溶液からなり、内部電極に接触するように形成された第1層と、疎水性イオン液体からなり、前記第1層と接触するように形成された第2層と、多孔質材からなり、前記第2層に接触するとともに前記開口部に形成された第3層とから構成される

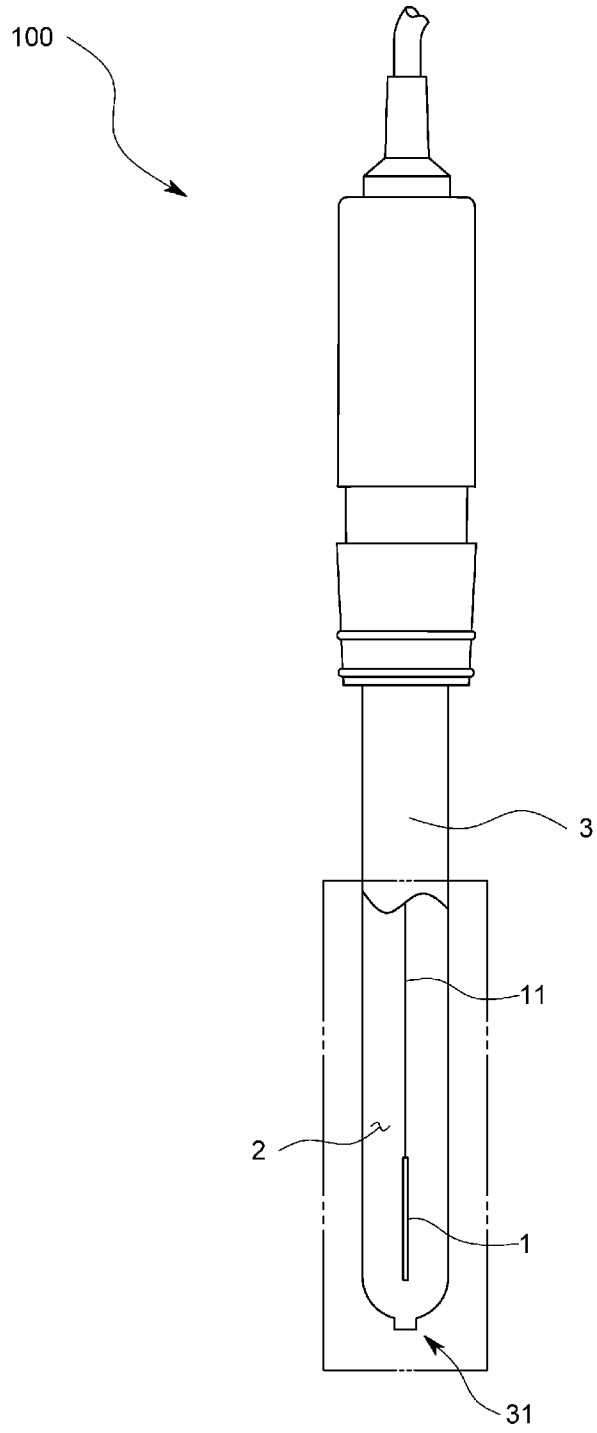
ことを特徴とする参照電極。

[請求項7] 前記第1層を構成する水溶性電解質溶液が、ゲル化されたものである請求項6記載の参照電極。

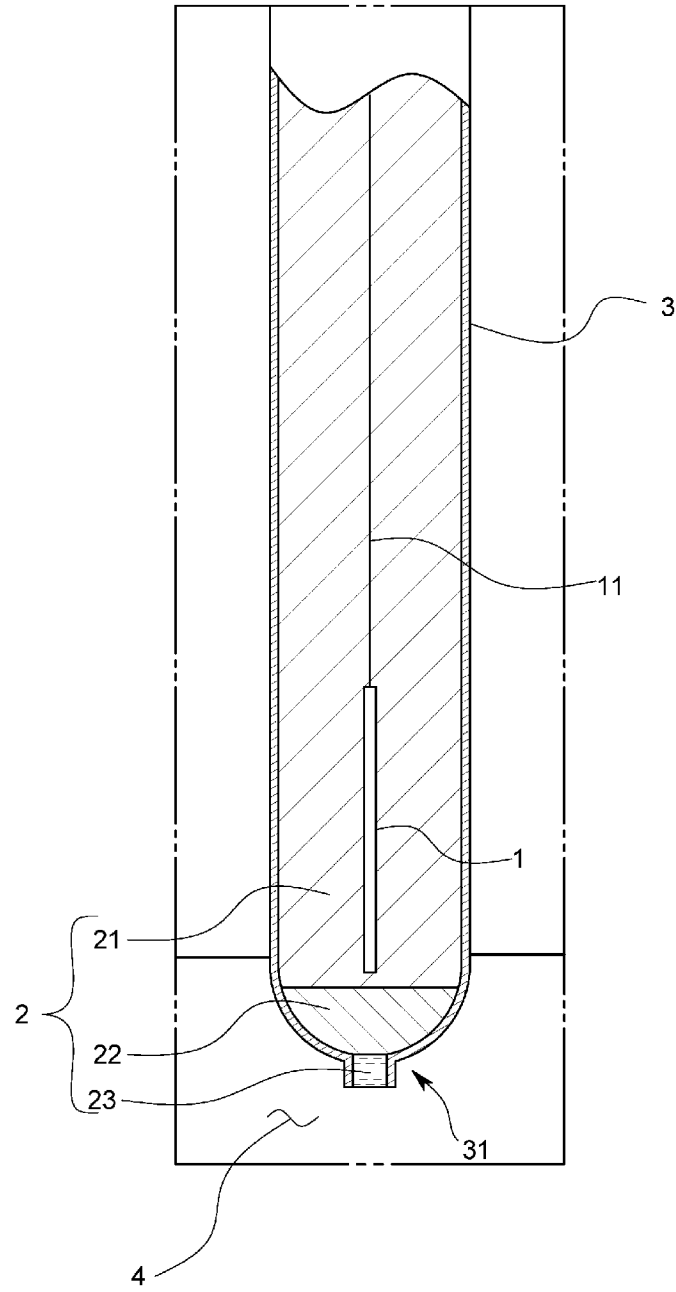
[請求項8] 前記第2層を構成する疎水性イオン液体が、ゲル化されたものである請求項6記載の参照電極。

[請求項9] 前記第1層を構成する水溶性電解質溶液の比重が、前記第2層を構成する疎水性イオン液体の比重よりも軽い請求項6記載の参照電極。

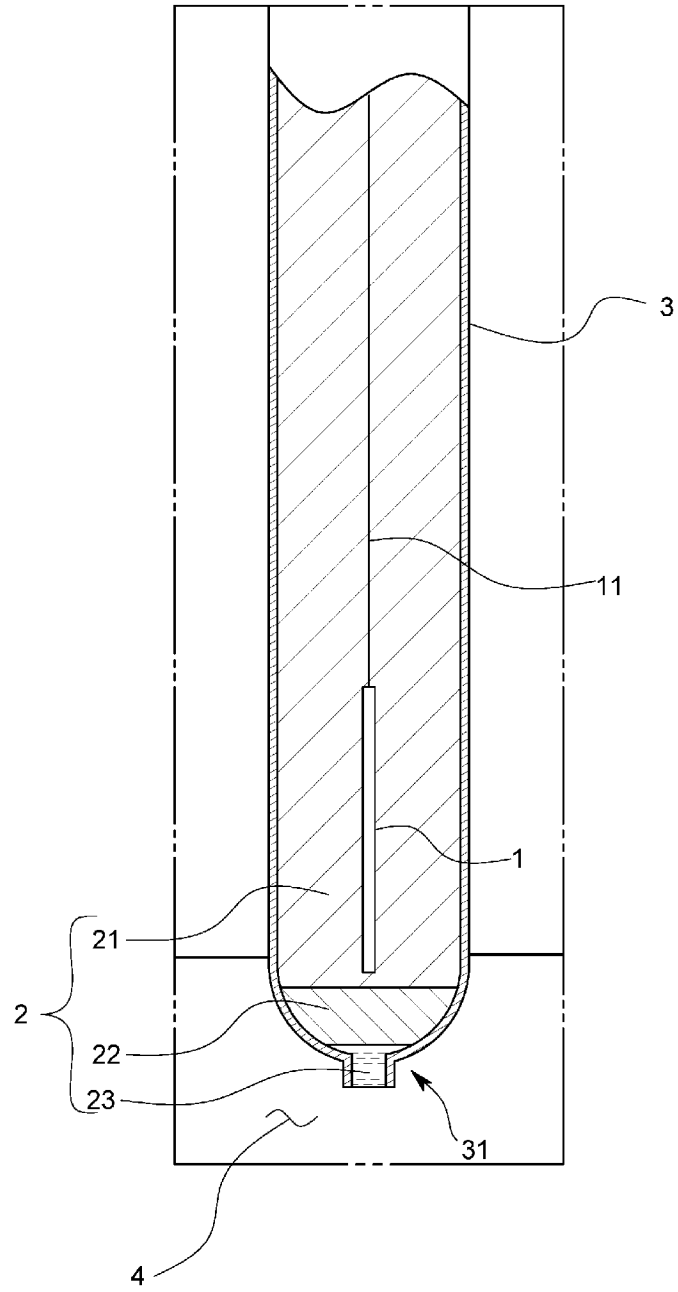
[図1]



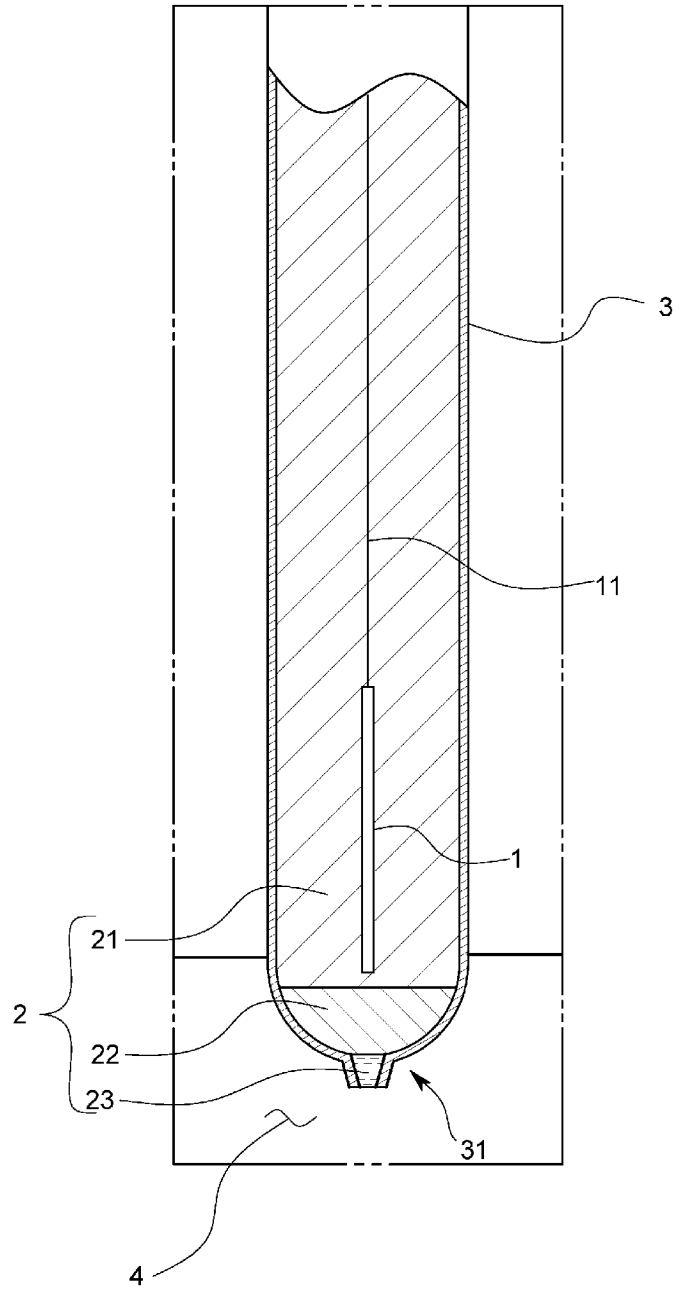
[図2]



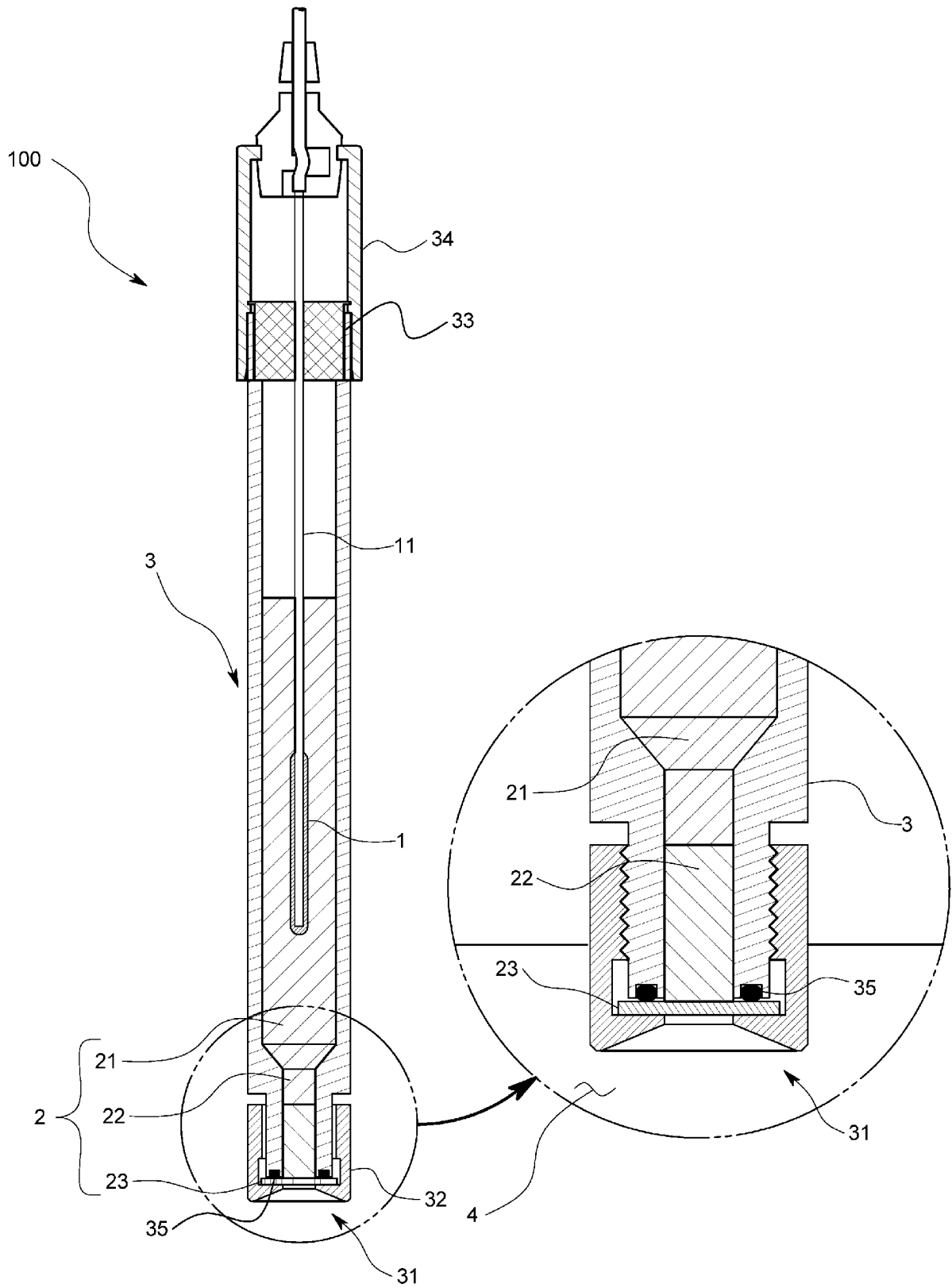
[図3]



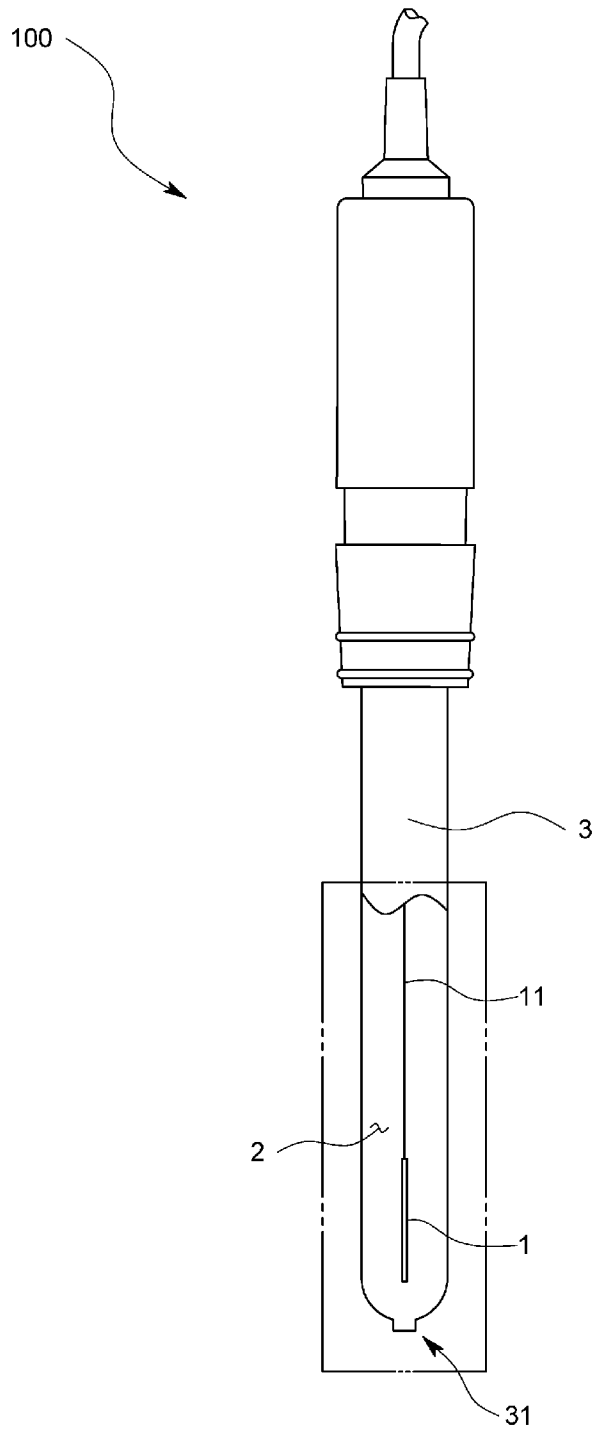
[図4]



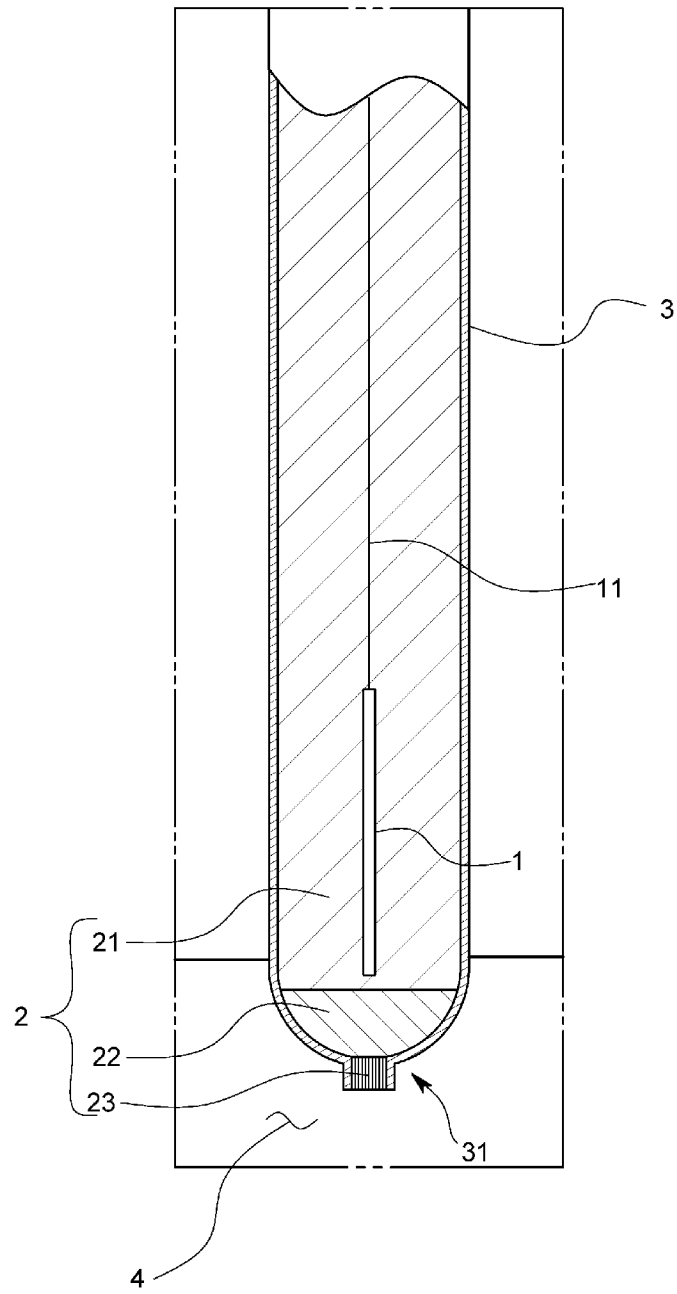
[図5]



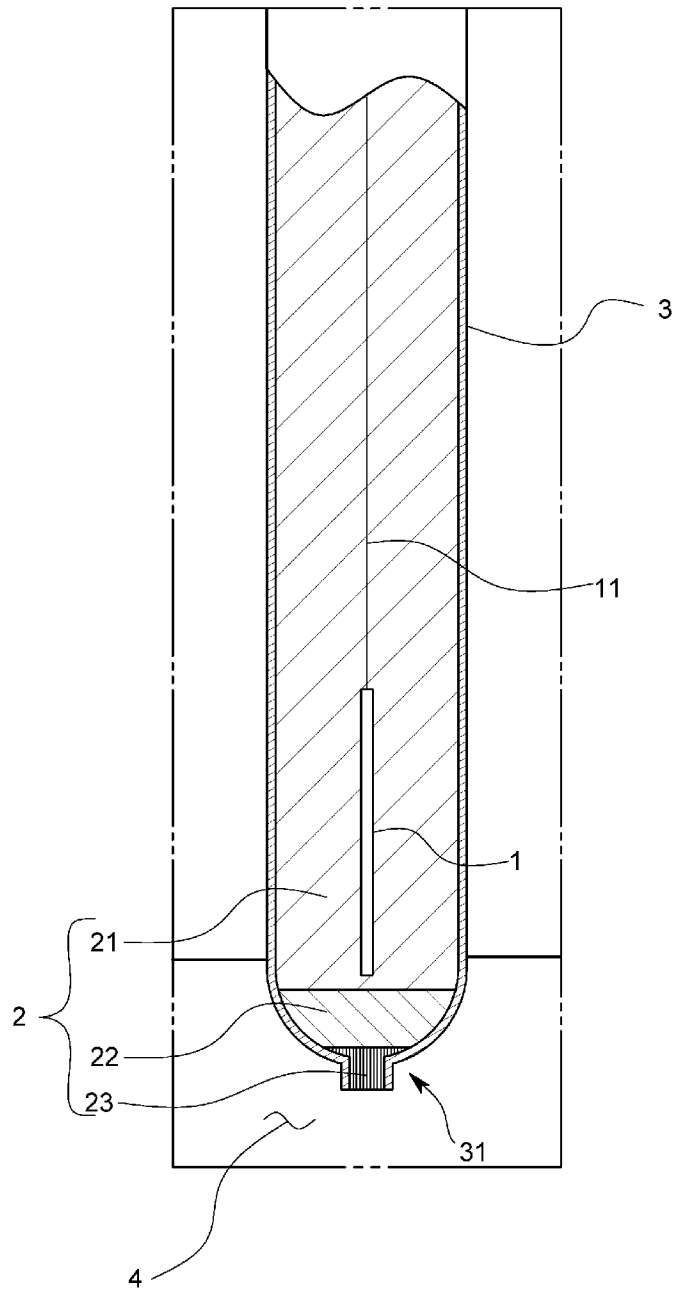
[図6]



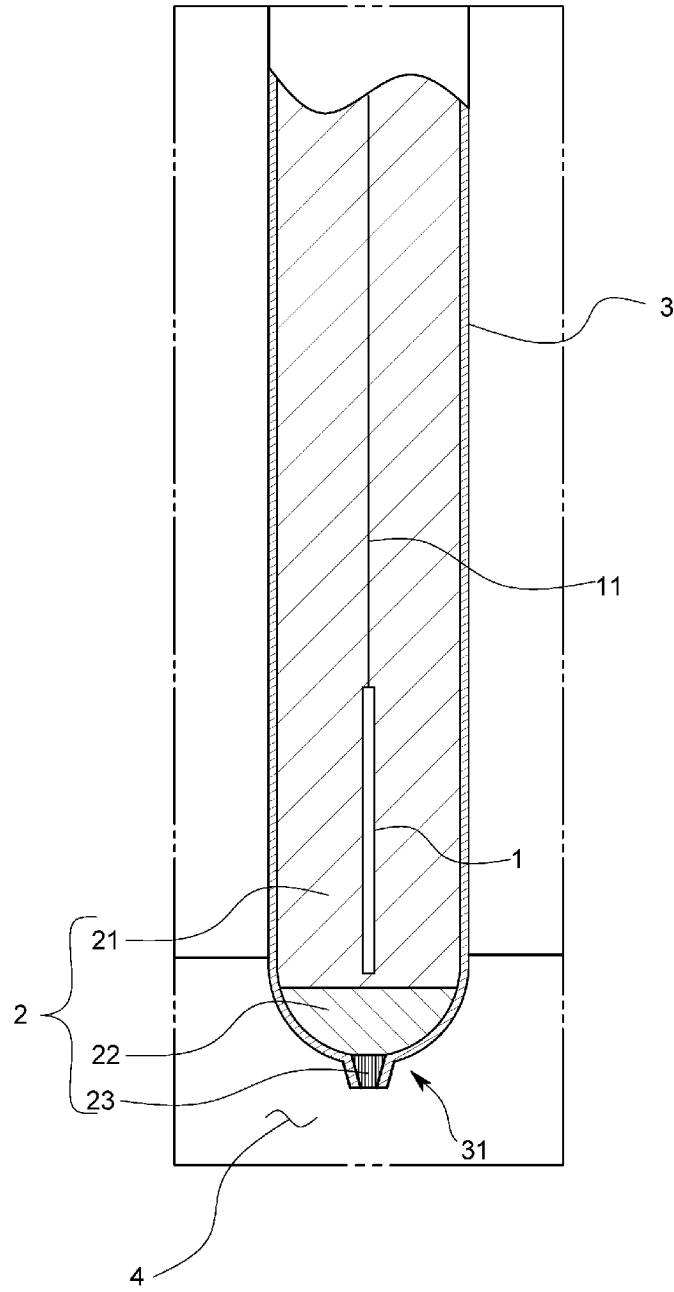
[図7]



[図8]



[図9]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N27/30 (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) G01N27/30		
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 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
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 2009-156836 A (Horiba, Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2007-064971 A (Kyoto University), 15 March 2007 (15.03.2007), entire text; all drawings & US 2008/0000771 A1	1-9
A	WO 2008/032790 A1 (Kyoto University), 20 March 2008 (20.03.2008), entire text; all drawings & US 2009/0283404 A1 & EP 2075574 A1 & CN 101523201 A	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 September, 2011 (20.09.11)		Date of mailing of the international search report 04 October, 2011 (04.10.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069142

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Takashi KAKIUCHI, "Shin Byori no Enkyo o Tsukuru", Chemistry & chemical industry, 01 November 2008 (01.11.2008), vol.61, no.11, pages 1053 to 1055	1-9
A	Takashi Kakiuchi et al., New Class of Ag/AgCl Electrodes Based on Hydrophobic Ionic Liquid Saturated with AgCl, Analytical Chemistry, 2007.09.15, Vol. 79, No. 18, p. 7187-7191	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N27/30(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 (IPC)) Int.Cl. G01N27/30		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011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*	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 2009-156836 A (株式会社堀場製作所) 2009.07.16, 全文全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2007-064971 A (国立大学法人京都大学) 2007.03.15, 全文全図 & US 2008/0000771 A1	1-9
A	WO 2008/032790 A1 (国立大学法人京都大学) 2008.03.20, 全文全図 & US 2009/0283404 A1 & EP 2075574 A1 & CN 101523201 A	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 「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 20.09.2011	国際調査報告の発送日 04.10.2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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 電話番号 03-3581-1101 内線 3252	2 J 4074

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	垣内隆, 新原理の塩橋を作る, 化学と工業, 2008. 11. 01, 第61巻 第11号, p. 1053-1055	1 - 9
A	Takashi Kakiuchi (外2名), New Class of Ag/AgCl Electrodes Based on Hydrophobic Ionic Liquid Saturated with AgCl, Analytical Chemistry, 2007. 09. 15, Vol. 79, No. 18, p. 7187-7191	1 - 9