

(43) 国際公開日
2008年9月12日 (12.09.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/108124 A1

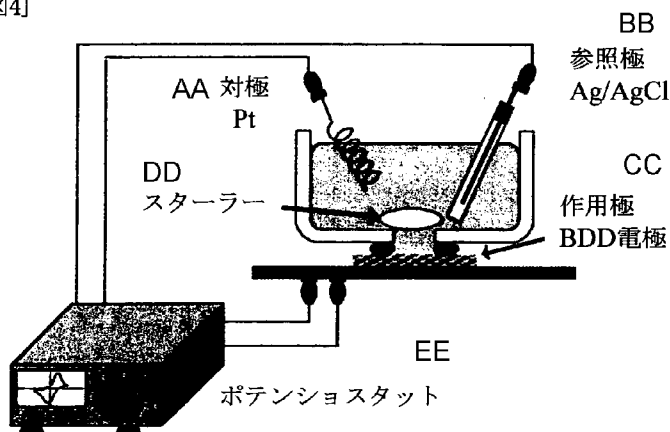
- (51) 国際特許分類:
G01N 27/48 (2006.01) G01N 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/051413
- (22) 国際出願日: 2008年1月30日 (30.01.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-054284 2007年3月5日 (05.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人慶應義塾 (KEIO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1088345 東京都港区三田二丁目15番45号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 栄長 泰明
- (74) 代理人: 酒井 正己, 外 (SAKAI, Masami et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (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, 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,

[続葉有]

(54) Title: ELECTROCHEMICAL ANALYSIS METHOD USING BORON-DOPED ELECTROCONDUCTIVE DIAMOND ELECTRODE

(54) 発明の名称: ホウ素ドーブ導電性ダイヤモンド電極を用いた電気化学的分析方法

[図4]



AA COUNTER ELECTRODE
BB REFERENCE ELECTRODE
CC WORKING ELECTRODE
BDD ELECTRODE
DD STIRRER
EE POTENTIOSTAT

(57) Abstract: This invention provides an electrochemical analysis method for accurately detecting a harmful substance such as arsenic contained in a solution. In the electrochemical analysis method, a working electrode and a counter electrode are disposed in an object electrolytic solution. A negative potential is applied to the working electrode to electrodeposit the electrolyte onto the surface of the working electrode and thus to form an electrodeposit. Next, the potential of the working electrode is swept in a positive potential direction to allow the electrodeposit to elute into the solution and, at the same time, to detect a current change upon a potential change and thus to analyze an object substance dissolved as an electrolyte in the object electrolytic solution. A boron-doped electroconductive diamond electrode or an electrode with gold deposited on its surface is used as the working electrode.

(57) 要約: 本発明は溶液に含まれるヒ素等の有害物質を精度良く検出するための電気化学的分析方法を提供することを目的とする。被測定電解質溶液中に作用電極と対電極とを配置し、作用電極に負電位を与えて、前記電解質を前記作用電極の表面に電着させて電着物質を形成し、次いで、前記作用電極の電位を正電位方向にスイープし

て前記電着物質を前記溶液中に溶出させると共に、電位変化に対する電流変化

[続葉有]



NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, 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 (AT, BE, BG,

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

を検出して前記被測定電解質溶液中に電解質として溶解している被測定物質を分析する電気化学的分析方法において、作用電極としてホウ素をドーブした導電性ダイヤモンド電極又は該電極の表面に金を付着した電極を使用する電気化学的分析方法。

明 細 書

ホウ素ドーピング導電性ダイヤモンド電極を用いた電気化学的分析方法
技術分野

[0001] 本発明は、導電性ダイヤモンド電極を用い、電気化学的測定法により、溶液中の電気化学的活性物質の分析を高感度及び高精度で容易に行う分析方法に関する。

背景技術

[0002] 飲料水又は排水中に含まれる有害物質の量は法律によって厳しく規制されており、溶液中の有害な微量金属等の有害物質を精度良く測定する技術が望まれている。

有害物質の中でも特にヒ素(As)は飲料水や食物を介して人体に入りやすい元素であり、人体に蓄積されるとヒ素中毒症を引起し、死に到らしめる人体にとっては極めて有害な元素である。

[0003] 例えば鉱物中から地下水に溶け出したヒ素が飲料水として人体に取りこまれることがある。また、ヒ素鉱山ではヒ素含有鉱物を採掘して無水亜ヒ酸を製造しており、亜鉛精錬所においては、カドミウムを還元回収する際の脱カドミ浄液工程でアルシン(AsH_3)が発生するため、排水中にヒ素が含まれる可能性がある。また、ヒ化ガリウム(GaAs)やヒ化イリジウム(IrAs)を取り扱う半導体工場においてもヒ素化合物を含む廃棄物が発生し、また、光学ガラスや電気ガラス等の特殊ガラスを製造する過程で清澄剤として無水亜ヒ酸が使用される場合もある。更に、ヒ素化合物が木材の防腐剤やシロアリ駆除剤として使用された時期もある。

[0004] 従って、このようなヒ素ないしヒ素化合物が生活水に混入されていると、社会的な影響は極めて大きくなる。このため、飲料水に限らず、周辺的生活水中のヒ素ないしヒ素化合物濃度を簡便に、かつ精度良く検出する方法が求められている。

溶液中の金属(電気化学的活性物質)を電気化学的に分析する方法としては、モリブデンブルー法などの吸光度法及び公知である。

[0005] モリブデンブルー法は高価な機器を用いることなく簡単な操作でヒ素などを分析することができるが、微量成分の検出が困難である。

また、高速液体クロマトグラフィー(HPLC:High performance liquid chromatograph

y)と誘導結合プラズマ分析－質量分析(ICP/MS)計とを結合させた、HPLC－ICP/MS法は、微量物質を精度良く検出することが可能であるが、特殊な方法であるため施設も限られ、また操作も面倒であるという欠点がある。

[0006] これに対し、電気化学的測定は操作が簡便であり微量検出も可能であり、また、定量的な測定が可能であるという利点がある。

電気化学的測定法の一つとして一般に「ストリッピングボルタンメトリ」と呼ばれている方法が知られている。

この方法の概要を図1に例示した装置に基づいて説明する。測定容器1内に被測定対象となる物質(例えば金属イオン)を含んだ電解液1aが入っており、封止部材1bにより封止されている。作用電極2と対電極3とが一定の距離を隔てて、測定容器1内の電解液1a中に浸されている。飽和カロメル電極等の参照電極(基準電極)5がキャピラリー5aを介して作用電極2に電氣的に接続されるとともに、配線5bを介してポテンシオスタット4に接続されている。またポテンシオスタット4にはポテンシャルスイーパー4a、レコーダ4bが接続されている。

[0007] 溶液中の金属を分析するに際しては、ポテンシオスタット4により作用電極2の電位を自然電極電位から負電位方向にスイープ(掃引)することにより、電解液1a中の各金属イオンを作用電極2表面に対し順次電着させて電着物質を形成(還元濃縮)する。その後、前記ポテンシオスタット4により、前記作用電極2の電位を正電位方向にスイープして、前記電着物質を電解液1a中に酸化溶出(アノードストリッピング)する。前記電着物質中の各金属は所定の酸化電位で溶出することから、前記各金属を電解液1a中に溶出する際に、前記作用金属2の電位変化に対する電流変化(電位に対するピーク電流)を所望の走査速度で検出することにより、前記電解液1a中の金属成分を分析することができる。

[0008] 特許文献1はストリッピングボルタンメトリを用いた分析方法を開示しているが、この方法においては、作用電極として水銀電極、炭素電極、水銀修飾炭素電極、金－アマルガム電極などを使用することが開示されている。

しかしながらこれらの電極は電位窓が低い、バックグラウンド電流が大きい等の問題があり、微量の分析を精度良く行うことができないという課題があった。

特許文献1:特開平6-27081号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、溶液中に含まれるヒ素等の有害物質の濃度を精度良く検出するための電気化学的分析方法及び装置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

[0010] 本発明者等は鋭意検討を進めた結果、ストリッピングボルタンメトリの作用電極としてホウ素ドーブ導電性ダイヤモンド電極又は該ダイヤモンド電極の表面に貴金属を付着させた電極を用いることにより前記課題を解決することができることを見出して本発明を完成させた。

すなわち本発明は以下に記載するとおりの電気化学的分析方法及び装置である。

[0011] (1)被測定電解質溶液中に作用電極と対電極とを配置し、作用電極に負電位を与えて、前記電解質を前記作用電極の表面に電着させて電着物質を形成し、次いで、前記作用電極の電位を正電位方向にスイープして前記電着物質を前記溶液中に溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して前記被測定電解質溶液中に電解質として溶解している被測定物質を分析する電気化学的分析方法において、作用電極としてホウ素をドーブした導電性ダイヤモンド電極を使用することを特徴とする電気化学的分析方法。

(2)前記導電性ダイヤモンド電極のダイヤモンドが気相合成ダイヤモンドであることを特徴とする上記(1)に記載の電気化学的分析方法。

(3)前記導電性ダイヤモンド電極が、導電性ダイヤモンドの表面に、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種を付着させてなるものであることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の電気化学的分析方法。

(4)導電性ダイヤモンドの表面に付着させた金属が金であることを特徴とする上記(3)に記載の電気化学的分析方法。

(5)前記導電性ダイヤモンド電極が、導電性ダイヤモンドの表面に、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムからなる群から選ばれる少なくとも一

種の元素がイオン注入されてなるものであることを特徴とする(1)又は(2)に記載の電気化学的分析方法。

(6)前記作用電極に電解質を電着させる際に、被測定物質を含む特定の電解質のみが電着するような負電位を与えることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の溶液分析方法。

(7)被測定物質がヒ素であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の電気化学的分析方法。

(8)電着物質を形成する時間を3～6分、溶液のpHを4.5～5.5とすることを特徴とする上記(7)に記載の電気化学的分析方法。

(9)被測定電解質溶液が、元素(M)の低酸化数の元素(M1)を含む電解質と高酸化数の元素(M2)を含む電解質とを含有するものであり、低酸化数の元素(M1)を電着する負電位を作用電極に印加することによって元素(M1)を作用電極に電着させ、次いで、正電位方向にスイープすることによって電着していた元素(M1)を溶出させて低酸化数の元素(M1)を分析することを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の電気化学的分析方法。

(10)被測定電解質溶液が、元素(M)の低酸化数の元素(M1)を含む電解質と高酸化数の元素(M2)を含む電解質とを含有するものであり、まず、高酸化数の元素(M2)を電着する負電位を作用電極に印加して電着反応を起こさせ、次いで、作用電極の電位を一旦M1の電着電位に保持したのち正電位方向にスイープして電着していた元素(M)を低酸化数の元素(M1)として溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出することにより元素(M)を分析することを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の電気化学的分析方法。

(11)上記(9)に記載の方法によって得た低酸化数の元素(M1)について分析値と、上記(10)に記載の方法によって得た元素(M)についての分析値とから高酸化数の元素(M2)についての分析値を得ることを特徴とする電気化学的分析方法。

(12)前記元素(M)がヒ素(As)であって、低酸化数元素がAs(III)であり、高酸化数の元素がAs(V)であることを特徴とする上記(9)～(11)のいずれかに記載の電気化学的分析方法。

(13) 電流ピーク値を予め作成しておいた検量線と比較することにより被測定電解質溶液中に含まれる被測定物質の濃度を決定することを特徴とする上記(1)～(12)のいずれかに記載の電気化学的分析方法。

(14) 被測定電解質溶液に浸漬又は接触される作用電極及び対電極と、前記作用電極と対電極との間に電圧を印加する電圧印加手段と、両電極間に流れる電流を測定する電流測定手段とを備えた電気化学的分析装置であって、該作用電極としてホウ素をドーピングした導電性ダイヤモンド電極を用い、かつ、該電気化学的分析装置が、作用電極に負電位を与えて、前記電解質を前記作用電極の表面に電着させて電着物質を形成し、次いで、前記作用電極の電位を正電位方向にスイープして前記電着物質を前記溶液中に溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して前記被測定電解質溶液中に電解質として溶解している被測定物質を分析するように動作するための制御装置を備えていることを特徴とする電気化学的分析装置。

(15) 前記導電性ダイヤモンド電極のダイヤモンドが気相合成ダイヤモンドであることを特徴とする上記(14)に記載の電気化学的分析装置。

(16) 前記導電性ダイヤモンド電極が、導電性ダイヤモンドの表面に、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種を付着させてなるものであることを特徴とする上記(14)又は(15)に記載の電気化学的分析装置。

(17) 導電性ダイヤモンドの表面に付着させた金属が金であることを特徴とする上記(16)に記載の電気化学的分析装置。

(18) 前記導電性ダイヤモンド電極が、導電性ダイヤモンドの表面に、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素がイオン注入されてなるものであることを特徴とする上記(14)又は(15)に記載の電気化学的分析方法。

以下上記(1)～(18)を発明の態様(1)～(18)という。

発明の効果

[0012] 本発明の方法によれば溶液中に含まれるヒ素等の微量物質を簡便に精度良く定量分析することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]ストリッピングボルタンメトリに使用される装置の概略図である。
- [図2]マイクロ波プラズマCVD装置の概略図である。
- [図3]BDD－Au電極の表面のSEM像である。
- [図4]実施例で用いた電気化学的分析装置の概略図である。
- [図5]実施例1で行った最適条件を検討するための試験結果を示す図である。
- [図6]BDD電極を用いて測定して得られたAs溶液についての分析結果を示す図である。
- [図7]実施例1で得た各種濃度のAs溶液についての分析結果を示す図である。
- [図8]実施例1で得た低濃度(100ppb)のAs溶液についての分析結果を示す図である。
- [図9]実施例2で得た各種濃度のAs溶液についての分析結果を示す図である。
- [図10]実施例3で得た各種濃度のAs溶液についての分析結果を示す図である。
- [図11]実施例3で得たBDD－Au電極と他電極とを比較した図である。
- [図12]実施例4で行った最適条件を検討するための試験結果を示す図である。
- [図13]実施例4で行った超低濃度溶液についての分析結果を示す図である。
- [図14]実施例4で行った分析結果の再現性についての試験結果を示す図である。
- [図15]実施例5で行ったAs溶液についての分析結果を示す図である。
- [図16]実施例6で行ったAs溶液についての分析結果を示す図である。
- [図17]実施例7で行ったAs溶液についての分析結果を示す図である。
- [図18]As検出条件におけるAs以外の金属の分析結果を示す図である。

符号の説明

- [0014] 1 測定容器
- 1a 電解液
- 1b 封止部材
- 2 作用電極
- 2a 配線
- 3 対電極

3a 配線

4 ポテンシオスタット

4a ポテンシャルスイーパー

4b レコーダ

5 参照電極

5a キャピラリー

5b 配線

6 供給管

7 スターラー

7a 攪拌子

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明の電気化学的分析方法の基本原理は上記したストリッピングボルタンメトリである。すなわち、分析対象となる被測定物質(電気化学的活性物質)を含む電解質溶液中に作用電極と対電極とを配置し、作用電極に負電位を与えて、前記電解物質を作用電極表面に電着させて電着物質を形成した後、前記作用電極の電位を正電位方向にスイープして電着物質を溶液中に溶出すると共に、電位変化に対する電流変化を検出して被測定物質を分析することを基本的な構成としている。

[0016] そして、本発明の第1の特徴は作用電極としてホウ素ドープ導電性ダイヤモンド電極を用いる点にある。

ホウ素ドープ導電性ダイヤモンド(以下「BDD」ともいう。)電極はダイヤモンドにホウ素をドープしてダイヤモンドを導電性としたものであるが、ホウ素ドープダイヤモンドの製造方法自体は公知である、

この電極は、電位窓が広く、バックグラウンド電流が小さく、高い化学的耐性を有するため、苛酷な条件下(例えば、振幅の大きい電位パルスを用いた分析条件)でも被分析対象の電気化学的分析を行うことができる。

そして、上記の特徴を有するため、ホウ素ドープ導電性ダイヤモンド電極を用いると他の電極を用いる場合に比べて低濃度の物質についても感度良く分析できるという利点がある。

[0017] また、炭素電極等の他の電極は被測定物質の電着の際に大きな負電位を印加すると電着反応の競合反応としての水の電気分解反応が起きて水素が発生しやすいため、目的の被測定物質の電着が起こりにくく、かつ電極が劣化するという問題があるが、ホウ素ドーブ導電性ダイヤモンド電極は大きな負電位を印加してもこのような問題が起こりにくいという特徴がある。

このため、酸化還元電位の大きい高酸化数の状態にある被測定物質についても精度の良い測定が可能である。

例えばヒ素の場合であると、このBDD電極を用いることにより、5～25ppmの濃度でも、高精度で再現性よく検出することが可能である。

しかしながら、例えばヒ素に関しては水質汚濁防止法の排水基準は0.1ppm(100ppb)以下であり、またWHOの飲料水基準では0.01ppm(10ppb)以下である。従って、前記のBDD電極を用いる方法ではppbオーダーの分析には不十分である。

[0018] 本発明の第2の特徴は、導電性ダイヤモンドの表面に金、白金、銀、パラジウム、イリジウム等の貴金属元素を付着させてなる電極を作用電極として用いることにより、100ppb以下、更には10ppb以下の濃度の分析を可能にした点にある。

[0019] 本発明で用いるホウ素ドーブ導電性ダイヤモンドの表面に前記の貴金属元素を付着させてなる電極(以下、「BDD-NM電極」という)は、ホウ素ドーブ導電性ダイヤモンド電極上に貴金属元素を電着する等の方法によって製造することができる。

貴金属の電着量は、貴金属がダイヤモンド電極の表面全体を覆うのではなく、導電性ダイヤモンドの地肌が見える程度の量とする。この様にすることによって導電性ダイヤモンドの特質を保持しながら、被測定物質の電極反応を促進することができる。貴金属がダイヤモンド電極の表面を全部覆うと、ダイヤモンド電極の特性が発揮されず、感度が低くなる。

[0020] ダイヤモンド電極上に存在する貴金属は電極反応の活性サイトとして触媒的に作用し、このような活性サイトが多数存在することによって、貴金属の活性サイトで被測定物質の電極反応が促進され、このため被測定物質が低濃度であっても分析が可能となると考えられる。また、金は白金に比べて低電位で水素吸着が起こりにくく、銀に比べて安定であるので、貴金属としては金が好ましい。

また、通常の電極であると、電着電位が -1V よりも小さくても水の電気分解によって水素ガスが発生し、電着が良好に行われないという問題があるが、BDD-NM電極は電着電位が -1V 程度までは水素ガスが発生しないという特徴を有するので、大きな酸化還元電位を有する被測定物質についての測定も可能である。

なお、BDD-NM電極を用いて本発明の分析方法を実施するに際しては電着されている貴金属が脱着しない電位の範囲内で操作を行う必要がある。

[0021] 本発明の第3の特徴は、導電性ダイヤモンドの表面に、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素がイオン注入されてなる電極を作用電極として用いる点にある。この電極は前記した導電性ダイヤモンドの表面に金、白金、銀、パラジウム、イリジウム等の貴金属元素を付着させてなる電極と同様の触媒効果を示す。

イオン注入法では、当該元素は元素のままで分散され、しかも表層部近傍にとどまっただまま担持される形態となる。このため極めて安定であるとともに露出表面が広がって、効率良く触媒作用を発揮することができる。

[0022] なお、イオン注入時には、イオン化された元素の混入とともにエネルギーによる照射損傷が生じる。このため、照射損傷の回復と、格子間位置に混入された注入元素を移動させるために熱処理(アニーリング)を行う。このアニーリングにより、損傷を受けた表層部は下地結晶の原子配列にならって本来の結晶構造に戻る。この過程で注入された元素は表面に露出し、その元素が所望の触媒機能を発揮することになる。

[0023] 上記金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素は、公知のイオン注入装置と公知のイオン注入技術の使用により、イオン注入される。イオンは、ダイヤモンド薄膜の内部深くまで注入される必要はなく、表面近傍で単に担持されれば十分である。したがって、イオンを加速させるエネルギーはさほど高くする必要はない。 $500\text{keV}\sim 1\text{MeV}$ 程度で十分である。

また、注入量は $1\sim 10\times 10^{14}/\text{cm}^2$ 程度にすることが好ましい。上記元素は、被検物質の電気化学的酸化反応の触媒作用を発揮するのみで自身が消費されるわけではな

いので、この程度の付着量で十分である。

[0024] 本発明の第4の特徴は、BDD-NM電極を用いることにより、高酸化数と低酸化数との存在形態があるヒ素等の元素の高酸化数の元素の定量を可能とした点にある。

高酸化数の元素の電着電位は -1V を超える場合があるが、上記したように通常の電極では電着電位が -1V を超えると水素ガスの発生により電着反応が進行しにくい。ため分析が困難である。これに対し、BDD-NM電極を用いると共に電位の印加の仕方に工夫を凝らすことにより高酸化数の元素の測定が可能となる。

[0025] まず高酸化数の元素(M2)を含む電解質を含む被測定電解質溶液について、高酸化数の元素(M2)を電着する負電位を作用電極に印加することによって電着反応を行わせる。

この段階では、水素の発生があり、高酸化数の元素(M2)は作用電極に電着しにくい状態にあるが、ここで、素早く作用電極の電位を一旦低酸化数の元素(M1)の電着電位に保持すると、水素の発生が止み、高酸化数の元素(M2)が作用電極に電着してくる。これは元素(M2)を電着する負電位を印加した段階で元素(M2)が元素(M1)の状態に還元されており、これが元素(M1)の電着電位において電着してくるためであると考えられる。

次いで、作用電極の電位を正電位方向にスイープすることにより、電着物質を低酸化数の元素(M1)の状態に溶出させ、この電位変化に対する電流変化を検出することにより高酸化数の元素を分析することができる。

[0026] 本発明の第5の特徴は、BDD-NM電極を用いることにより、特定の元素(M)の低酸化数の元素(M1)を含む電解質と高酸化数の元素(M2)を含む電解質とを含む溶液について、低酸化数の元素(M1)及び高酸化数の元素(M2)のそれぞれの濃度の分析を可能にした点にある。

すなわち、低酸化数の元素(M1)と高酸化数の元素(M2)とでは酸化還元電位が異なり、高酸化数の元素(M2)の酸化還元電位が大きく、これが -1V を超える(As(V)の場合には -1.5V)場合がある。

そうすると、高酸化数の元素(M2)を電着しようとする、水の電気分解により水素が発生し、高酸化数の元素(M2)が電着することが困難であり、従って、元素(M)の

全量分析も困難であった。

[0027] しかしながら、BDD-NM電極を用いると共に、上記したように電位の印加の仕方に工夫を凝らすことによって元素(M1)及び元素(M2)のそれぞれを定量的に分析することができる。

[0028] その操作を以下に述べる。

まず元素(M)の低酸化数の元素(M1)を含む電解質と高酸化数の元素(M2)を含む電解質とを含む、被測定電解質溶液について、高酸化数の元素(M2)を電着する負電位を作用電極に印加することによって電着反応を行わせる。

この段階では、水素の発生があり、高酸化数の元素(M2)は作用電極に電着しにくい状態にある。しかしながら、ここで、素早く作用電極の電位を一旦元素(M1)の電着電位に保持すると、水素の発生が止み、高酸化数の元素(M2)が作用電極に電着してくる。これは高酸化数の元素(M2)を電着する負電位を作用電極に印加した段階で元素(M2)が元素(M1)に還元されており、これが元素(M1)の電着電位において電着してくるためであると考えられる。

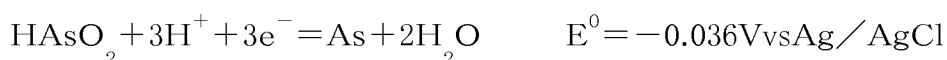
次いで、作用電極の電位を正電位方向にスイープすることにより、電着していた元素(M=M1+M2)を低酸化数の元素(M1)として溶出させ、この電位変化に対する電流変化を検出することにより元素(M=M1+M2)を分析することができる。この分析値は元素(M)の全量についての値である。

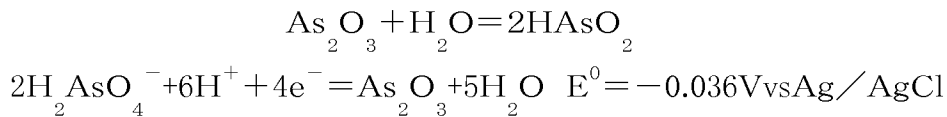
[0029] 一方、同じ被測定電解質溶液について、低酸化数の元素(M1)を電着する負電位を作用電極に印加することによって元素(M1)を作用電極に電着させ、次いで、正電位方向にスイープすることによって電着していた元素(M1)を溶出させて低酸化数の元素(M1)を分析する。この分析値は元素(M1)についての値である。

そして、前記の元素(M)の全量についての分析値と元素(M1)についての分析値とから元素(M2)について分析値を得ることができる。

[0030] 上記の方法をAs(III)とAs(V)とを含む溶液を分析する場合について以下に具体的に述べる。

As(V)の標準酸化電位は次の通りである。





上記のように、As(V)はAs(III)に比べると、電着するまでに還元反応と電着反応との2段階あり、電着が進行しにくい。

このためAs(V)を電着させるには−1.5Vという電位が必要となる。

[0031] ところで、通常の電極では、−1V以下の電位でも水の電気分解によって水素ガスが電極上で生成する反応が起こり、As(V)が電極に電着しにくくなり、また、電極がGCである場合には電極自体が劣化してしまう。

これに対し、BDD−Au電極は−1Vにならないと水素が発生してこない。但し、−1.5Vという電位ではBDD−Au電極においても他の電極と同様に水素が発生し、As(V)が電着しにくくなる。

[0032] そこで、本発明では、電着段階ではAs(V)が還元される電位である−1.5Vに電位を保持し、次いですぐに−0.4Vの電位としこの電位に所定時間(10秒〜30秒)保持することによりAs(V)及びAs(III)を共に電極に電着させる。この後に、電位を正電位方向に走査して電着物質を溶出させることにより、被検液に存在していたAs(V)とAs(III)との合量を、As(III)のピーク電流値として検出することができる。

[0033] また、同じ被検液を用いて電着電位を−0.4VとしてAs(III)を電着し、次いで電位を走査してAs(III)の検出を行うことによって被検液中に含まれていたAs(III)の濃度を定量することができる。

そして、前記のAs全量(As(III)+As(V))の検出値からAs(III)の検出値を差し引くことによりAs(V)の濃度を定量することができる。

このような測定はBDD−Au電極を用いることによって初めてできることであり、他の電極を用いた場合にはなし得ないことである。

[0034] 本発明の第6の特徴は、被測定電解質溶液に浸漬又は接触される作用電極及び対電極と、前記作用電極と対電極との間に電圧を印加する電圧印加手段と、両電極間に流れる電流を測定する電流測定手段とを備えた電気化学的分析装置に、該電気化学的分析装置が、作用電極の電位を正電位方向にスイープして前記電着物質を前記溶液中に溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して前記被測

定電解質溶液中に電解質として溶解している被測定物質を分析する動作を行うための制御装置を備えた点にある。この制御装置は前記の動作を制御するソフトを有することができ、このように構成することにより、分析操作を自動化することができる。

[0035] 本発明の電気化学的分析装置の導電性ダイヤモンド電極としてはダイヤモンドが気相合成ダイヤモンドを用いることができ、また、該導電性ダイヤモンドの表面に、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種を付着させてなるものを用いても良い。

前記制御装置は、前記発明の態様(8)～(12)の方法を実施するようにプログラムされた制御装置を備えることができる。

実施例

[0036] 以下に本発明を被測定物質をヒ素とした場合についての実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

まず、実施例で用いた試料及び電極の製造方法及び分析に使用した装置について述べる。

[0037] (1) 試料

実施例においては以下の試料を用い、ヒ素源は試験に応じてAs(III)源及びAs(V)源をそれぞれ単独で又は混合して用いた。

As(III)源: メタ亜ひ酸(III)ナトリウム(NaAsO_2)

As(V)源: ひ酸(V)水素二ナトリウム($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

溶媒: 塩酸、PBS0.1M

[0038] (2) BDD電極の製造方法

BDD電極は、成膜装置としてASTeX社製のマイクロ波CVD成膜装置を用い、以下に示すようにマイクロ波プラズマアシストCVD法により作製した。図2にその装置の概要を示す。

まず、前記導電性基板としてシリコン基板(Si(100))を用い、そのシリコン基板表面をテクスチャー処理(例えば、 $0.5\mu\text{m}$ のダイヤモンド粉により研磨)した後、前記シリコン基板を成膜装置のホルダーに固定した。成膜用ソースとしては、アセトンとメタノールとの混合物(液体; 混合比は、体積比で9:1)を用い、その混合物に酸化ホウ素(

B₂O₃)をホウ素／炭素(B／C)比で10⁴ ppmとなる量を溶解したものを用いた。

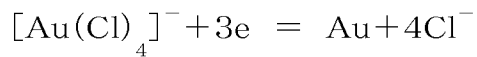
そして、前記成膜用ソースは、その成膜用ソースに対しキャリアガスとして純H₂ガスを通してからチャンバー内に導入した。前記チャンバー内は、予め別ラインから水素を流量532cc/minで流すことにより、115Torrとなるように調整した。その後、前記チャンバー内にて、2.45GHzのマイクロ波電力により放電させ、その電力が5kWとなるように調整した。

前記電力が安定した後、前記成膜用ソースにキャリアガスとして純H₂ガスを流し、成膜速度1～4 μm/hで成膜を行った。そして、反応時間約8hで厚さ約30 μmの膜(電極面積が1cm²未満)から成る導電性ダイヤモンド電極を得た。基板の温度は定常状態で約850～950℃であった。

[0039] (3) 金付着BDD電極

K[Au(Cl)₄]水溶液1Mを塩酸0.1Mで10倍に希釈し、この溶液をクロノアンペロメトリーで所定の時間還元して金を電着することによって金付着BDD電極(以下「BDD-Au電極」という)を製造した。BDD-Au電極を用いた実施例では特に断らない限り、-0.4Vで4分間還元して金を電着させたものを用いた。

金の標準酸化電位は次の通りである。



$$E^0 = 0.782\text{V vs. Ag/AgCl}$$

図3に-0.4Vで4分間還元して金を電着させて得たBDD-Au電極の表面のSEM像を示す。図3において、金が付着した部分は白く映っており、ダイヤモンド地肌が露出した部分は黒く映っている。

[0040] (4) 装置

装置としては図4に概略を示した装置を用いた。対極としてはPt電極、参照電極として[Ag/AgCl]電極を用いた。

[0041] [実施例1]

(BDD電極を用いたAs(III)の測定)

本実施例では図4の装置を用い、作用電極としてBDD電極を用いて、ヒ素を含む溶液を分析した。

まず、分析に先立って溶液中のヒ素を分析するための条件を最適化するために、電着時間、溶液のpH等について試験を行った。その結果を図5に示す。

図5(a)は窒素バブリングの有無とピーク電流値との関係を表す図であり、図5(b)は溶液のpHとピーク電流値との関係を表す図であり、図5(c)は電着時間とピーク電流値との関係を表す図である。

この結果から、以下の条件が好ましいことを見出し、この条件下で分析を行った。

なお、窒素バブリングは分析結果には格別影響を与えないようであるが、溶存酸素を除去するため下記のように設定した。

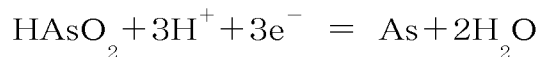
電着時間 : 5分

溶液のpH : 5

窒素バブリング : 5分

[0042] まず、作用電極の電位を -0.4V とし、水溶液中のヒ素を作用電極に電着させて電着物質を形成した。

なお、As(III)の標準酸化電位は次の通りである。



$$E^0 = -0.036\text{V vs Ag/AgCl (pH5.0)}$$

次いで、作用電極の電位を正電位方向にスイープして電着物質を溶液中に溶出し、その時の電流変化を測定した。

この時に得られた電流曲線を図6に示す。この図からピーク電位の位置はヒ素の標準酸化電位の位置とほぼ一致していることがわかる。

[0043] 次に、種々の濃度(5ppm、10ppm、15ppm、20ppm、25ppm)のAs水溶液について上記と同様の操作を行って電流曲線を得て、このピーク電流値とAs濃度との関係をプロットしグラフ化した検量線を作成した。図7に溶液についての測定結果及びこの測定結果に基づいて作成した検量線を示す。

本実施例により、本発明のBDD電極を用いる方法は5ppm～25ppmの範囲で濃度に応じたピークを検出することができた。

次いで、同様にして、100ppbのAs濃度の溶液について二つのBDD電極(BDD1、BDD2)を用いてそれぞれの電極について分析試験を行ったところ図8に示すよう

な電流曲線が得られた。

この図から、本実施例で用いた装置によっては、電極によって若干ピークが観察されるものはあるが、再現性に欠けており、また、ピークがブロードであってあまりヒ素が電着されていないことが分かる。

[0044] [実施例2]

(BDD-Au電極を用いたAs(III)の測定)

本実施例では作用電極としてBDD-Au電極を用いて、ヒ素を低濃度で含む溶液を分析した。

100ppb、300ppb、500ppb、800ppb及び1000ppbのAs(III)を含む試料溶液を調製し、この各試料溶液についてBDD-Au電極を作用電極として下記に示す条件下で本発明の分析方法を実施して図9に示す結果を得た。

As電着電位 : -0.4V

As電着時間 : 60s

走査速度 : 200mV/s

Au電着時間 : 240s

本実施例から、BDD-Au電極を作用電極として用いることにより、100ppb～1000ppbという低濃度においても濃度に応じたピークを検出することが分かった。

[0045] [実施例3]

(BDD-Au電極を用いたAs(III)の測定)

本実施例では、溶液の濃度を10ppb、30ppb、50ppb、及び100ppbとしたことを除いては実施例2と同様にして分析試験を行った。

得られた結果を図10に示す。

本実施例の結果から、BDD-Au電極を作用電極として用いることにより、10～100ppbという低濃度においても溶液中のヒ素濃度に応じたピークを検出できることが分かった。

参考までに、作用電極として、BDD-Au電極、BDD電極、Au板電極及びGC-Au(グラッシーカーボンにAuを電着したもの)電極を用い、本実施例と同様の条件で100ppbのAsを含む溶液を分析した。その結果を図11に示す。

図11から明らかなように、BDD-Au電極を用いた場合には明瞭なピークが現れているが、他の電極を用いた場合には明瞭なピークが現れていない。このことから、低濃度のヒ素の検出にはBDD-Au電極が特に適していることが分かる。

[0046] [実施例4]

(BDD-Au電極を用いたAs(III)の測定)

本実施例では超低濃度(5ppb以下)のAs(III)を含む溶液の分析を行うための最適条件を検討し、得られた最適条件に基づいて超低濃度のAs溶液についての分析を行った。

まず、分析条件を最適化するために、検討すべき条件としてBDD-Au電極のAu電着時間、As電着電位、走査(スイープ)速度を選び、これについて100ppbAs濃度の溶液について試験を行った。その結果を図12に示す。

図12(a)はAs電着電位とピーク電流値との関係を表す図であり、図12(b)は走査速度とピーク電流値との関係を表す図であり、図12(c)はAu電着時間とバックグラウンドとの関係を表す図である。

図12(a)から電着電位が-0.4~-0.5の範囲である場合に高いピーク電流値が得られることが分かる。

図12(b)から、走査速度が600mV/s以上である時に高いピーク電流値が得られることが分かる。

図12(c)からAu電着時間が1.0minの時にAsのピーク電位付近でのバックグラウンドが平坦であることが分かった。

以上の結果から、以下の条件を最適条件として設定した。

As電着電位 : -0.4V

As電着時間 : 60s

走査速度 : 600mV/s

Au電着時間 : 1.0min

[0047] 次に、0.5ppb、1ppb、2ppb、3ppb及び5ppbのAs(III)を含む試料溶液を調製し、この各試料溶液についてBDD-Au電極を作用電極として上記の条件下で分析方法を実施して図13に示す結果を得た。

本実施例から、条件を最適化することにより、BDD-Au電極を作用電極として用いて0.5ppb(500ppt)までの検出が可能であることが分かった。

次に、BDD-Au電極を用いて10ppb濃度のAs(III)溶液を測定した場合の再現性についての試験を行った。

分析条件は前記条件と同一とし、15回の試験を繰り返した。その結果を図14に示す。

試験結果を図に示す。

この図から、回を重ねるに従って電流値はわずかに下がる傾向にあるが、ピークの検出が確認できることがわかる。因みにGC電極を用いた場合には電流値の低下が大きく、再現性に乏しいものであった。

[0048] [実施例5]

(BDD-Au電極を用いたAs(V)の測定)

BDD-Au電極を作用電極として用い、As(V)を100ppb、300ppb、500ppb、800ppb、1000ppbの濃度で含有する溶液について下記の条件で分析を行った。

但し、最初に-1.5Vの負電位を作用電極に印加し、その後すぐに-0.4Vの電位にして電着を行わせ、次に正電位方向に電位をスイープした。

As電着電位 : -0.4V

As電着時間 : 60s

走査速度 : 200mV/s

Au電着時間 : 1.0min

得られた分析結果を図15に示す。

図15に示された結果から、As(V)についても100~1000ppbの濃度に応じたピークが検出できることが分かる。

[0049] [実施例6]

(BDD-Au電極を用いたAs(III)及びAs(V)の全量測定)

As(III)を1ppm及びAs(V)を1ppm含む試料溶液を以下の測定条件で分析した。

但し、最初に-1.5Vの負電位を作用電極に印加し、その後すぐに-0.4Vの電位にして電着を行わせ、次に正電位方向に電位をスイープして分析を行った。

得られた分析結果を図16に示す。この分析結果はAs(III)及びAs(V)の全量についてのものである。

As電着電位 : -0.4V

As電着時間 : 60s

走査速度 : 600mV/s

Au電着時間 : 1.0min

また、同じ試料溶液について、最初に -1.5V の負電位を作用電極に印加するという走査を行わず、 -0.4V の電位にして電着を行わせ、次に正電位方向に電位をスイープしたことを除いては上記と同様にして分析を行った。

上記のようにして得られた分析結果を図16に示す。この分析結果はAs(III)についてのものである。

そして、As(III)及びAs(V)の全量についての分析値からAs(III)についての分析値を差し引くことによりAs(V)についての分析値を得ることができる。

[0050] [実施例7]

(BDD-Au電極を用いたAs(III)及びAs(V)の全量測定)

下記の試料溶液(1)～(6)を調製した。

(1) As(III) 100ppb + As(V) 1000ppb

(2) As(III) 100ppb + As(V) 800ppb

(3) As(III) 100ppb + As(V) 500ppb

(4) As(III) 100ppb + As(V) 300ppb

(5) As(III) 100ppb + As(V) 100ppb

(6) As(V) 100ppb

上記の試料溶液について下記の条件で分析を行った。

但し、最初に -1.5V の負電位を作用電極に印加し、その後すぐに -0.4V の電位にして電着を行わせ、次に正電位方向に電位をスイープして分析を行った。

As電着電位 : -0.4V

As電着時間 : 60s

走査速度 : 600mV/s

Au電着時間 : 1.0min

得られた分析結果を図17に示す。この図に示された結果から、As(III)存在下でもAs(V)の濃度に応じた検出が可能であることが分かる。

[0051] [その他の試験]

ヒ素検出条件において他の金属イオンがヒ素の分析を妨害するか否かについて試験を行った。

試料溶液として次の金属の溶液を調製した。濃度はそれぞれの金属の環境基準の10倍程度の濃度とした。

Fe 100ppm

Pb 10ppm

Zn 50ppm

Mn 100ppm

Cr 20ppm

上記の各溶液について下記の条件で電着、溶出操作を行った。

電着電位 : $-1.5 \rightarrow -0.4V$

電着時間 : 60s

走査速度 : $200mV/s$

Au電着時間 : 1.0min

結果を図18に示す。図18に示すように、上記各金属についてはヒ素のピーク電位付近にはピークが観察されなかった。このことから、ヒ素と共にこれらの金属が共存していてもヒ素の分析結果には影響を及ぼさないことが分かった。

産業上の利用可能性

[0052] 本発明は、溶液中に含まれる微量物質を精度良く分析することができるので、飲料水又は排水等の水質を検査する検査方法として好適に使用できる。

請求の範囲

- [1] 被測定電解質溶液中に作用電極と対電極とを配置し、作用電極に負電位を与えて、前記電解質を前記作用電極の表面に電着させて電着物質を形成し、次いで、前記作用電極の電位を正電位方向にスweepして前記電着物質を前記溶液中に溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して前記被測定電解質溶液中に電解質として溶解している被測定物質を分析する電気化学的分析方法において、作用電極としてホウ素をドーピングした導電性ダイヤモンド電極を使用することを特徴とする電気化学的分析方法。
- [2] 前記導電性ダイヤモンド電極のダイヤモンドが気相合成ダイヤモンドであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電気化学的分析方法。
- [3] 前記導電性ダイヤモンド電極が、導電性ダイヤモンドの表面に、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種を付着させてなるものであることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の電気化学的分析方法。
- [4] 導電性ダイヤモンドの表面に付着させた金属が金であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の電気化学的分析方法。
- [5] 前記導電性ダイヤモンド電極が、導電性ダイヤモンドの表面に、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素がイオン注入されてなるものであることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の電気化学的分析方法。
- [6] 前記作用電極に電解質を電着させる際に、被測定物質を含む特定の電解質のみが電着するような負電位を与えることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の溶液分析方法。
- [7] 被測定物質がヒ素であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の電気化学的分析方法。
- [8] 電着物質を形成する時間を3～6分、溶液のpHを4.5～5.5とすることを特徴とする請求の範囲第7項記載の電気化学的分析方法。
- [9] 被測定電解質溶液が、元素(M)の低酸化数の元素(M1)を含む電解質と高酸化

数の元素(M2)を含む電解質とを含有するものであり、低酸化数の元素(M1)を電着する負電位を作用電極に印加することによって元素(M1)を作用電極に電着させ、次いで、正電位方向にスイープすることによって電着していた元素(M1)を溶出させて低酸化数の元素(M1)を分析することを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の電気化学的分析方法。

- [10] 被測定電解質溶液が、元素(M)の低酸化数の元素(M1)を含む電解質と高酸化数の元素(M2)を含む電解質とを含有するものであり、まず、高酸化数の元素(M2)を電着する負電位を作用電極に印加して電着反応を起こさせ、次いで、作用電極の電位を一旦M1の電着電位に保持したのち正電位方向にスイープして電着していた元素(M)を低酸化数の元素(M1)として溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出することにより元素(M)を分析することを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の電気化学的分析方法。
- [11] 請求の範囲第9項に記載の方法によって得た低酸化数の元素(M1)について分析値と、請求の範囲第10項に記載の方法によって得た元素(M)についての分析値とから高酸化数の元素(M2)についての分析値を得ることを特徴とする電気化学的分析方法。
- [12] 前記元素(M)がヒ素(As)であって、低酸化数元素がAs(III)であり、高酸化数の元素がAs(V)であることを特徴とする請求の範囲第9項～第11項のいずれかに記載の電気化学的分析方法。
- [13] 電流ピーク値を予め作成しておいた検量線と比較することにより被測定電解質溶液中に含まれる被測定物質の濃度を決定することを特徴とする請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の電気化学的分析方法。
- [14] 被測定電解質溶液に浸漬又は接触される作用電極及び対電極と、前記作用電極と対電極との間に電圧を印加する電圧印加手段と、両電極間に流れる電流を測定する電流測定手段とを備えた電気化学的分析装置であって、該作用電極としてホウ素をドーブした導電性ダイヤモンド電極を用い、かつ、該電気化学的分析装置が、作用電極に負電位を与えて、前記電解質を前記作用電極の表面に電着させて電着物質を形成し、次いで、前記作用電極の電位を正電位方向にスイープして前記電着物

質を前記溶液中に溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して前記被測定電解質溶液中に電解質として溶解している被測定物質を分析するように動作するための制御装置を備えていることを特徴とする電気化学的分析装置。

- [15] 前記導電性ダイヤモンド電極のダイヤモンドが気相合成ダイヤモンドであることを特徴とする請求の範囲第14項に記載の電気化学的分析装置。
- [16] 前記導電性ダイヤモンド電極が、導電性ダイヤモンドの表面に、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種を付着させてなるものであることを特徴とする請求の範囲第14項又は第15項に記載の電気化学的分析装置。
- [17] 導電性ダイヤモンドの表面に付着させた金属が金であることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の電気化学的分析装置。
- [18] 前記導電性ダイヤモンド電極が、導電性ダイヤモンドの表面に、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素がイオン注入されてなるものであることを特徴とする請求の範囲第14項又は第15項に記載の電気化学的分析方法。

補正された請求の範囲

[2008年7月4日 (04.07.2008) 国際事務局受理]

[1] (補正後) 被測定電解質溶液中に作用電極と対電極とを配置し、作用電極に負電位を与えて、前記電解質を前記作用電極の表面に電着させて電着物質を形成し、次いで、前記作用電極の電位を正電位方向にスイープして前記電着物質を前記溶液中に溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して前記被測定電解質溶液中に電解質として溶解している被測定物質を分析する電気化学的分析方法において、作用電極として、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種を表面に付着させてなるホウ素をドーピングした導電性ダイヤモンド電極を使用することを特徴とする電気化学的分析方法。

[2] (削除)

[3] (削除)

[4] (削除)

[5] (削除)

[6] (削除)

[7] (削除)

[8] (削除)

[9] (削除)

[1 0] (補正後) 被測定電解質溶液が、元素 (M) の低酸化数の元素 (M 1) を含む電解質と高酸化数の元素 (M 2) を含む電解質とを含むものであり、まず、高酸化数の元素 (M 2) を電着する負電位を作用電極に印加して電着反応を起こさせ、次いで、作用電極の電位を一旦 M 1 の電着電位に保持したのち正電位方向にスイープして電着していた元素 (M) を低酸化数の元素 (M 1) として溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出することにより元素 (M) を分析することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の電気化学的分析方法。

[1 1] (削除)

[1 2] (削除)

[1 3] (削除)

[1 4] (補正後) 被測定電解質溶液に浸漬又は接触される作用電極及び対電極と、前記作用電極と対電極との間に電圧を印加する電圧印加手段と、両電極間に流れる電流を測定する電流測定手段とを備えた電気化学的分析装置であって、該作用電極として、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種を表面に付着させてなるホウ素をドーピングした導電性ダイヤモンド電極を用い、かつ、該電気化学的分析装置が、作用電極に負電位を与えて、前記電解質を前記作用電極の表面に電着させて電着物質を形成し、次いで、前記作用電極の電位を正電位方向にスイープして前記電着物

質を前記溶液中に溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して前記被測定電解質溶液中に電解質として溶解している被測定物質を分析するように動作するための制御装置を備えていることを特徴とする電気化学的分析装置。

[15] (補正後) 前記電気化学的分析装置が、作用電極に対して第一の負電位及び該第一の負電位よりもさらに低い第二の負電位を与える負電位電圧源と、前記対電極に対して、前記作用電極に正電位を与えてスイープする正電位電圧源とを有しており、ストリッピングボルタンメトリにより前記作用電極の電位変化に対する電流変化を検出して前記電解質溶液中に溶解している価数の異なる被測定物質の量を区別して検出することを特徴とする請求の範囲第14項に記載の電気化学的分析装置。

[16] (補正後) 第一の負電位が被測定電解質溶液中の元素(M)の低酸化数の元素(M1)の電着電位であり、第二の負電位が該元素(M)の高酸化数の元素(M2)の電着電位であって、元素(M1)と元素(M2)の全量の分析と、元素(M1)の分析とを別個に行い、両者の分析結果から元素(M1)及び元素(M2)のそれぞれを分析することを特徴とする請求項第15項に記載の電気化学的分析装置。

[17] (補正後) 導電性ダイヤモンドの表面に付着させた金属が金であることを特徴とする請求の範囲第14項に記載の電気化学的分析装置。

[18] (削除)

条約第19条(1)に基づく説明書

1. 請求の範囲第1項について

請求の範囲第1項については、作用電極として用いるホウ素をドーブした導電性ダイヤモンド電極が「金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種を表面に付着させてなるホウ素をドーブした導電性ダイヤモンド電極」であることを明確にしました。

引用例(特開2006-98281号公報)の発明においては、電極は金、白金、銀等の金属がイオン注入されたものであり([0021]～[0022]参照)、これは本願発明における電極のように金、白金、銀等の金属を電極表面に付着したものではありません。

本発明の電極への金等の付着は具体的には[0038]に記載されているように電着によって行われます。

引用例には電極に金等を付着させることについては記載がありません。

2. 請求の範囲第10項について

請求の範囲第10項は国際調査報告において進歩性があるとされていたものです。

3. 請求の範囲第14項について

請求の範囲第14項については、作用電極として用いるホウ素をドーブした導電性ダイヤモンド電極が「金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種を表面に付着させてなるホウ素をドーブした導電性ダイヤモンド電極」であることを明確にしました。

引用例(特開2006-98281号公報)の発明においては、電極は金、白金、銀等の金属がイオン注入されたものであり([0021]～[0022]参照)、これは本願発明における電極のように金、白金、銀等の金属を電極表面に付着したものではありません。

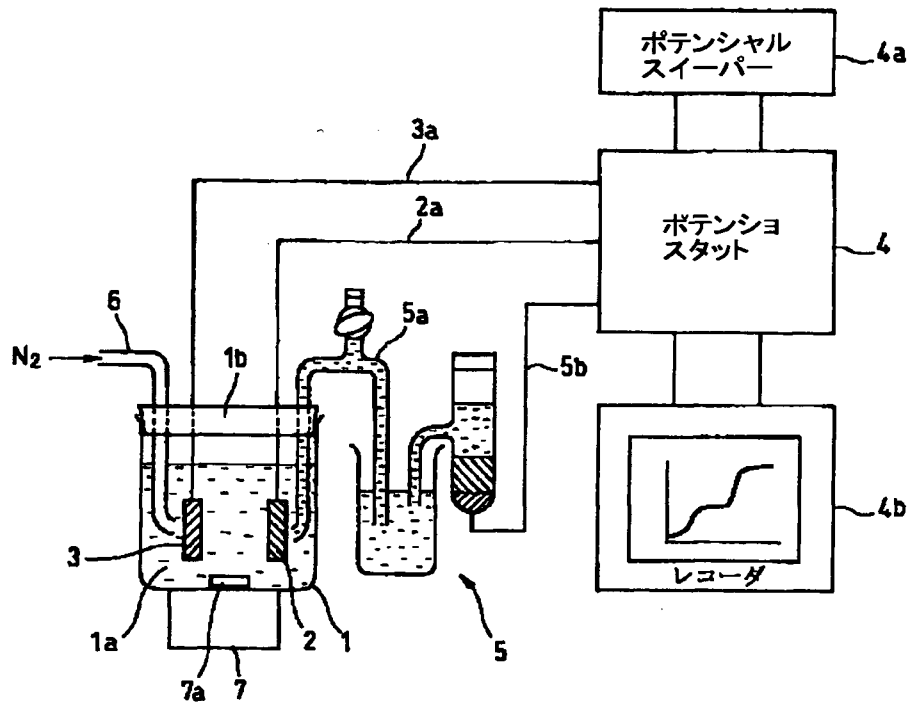
4. 請求の範囲第15～17項について

補正後の請求項15～17はいずれも補正後の請求項14の構成を全て含んでいます。

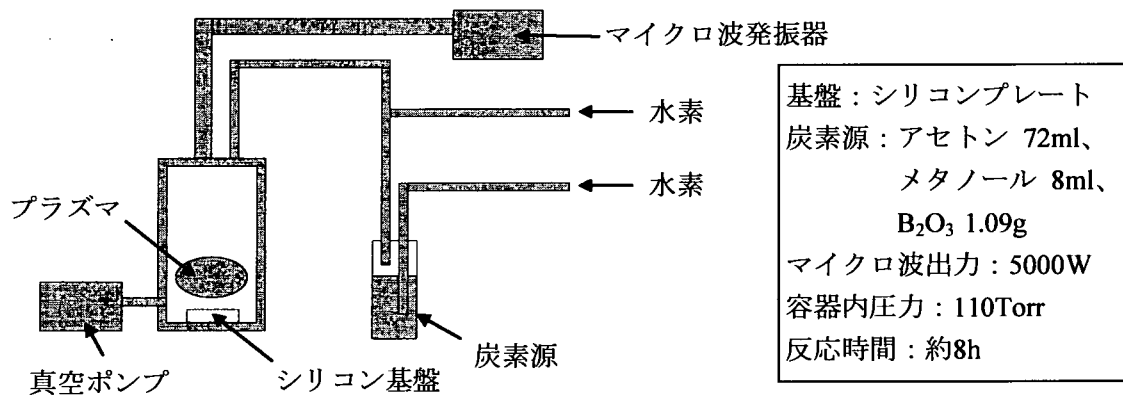
また、第一の負電位及び第二の負電位の二段階の電位を使用してストリッピングボルタンメトリを行うことは引用文献には記載されていません。

上記の通りですから、補正後の請求項1、10、14～17は進歩性があると確信します。

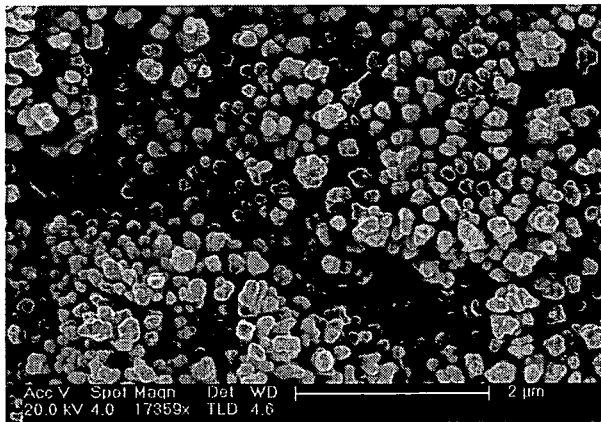
[図1]



[図2]



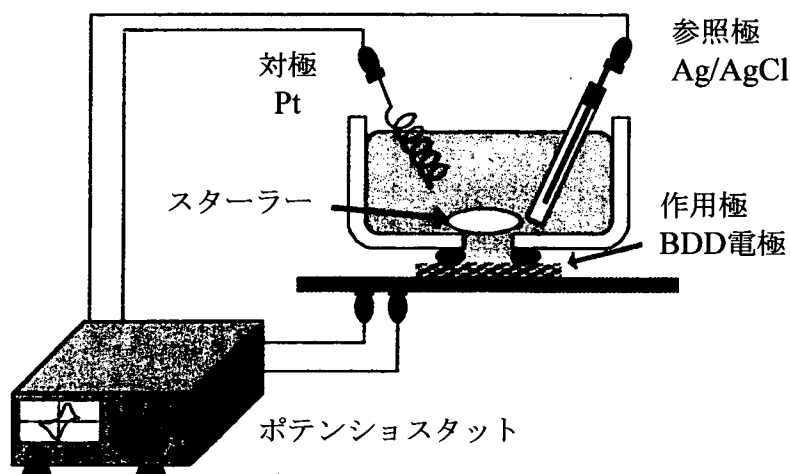
[図3]



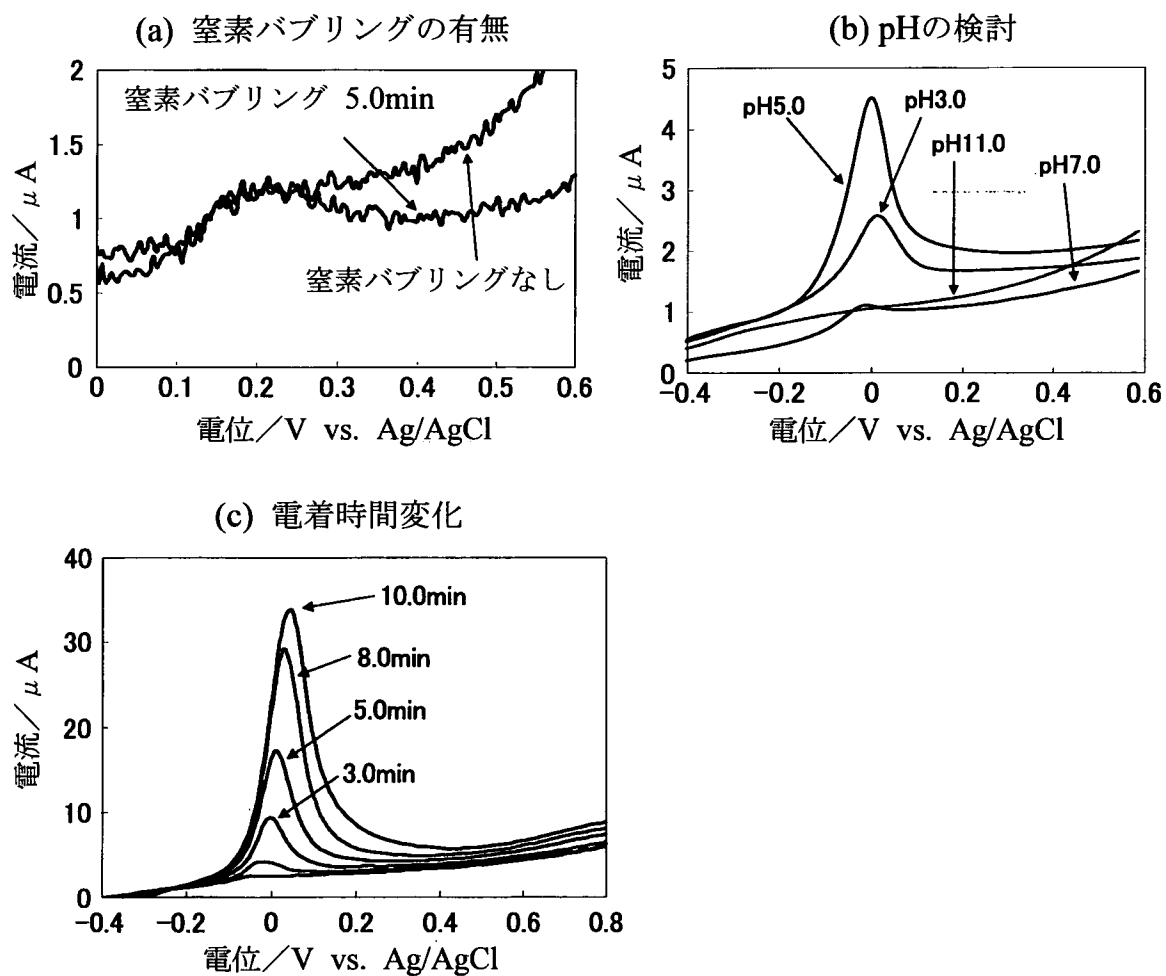
BDD-Au電極のSEM

2/9

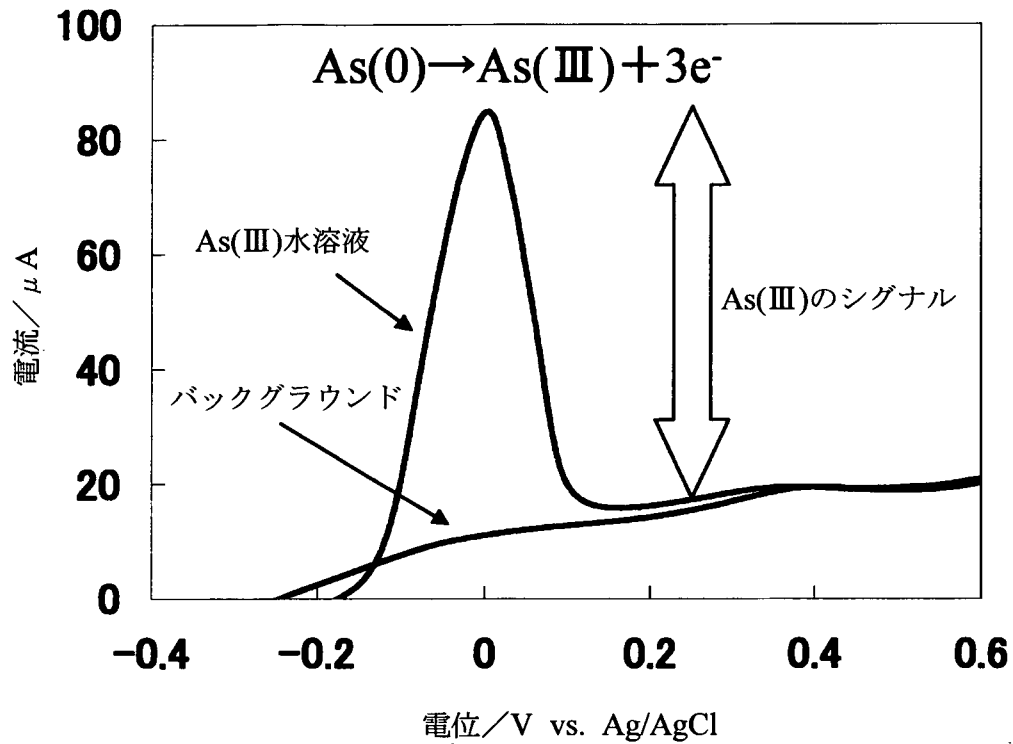
[図4]



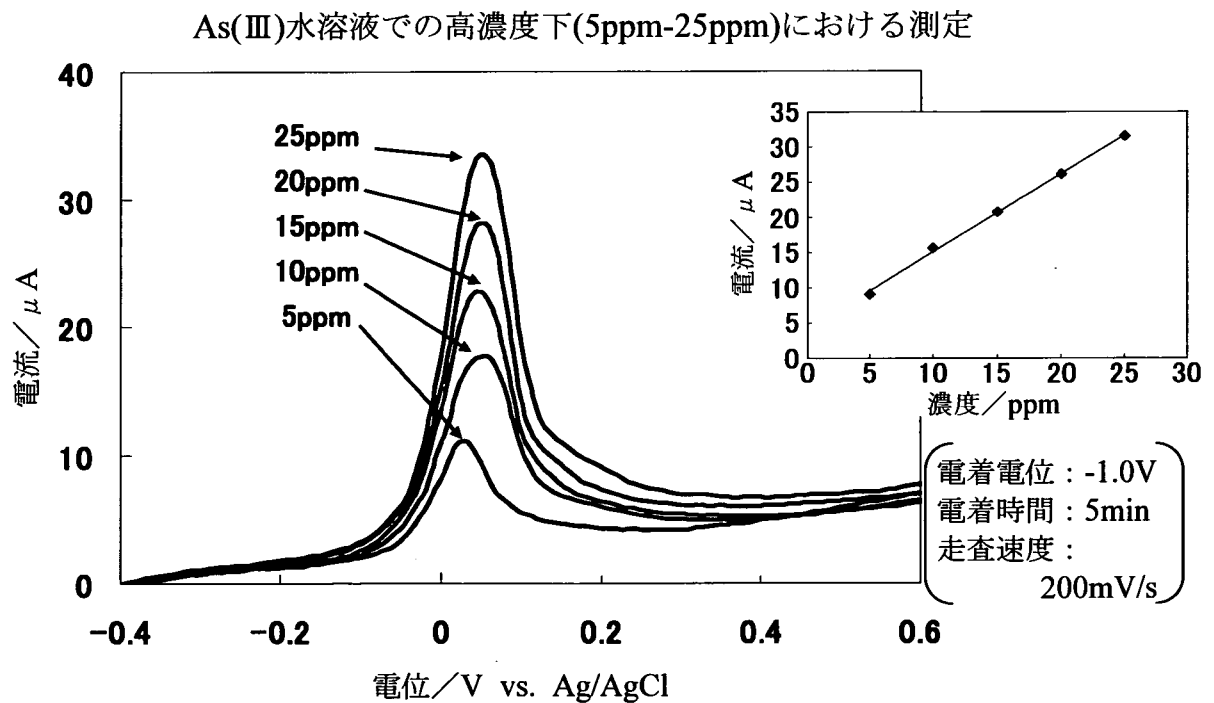
[図5]



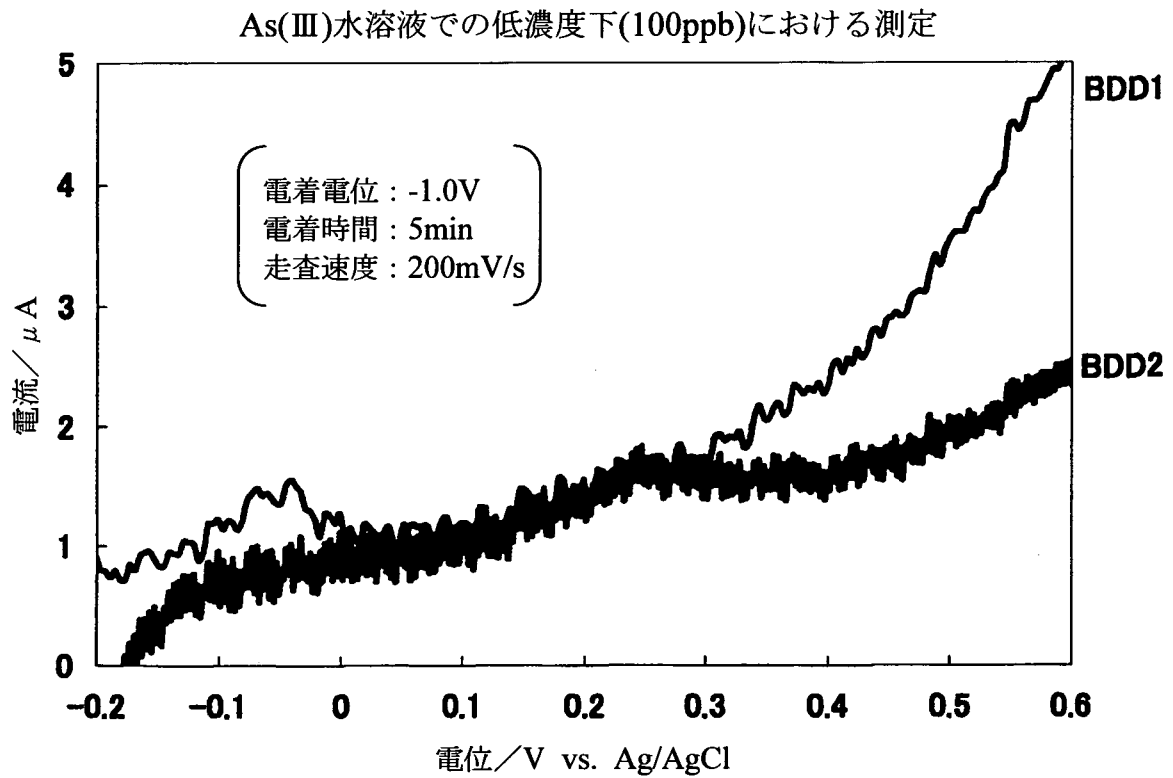
[図6]



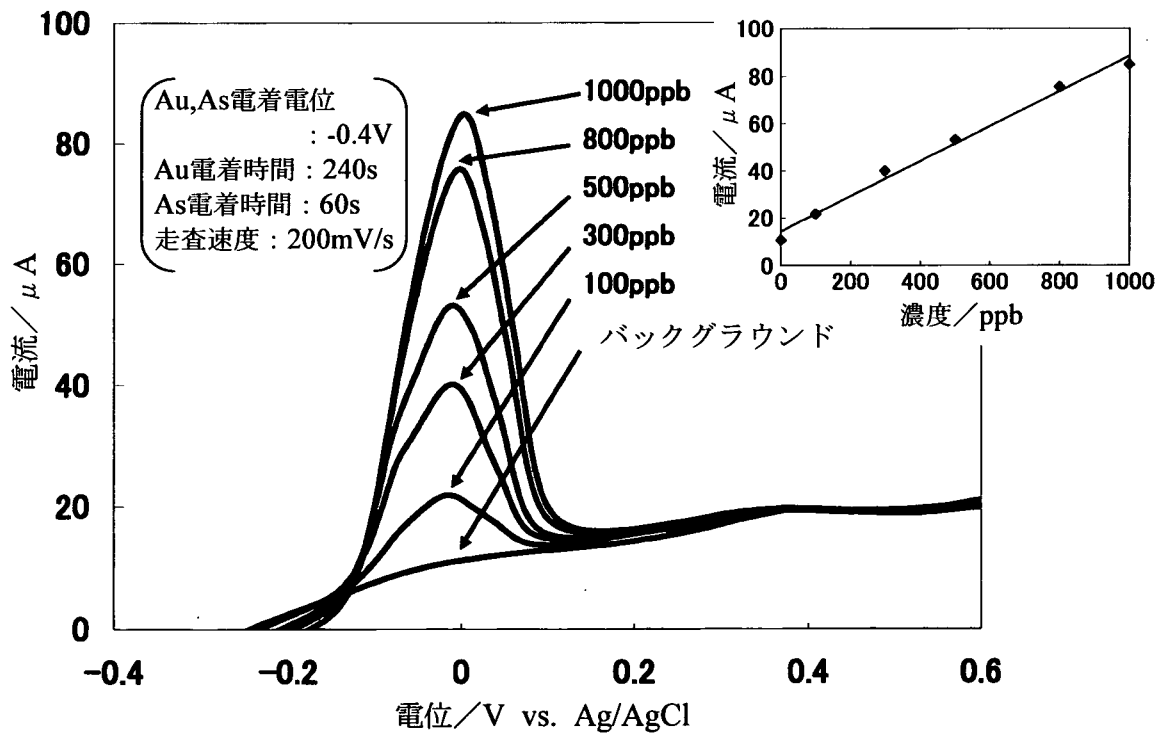
[図7]



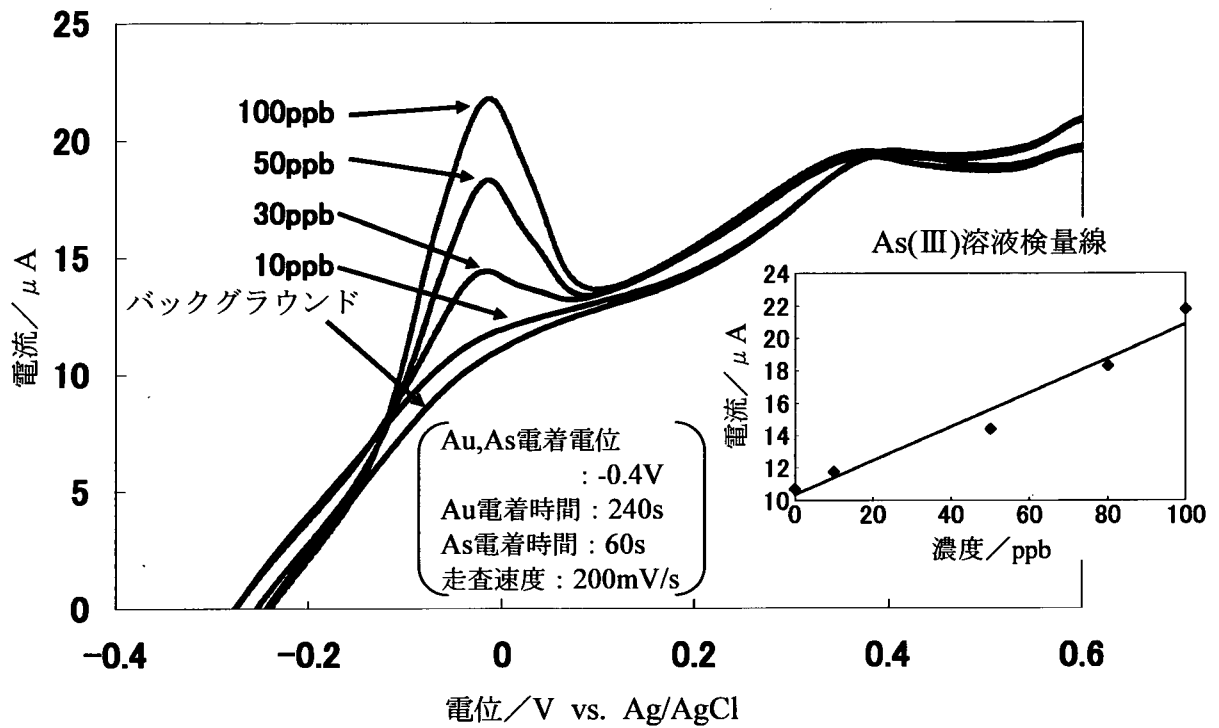
[図8]



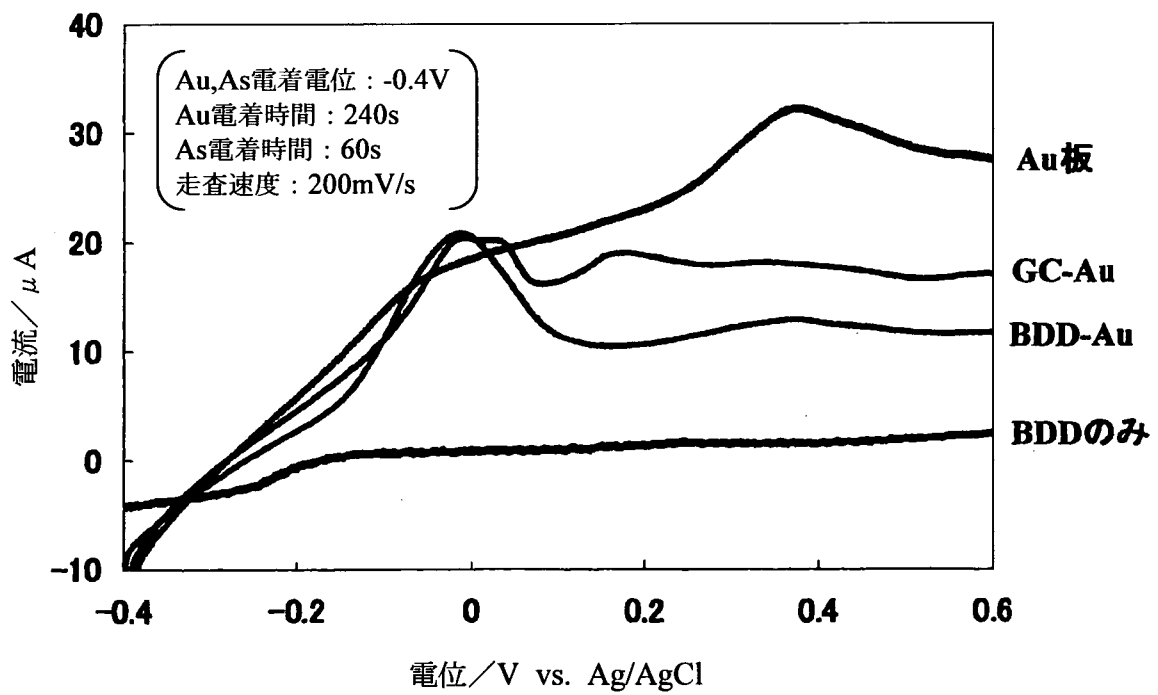
[図9]



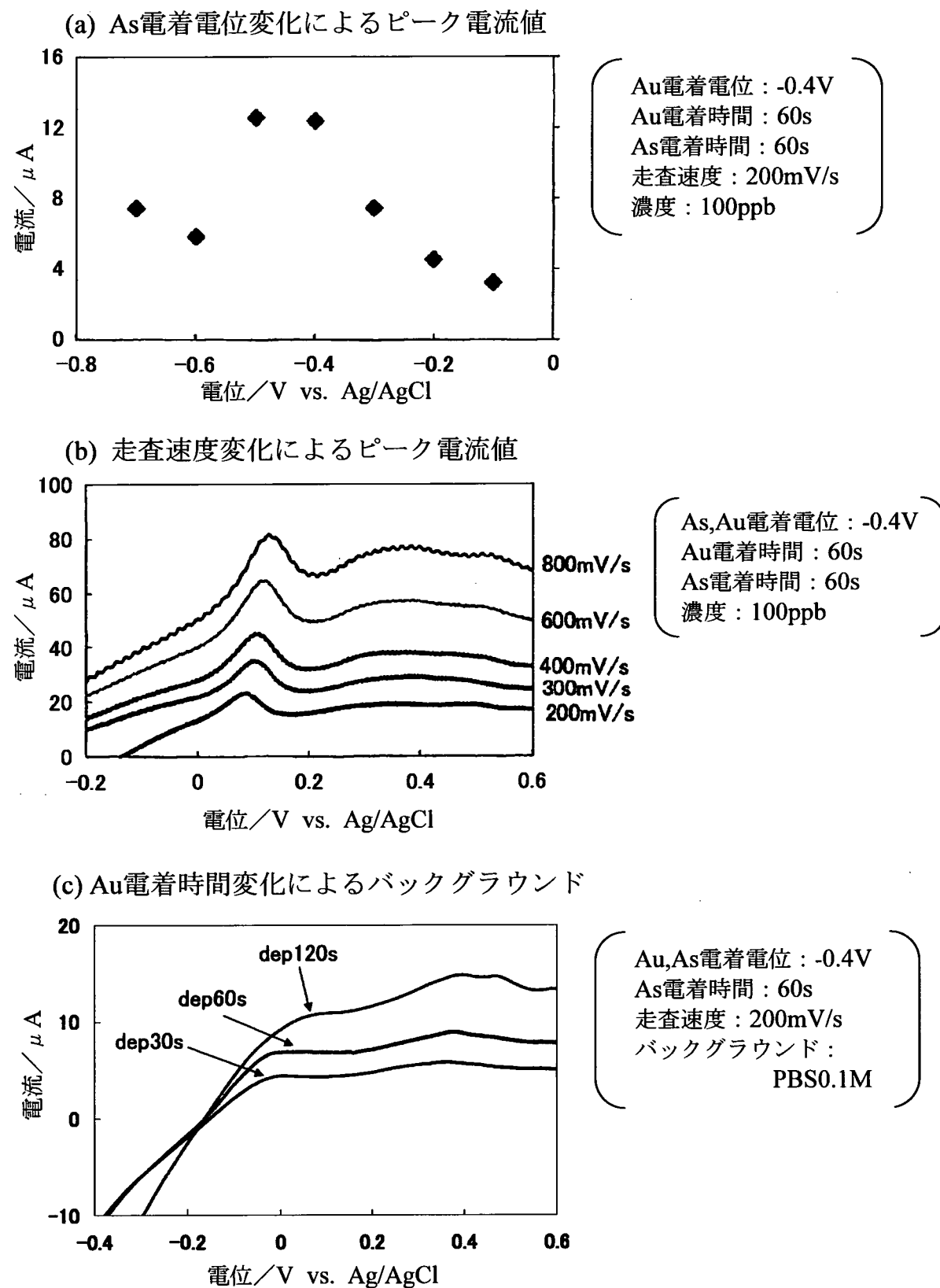
[図10]



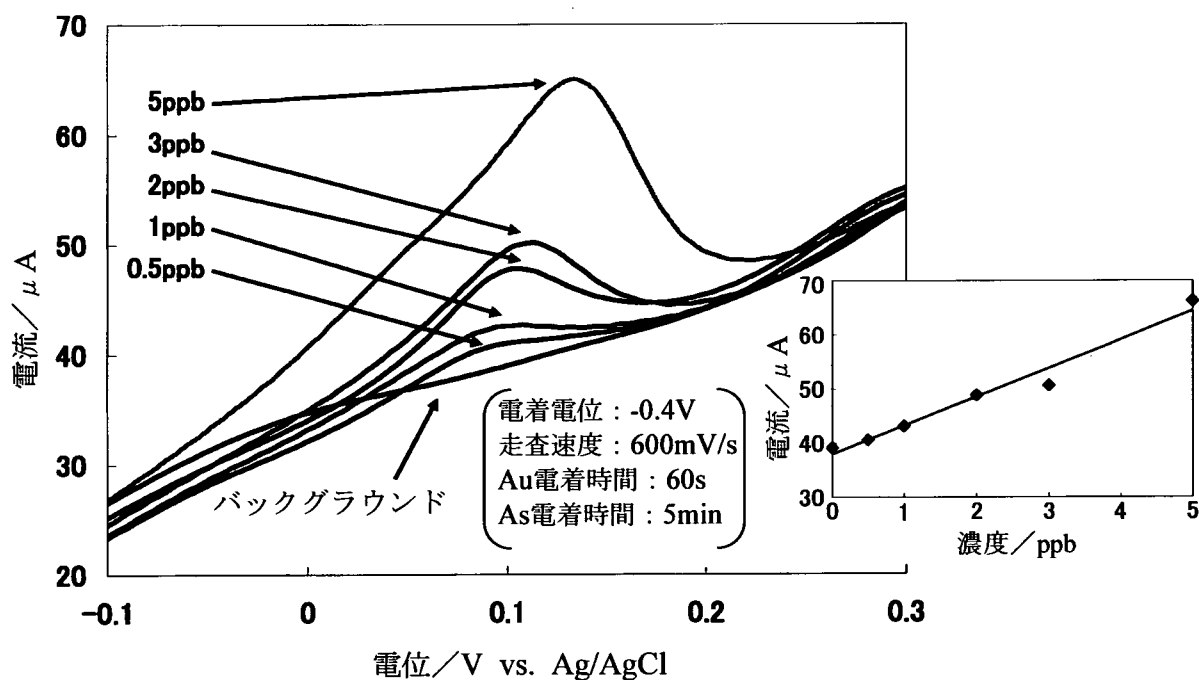
[図11]



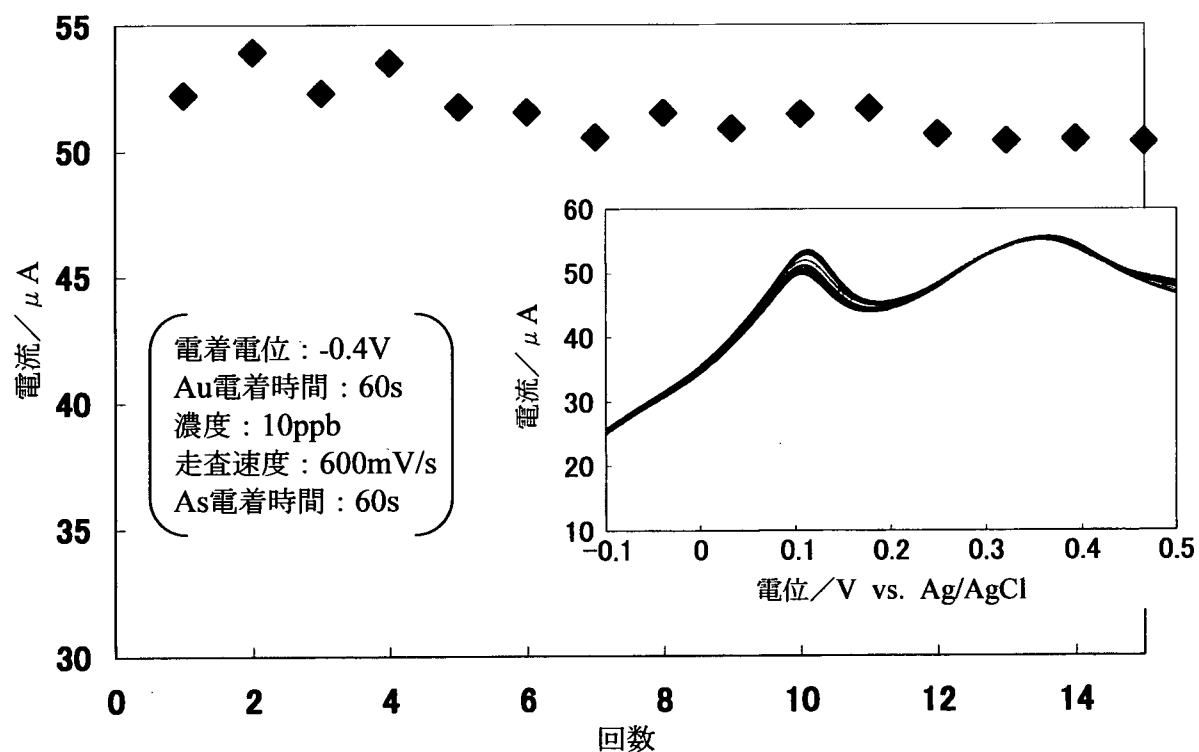
[図12]



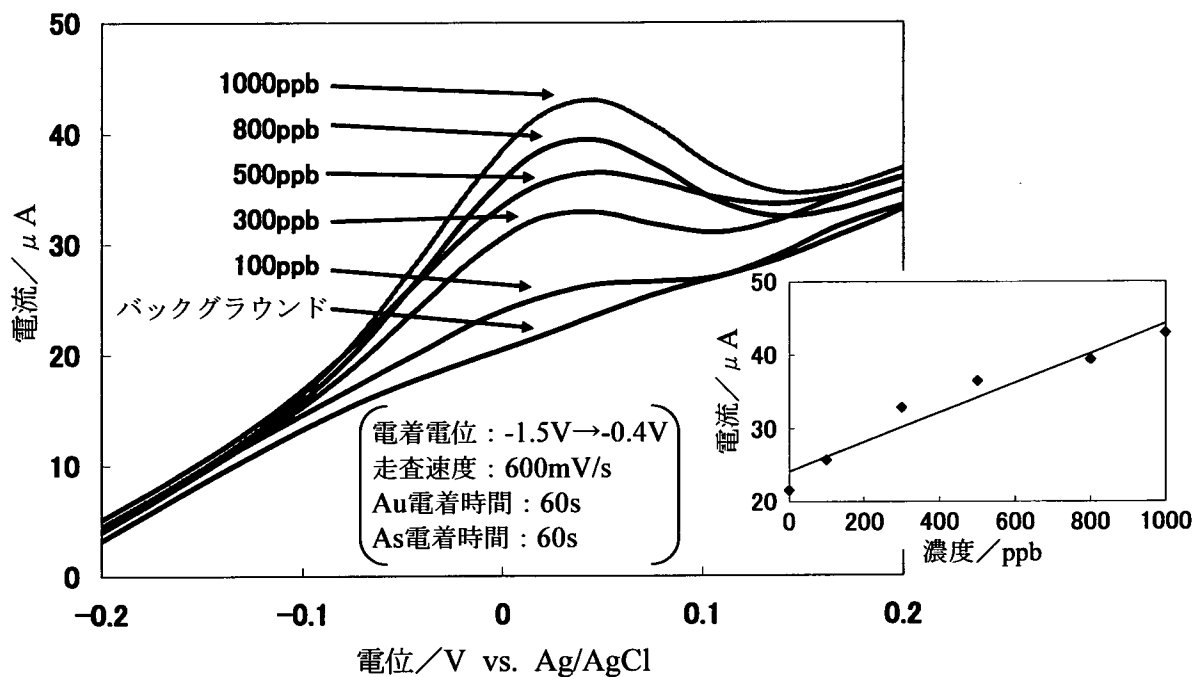
[図13]



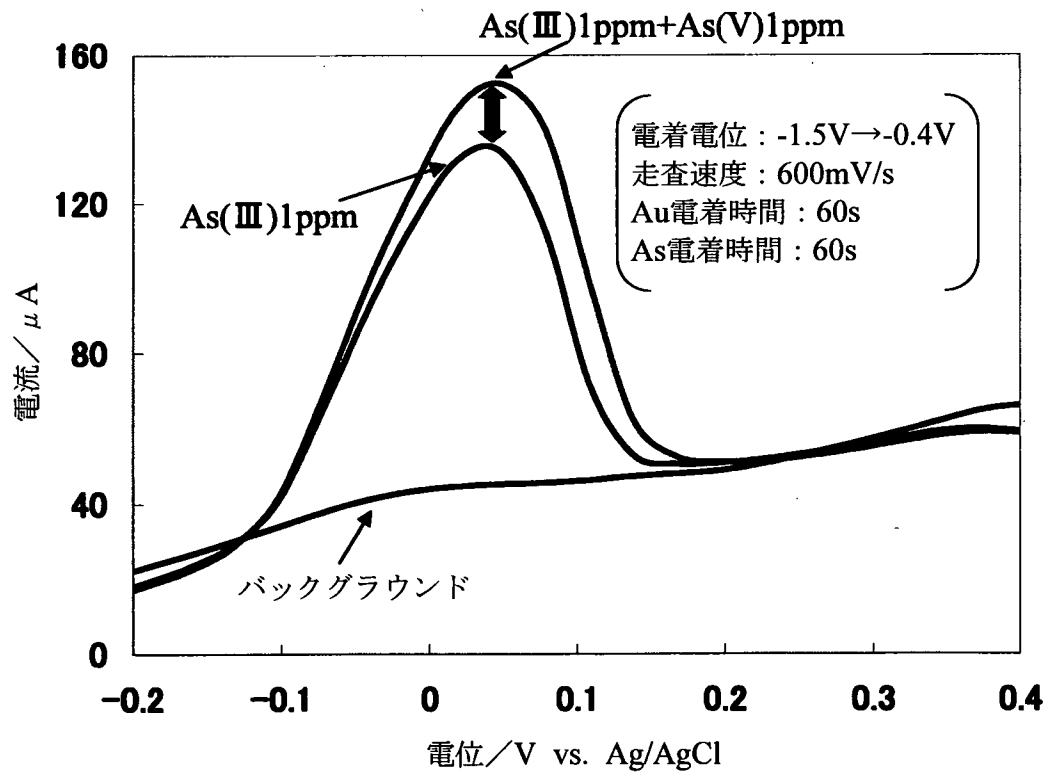
[図14]



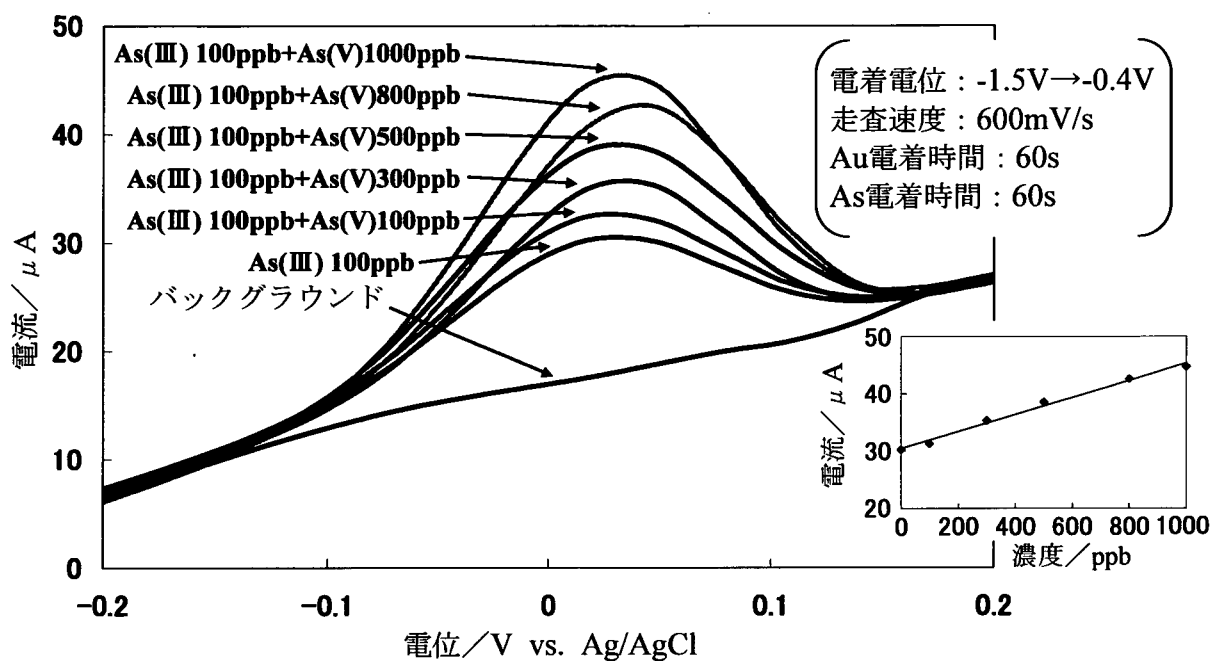
[図15]



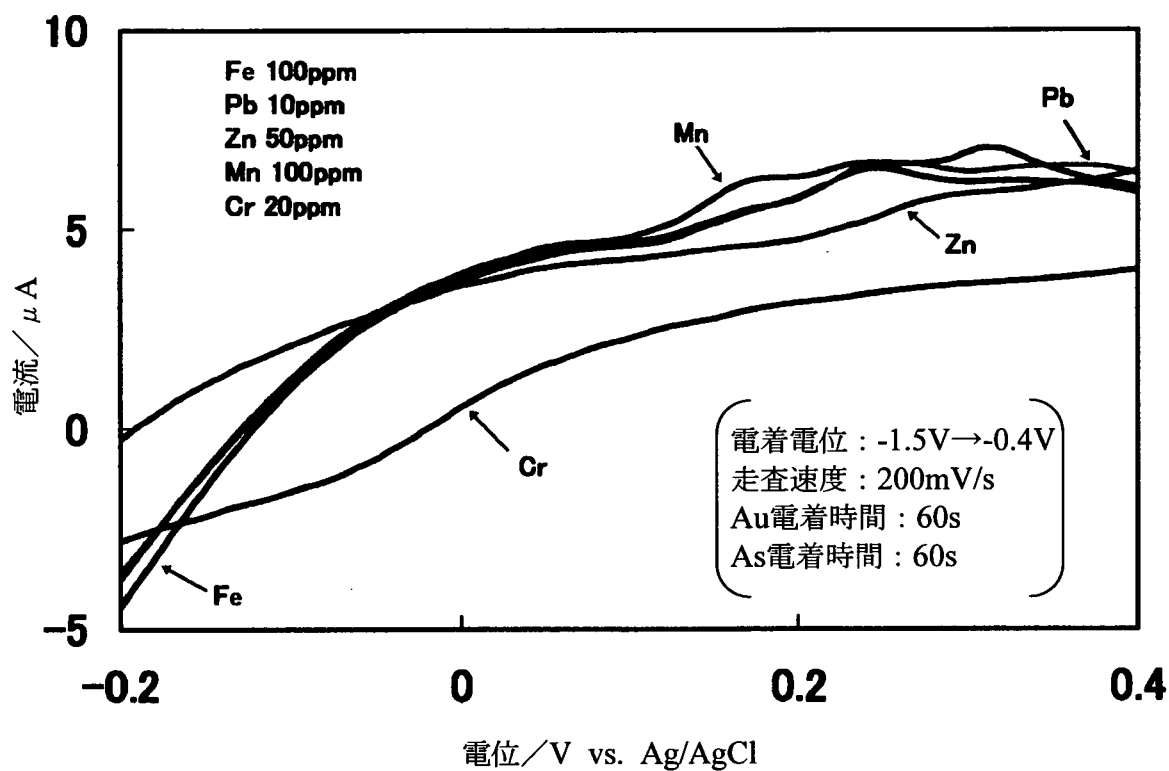
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/051413

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/48(2006.01) i, 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)

G01N27/48, 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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JMEDPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-98281 A (Keio University), 13 April, 2006 (13.04.06), Par. Nos. [0015] to [0022], [0033] (Family: none)	1-9, 12-18 10, 11
A	JP 2006-189400 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 July, 2006 (20.07.06), Full text; all drawings (Family: none)	1-18

☐ 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
10 April, 2008 (10.04.08)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2008 (22.04.08)

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. G01N27/48(2006.01)i, 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（I P C））

Int.Cl. G01N27/48, 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	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 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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）

JMEDPlus(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 請求の範囲の番号
X	JP 2006-98281 A（学校法人慶應義塾）2006.04.13, 段落【0015】 - 【0022】 , 【0033】	1-9, 12-18
A	（ファミリーなし）	10, 11
A	JP 2006-189400 A（積水化学工業株式会社）2006.07.20, 全文, 全図 （ファミリーなし）	1-18

☐ 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

1 0 . 0 4 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 4 . 2 0 0 8

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）

柏木 一浩

2 J

3 4 9 5

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