

(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
2010年7月1日(01.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/073875 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 4/18 (2006.01) G01N 27/36 (2006.01)
C03C 3/21 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/070030
- (22) 国際出願日: 2009年11月27日(27.11.2009)
- (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 2008-329713 2008年12月25日(25.12.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人三重大学(MIE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5148507 三重県津市栗真町屋町1577 Mie (JP). 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): 橋本 忠範(HASHIMOTO, Tadanori) [JP/JP]; 〒5148507 三重県津市栗真町屋町1577 三重大学大学院工学研究科内 Mie (JP). 石原 篤(ISHIHARA, Atsushi) [JP/JP]; 〒5148507 三重県津市栗真町屋町1577 三重大学大学院工学研究科内 Mie (JP).

西尾 友志(NISHIO, Yuji) [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).

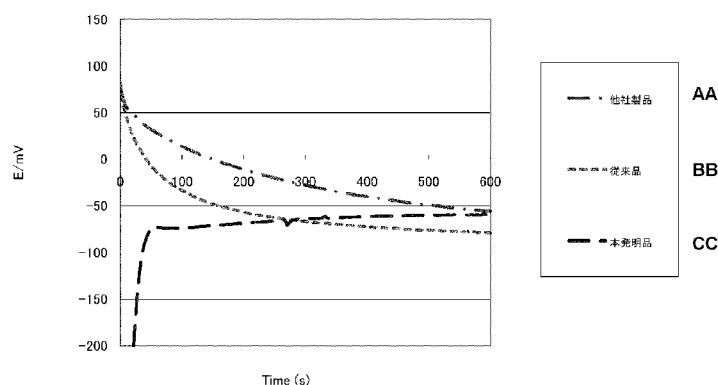
- (74) 代理人: 西村 竜平(NISHIMURA, Ryuhei); 〒6040857 京都府京都市中京区烏丸通二条上る蒔絵屋町267番地 烏丸二条ビル3階 Kyoto (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: RESPONSIVE GLASS MEMBRANE FOR ION-SELECTIVE ELECTRODE, AND ION-SELECTIVE ELECTRODE

(54) 発明の名称: イオン選択性電極用応答ガラス膜及びイオン選択性電極

[図3]



AA PRODUCT OF A COMPANY
BB CONVENTIONAL PRODUCT
CC PRODUCT OF THE INVENTION

(57) Abstract: A responsive glass membrane (3) for ion-selective electrodes which has semiconductivity and excellent responsiveness to ions, and an ion-selective electrode (1) provided with the glass membrane. The glass membrane comprises an oxide glass containing Me having an oxidation number of +n and Me' having an oxidation number of +(n+m) (Me and Me' represent transition metals belonging to the d-block elements and may be the same or different; n is an integer of 1 or larger; and m is an integer of 1-3) in an (Me having an oxidation number of +n)/(Me' having an oxidation number of +(n+m)) molar ratio of 0.0001-0.6.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/073875 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

半導性を示し、イオン応答性に優れたイオン選択性電極用応答ガラス膜 3 及びそれを備えたイオン選択性電極 1 を提供するものであり、酸化数が $+n$ である Me と酸化数が $+(n \pm m)$ である Me' (Me 及び Me' は d ブロック元素の遷移金属を表し、 Me 及び Me' は同じでも異なってもよく、 n は 1 以上の整数を表し、 m は 1 ～ 3 の整数を表す。)とを、(酸化数が $+n$ である Me) / (酸化数が $+(n \pm m)$ である Me') = 0.0001 ～ 0.6 のモル比で含有する酸化物ガラスからなるようにしてある。

明 細 書

発明の名称：

イオン選択性電極用応答ガラス膜及びイオン選択性電極

技術分野

[0001] この発明は、半導性を示し、イオン応答性に優れたイオン選択性電極用応答ガラス膜及びそれを備えたイオン選択性電極に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、イオン選択性電極に用いられる応答ガラス膜は、リチウムイオン (Li^+) 等のイオン導電物質を媒介物質としてイオン応答性を発現している。しかしながら、このようなイオン導電物質を含有するガラスはガラス骨格の結合数が少ないため、耐久性に劣るという欠点を有する。

[0003] また、イオン導電物質を含有するガラスは組成が複雑になり、イオン導電カチオンが他のカチオンと競合する混合カチオン効果を発現しやすくなる。混合カチオン効果が発現すると、ガラス中のイオン導電物質の移動が阻害されるので、イオン導電物質を含有するガラスをイオン選択性電極の応答ガラス膜に使用するとガラス膜抵抗の増大を招く。

[0004] 更に、イオン導電物質を含有する応答ガラス膜を水溶液中に浸漬すると、イオン導電物質や他のカチオンが水溶液中に溶解して次第に水和層が厚くなり、イオン応答性が低下するという問題点もある。

[0005] 加えて、近時、環境保護の観点から廃棄されたガラスの再利用が推進されているが、イオン導電物質を含有するガラスは組成が複雑であるので、再生が困難である。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで本発明は、半導性を示し、イオン応答性に優れたイオン選択性電極用応答ガラス膜及びそれを備えたイオン選択性電極を提供すべく図ったものである。

課題を解決するための手段

- [0007] すなわち本発明に係るイオン選択性電極用応答ガラス膜は、酸化数が $+n$ である Me と酸化数が $+(n \pm m)$ である Me' (Me 及び Me' はdブロック元素の遷移金属を表し、 Me 及び Me' は同じでも異なってもよく、 n は1以上の整数を表し、 m は1～3の整数を表す。)とを、(酸化数が $+n$ である Me) / (酸化数が $+(n \pm m)$ である Me') = 0.0001～0.6のモル比で含有する酸化物ガラスからなることを特徴とする。
- [0008] このようなものであれば、応答ガラス膜表面では、 $Me-O^-$ がカチオンとの間で電子の授受を行い、応答ガラス膜中では、 $Me^{n+}-O-Me'^{(n \pm m)+}$ と $Me'^{(n \pm m)+}-O-Me^{n+}$ とが相互に変換してホッピング伝導が起こり電子が伝達されると推測される。このため、本発明で用いられる酸化物ガラスはイオン導電物質を含有していなくとも電気伝導性を示すことができ、イオン応答性を発現することが可能となる。
- [0009] また、本発明に係るイオン選択性電極用応答ガラス膜は、イオン導電物質を含有しない酸化物ガラスからなるので、イオン導電物質を含有するものに比べて、以下のような有利な特徴を有する。すなわち、(1) ガラス骨格の結合数がより多くなるので耐久性・耐蝕性が向上する。(2) イオン導電性ではなく、電子導電性であるため、電気抵抗(比抵抗)が低下してイオン応答性が向上する。(3) 電気抵抗(比抵抗)が低いので膜厚を厚くして強度を向上することができる。(4) 組成が単純であるのでガラスの再生が容易である。(5) 水溶液中に浸漬してもイオン導電カチオンが溶出することがないので、使用に伴い水和層の厚さが増してイオン応答速度が低下することがない。(6) 極性有機溶媒中に浸漬してもイオン導電物質がガラス膜表面に局在したり溶媒中に引き抜かれたりして電気伝導性が阻害されることがないので極性有機溶媒中でも高いイオン応答速度を維持することができる。
- [0010] 本発明で用いられる酸化物ガラスとしては、リン酸塩ガラス、ケイ酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス又はオキシナイトライドガラスが挙げられる。
- [0011] また、本発明で用いられる酸化物ガラスは、Sc、Y、ランタノイド等の

3族の元素を含有していてもよく、また、原料として、酸化バリウム（BaO）、酸化カルシウム（CaO）、酸化ストロンチウム（SrO）等のアルカリ土類金属の酸化物を含有していてもよい。

[0012] 本発明のイオン選択性電極用応答ガラス膜を備えているイオン選択性電極もまた、本発明の1つである。すなわち、本発明に係るイオン選択性電極は、酸化数が $+n$ である Me と酸化数が $+(n \pm m)$ である Me' （ Me 及び Me' はdブロック元素の遷移金属を表し、 Me 及び Me' は同じでも異なってもよく、 n は1以上の整数を表し、 m は1～3の整数を表す。）とを、（酸化数が $+n$ である Me ）／（酸化数が $+(n \pm m)$ である Me' ）＝0.0001～0.6のモル比で含有する酸化物ガラスからなる応答ガラス膜を備えていることを特徴とする。

発明の効果

[0013] このように本発明によれば、耐久性・耐蝕性に優れ、長寿命であり、比抵抗が低く、膜厚を厚くしてタフガラス化することが可能な酸化物ガラスからなる応答ガラス膜及びそれを備えたガラス電極を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の一実施形態におけるガラス電極の内部構造を1部示す部分破断図。

[図2]図1における応答ガラス膜近傍の拡大図。

[図3] $70TiO_2-30P_2O_5$ の組成を有する応答ガラス膜を備えたpHガラス電極の極性有機溶媒中での応答性を示すグラフ。

[図4] $74TiO_2-26P_2O_5$ の組成を有する応答ガラス膜を備えたpHガラス電極の水性溶媒中での応答性を示すグラフ。

[図5]他の実施形態におけるガラス電極の内部構造を1部示す部分破断図。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下に、本発明の一実施形態を、図面を参照して説明する。

[0016] 本実施形態に係るイオン選択性電極1は、図1及び図2に示すように、円筒状のガラス製の支持管2と、その支持管2の先端部に接合した応答ガラス

膜 3 とを備えたガラス電極であり、例えば、プロトン (H^+)、カリウムイオン (K^+)、ナトリウムイオン (Na^+)、アンモニウムイオン (NH_4^+)、銀イオン (Ag^+) 等のイオン種に選択的に応答するものである。

[0017] 支持管 2 には、内部電極 4 が収容してあり、かつ、内部液 5 が充填してある。内部電極 4 には、リード線 6 が接続してあり、リード線 6 はこの支持管 2 の基端部から外部に延出し図示しないイオン濃度計本体に接続されるようにしてある。

[0018] 内部電極 4 としては、例えば $Ag/AgCl$ 電極等が用いられ、内部液 5 としては、例えば pH 7 に調整した塩化カリウム溶液等が用いられる。

[0019] 応答ガラス膜 3 は、先端部が略半球状をなすようにブロー成形してある円筒状のものであり、この応答ガラス膜 3 を前記支持管 2 に接合するには、応答ガラス膜 3 に用いられる酸化物ガラスを、例えば千数百度に保たれた炉内で熔融状態にしておき、そこに支持管 2 の先端部を浸漬した後、所定速度で引き上げ、ブローするといった方法がとられる。

[0020] また、リチウムイオンを含有するガラス（以下、リチウムガラスという。）では、屈伏点が失透領域に含まれるのに対して、以下に詳述する酸化物ガラスでは、屈伏点が失透領域に含まれない。また、当該酸化物ガラスは、リチウムガラスの場合に起こり得る金型又は金型の離型剤等との反応を回避することが可能である。このため、このような酸化物ガラスを用いた応答ガラス膜 3 は、従来のリチウムガラスでは不可能であった金型を用いたプレス加工により成形することも可能である。

[0021] 応答ガラス膜 3 は、酸化数が $+n$ である Me と酸化数が $+(n \pm m)$ である Me' (Me 及び Me' は d ブロック元素の遷移金属を表し、 Me 及び Me' は同じでも異なってもよく、 n は 1 以上の整数を表し、 m は 1 ~ 3 の整数を表す。) とを、 $(\text{酸化数が } +n \text{ である } Me) / (\text{酸化数が } +(n \pm m) \text{ である } Me') = 0.0001 \sim 0.6$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.6$ のモル比で含有する酸化物ガラスからなるものである。当該モル比が 0.6 を超えると、ガラス化が困難であり、当該モル比が 0.0001 未満である

と、イオン応答性に必要な電気伝導性が発現しない。

[0022] Me 及び Me' としては d ブロック元素の遷移金属であれば特に限定されず、例えば、 Ti 、 V 、 Mo 、 W 、 Fe 、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Ce 等が挙げられる。

[0023] このような応答ガラス膜 3 においては、その表面では、 $Me-O^-$ がカチオンとの間で電子の授受を行い、その内部では、 $Me^{n+}-O-Me'^{(n\pm m)+}$ と $Me'^{(n\pm m)+}-O-Me'^{n+}$ とが相互に変換してホッピング伝導が起こり電子が伝達されることによって電気伝導性が発現し、この結果イオン応答性が発現すると推測される。

[0024] 具体的には、例えば、 Me 及び Me' がいずれも Ti である場合、応答ガラス膜 3 の表面では、チタノール基がカチオンとの間で電子の授受を行い、応答ガラス膜 3 の内部では、 $Ti^{3+}-O-Ti^{4+}$ と $Ti^{4+}-O-Ti^{3+}$ とが相互に変換してホッピング伝導が起こり電子が伝達される。

[0025] また、 Me 及び Me' がいずれも Fe である場合は、 $Fe^{2+}-O-Fe^{3+}$ と $Fe^{3+}-O-Fe^{2+}$ とが相互に変換してホッピング伝導が起こり、 Me 及び Me' がいずれも V である場合は、 $V^{4+}-O-V^{5+}$ と $V^{5+}-O-V^{4+}$ とが相互に変換してホッピング伝導が起こる。

[0026] 更に、 Me が Fe で Me' が V である場合は、例えば、 $Fe^{2+}-O-V^{5+}$ 、 $Fe^{3+}-O-V^{4+}$ 、 $Fe^{3+}-O-V^{5+}$ 及び $Fe^{2+}-O-V^{4+}$ が相互に変換してホッピング伝導が起こる。

[0027] Me と Me' との酸化数が離れている場合は、電子の移動がスムーズになり、結果として比抵抗が下がる効果にあり、 Me と Me' とが互いに異なる元素である場合は、ガラス化しやすいという効果がある。

[0028] なお、 Ti 以外の Me (又は Me') が取り得る酸化数はそれぞれ下記表 1 に記載のとおりである。

[0029]

[表1]

Me	安定な酸化数(それに準ずる酸化数)
V	4,5(3,2,1,0,-1)
Mo	5,6(0,1,2,3,4,-2)
W	5,6(0,1,2,3,4,-2)
Fe	2,3(4,5,6,0,2)
Cr	2,3(6,0,1,4,5,-1,-2)
Mn	2,3(-3,-1,0,1,4,5,6,7)
Co	2,3(-1,0,1,4,5)
Ni	1,2(-1,0,3,4)
Cu	1,2(3)
Ce	3,4

[0030] 応答ガラス膜3を構成する酸化物ガラスは、リン酸塩ガラス、ケイ酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス、及び、オキシナイトライドガラスのいずれであってもよいが、なかでもリン酸塩ガラスが好ましい。このようなリン酸塩ガラスを応答ガラス膜3に用いると、ガラス電極1自体の軽量化を図ることができるうえ、電気抵抗（比抵抗）が低いことからイオン応答性を向上させることもできる。そして、電気抵抗（比抵抗）が低いため、機械的強度等も考慮し、歪みを柔軟に設定することができ、応答ガラス膜3を設計する際の自由度を大幅に高めることができる。

[0031] 更に、応答ガラス膜3を構成する酸化物ガラスは、原料として、例えば Al_2O_3 等の酸化数が+3～+5である金属の酸化物を含有していてもよい。このようなものであれば、耐蝕性がより向上しうる。

[0032] また、応答ガラス膜3を構成する酸化物ガラスは、Sc、Y、ランタノイド等の3族の元素を含有していてもよい。このようなものであれば、アルカリ誤差を低減することができる。これらの3族の元素は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0033] 更に、応答ガラス膜3を構成する酸化物ガラスは、原料として、酸化バリウム（BaO）、酸化カルシウム（CaO）、酸化ストロンチウム（SrO）等のアルカリ土類金属の酸化物を含有していてもよい。このようなものであれば、アルカリ応答性を抑制することができる。これらの酸化物は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0034] 本実施形態において応答ガラス膜3を構成する酸化物ガラスとしては、比

抵抗が $3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるものが好ましい。比抵抗が $3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると感度が50%を下回ることがあり、十分なイオン応答性が得られない場合がある。なお、ここで、感度とは、ネルンスト応答における理論値を100%として表した値である。

[0035] このような応答ガラス膜3を構成する酸化物ガラスは、例えば、MeとMe'とが同じものである場合、 $+(n \pm m)$ であるMeの酸化物、更に必要に応じて酸化数が $+n$ であるMeの酸化物を含む原料化合物を秤量・混合し、 N_2 ガス等による還元雰囲気下で熔融した後、冷却することにより製造される。この際、熔融を還元雰囲気下で行うのは、ガラス中のMeが酸化数 $+(n \pm m)$ であるものに偏るのを防ぐためである。

[0036] 応答ガラス膜3のイオン応答性を向上させるためには、更に200～1000℃でアニーリングを行い、応答ガラス膜3の表面のみを酸化して、Me-O-を増加させてもよい。また、MeがTiである場合は、応答ガラス膜3の表面のみを酸化することにより、応答ガラス膜3表面のチタノール基を増加して、応答ガラス膜3内部における電子伝達は阻害せずに、光触媒作用を発現させることも可能となる。

[0037] ガラス電極1を用いて試料溶液のイオン濃度を測定する際には、ガラス電極1の応答ガラス膜3をイオン濃度を求めたい試料溶液に浸すと、応答ガラス膜3に内部液5と試料溶液との間のイオン濃度の差に応じた起電力が生じる。この起電力を、図示しない比較電極を用いて、ガラス電極1の内部電極4と比較電極の内部電極の電位差（電圧）として測定してイオン濃度を算出する。この起電力は温度によって変動するため、温度素子を用い、この出力信号値をパラメータとして前記電位差を補正して、試料溶液のイオン濃度を算出しイオン濃度計本体に表示することが好ましい。

[0038] 本実施形態における応答ガラス膜3として、70mol% TiO_2 と30mol% P_2O_5 とからなるチタノリン酸ガラスから構成されたものを作製した。当該チタノリン酸ガラスの $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ （モル比）を光吸収スペクトル法で調べたところ、0.06～0.15であった。この応答ガラス膜3を備

えたガラス電極 1（本発明品）の極性有機溶媒中での pH 応答性を調べるために、pH 7 の水性緩衝液から 99.5% エタノールに測定液を切り替えたときの pH 応答性（指示安定性）を調べた。この際、比較として、従来のリチウムシリケートガラスからなる応答ガラス膜を備えた電極（従来品）と、他社の非水溶媒用電極（他社製品）を用いた。その結果、図 3 のグラフに示すように、本発明品の pH 応答性は抜きんでて優れていた。

[0039] また、本実施形態における応答ガラス膜 3 として、更に、74 mol% TiO_2 と 26 mol% P_2O_5 とからなるチタノリン酸ガラスから構成されるものを作製した。当該チタノリン酸ガラスの Ti^{3+}/Ti^{4+} （モル比）を光吸収スペクトル法で調べたところ、 $10^{-4} \sim 0.2$ であった。この応答ガラス膜 3 を備えたガラス電極 1 を作製し、水性の緩衝液を用いて pH 7 → pH 4 → pH 9 の順で電位測定を 3 回行ったところ、図 4 のグラフに示すように、良好な pH 応答性を示した。また、この電位測定の結果から、pH 4 - 9 間の pH 感度を求めたところ 79.6% であった。なおここで、「感度」とは、ネルンスト応答における理論値を 100% として表した値である。

[0040] また、本ガラス電極 1 は、アルカリ水溶液（pH 13）の測定に使用した後、酸で洗浄することにより、アルカリ水溶液測定前と同等の応答性を回復することが可能であると思われる。

[0041] したがって、このように構成した本実施形態に係るガラス電極 1 によれば、応答ガラス膜 3 に用いられる酸化物ガラスがイオン導電物質を含有していなくとも電気伝導性を示すので、良好なイオン応答性を発現することが可能となる。

[0042] また、ガラス電極 1 の応答ガラス膜 3 は、イオン導電物質を含有しない酸化物ガラスからなるので、イオン導電物質を含有するものに比べて、以下のような有利な特徴を有する。すなわち、（１）ガラス骨格の結合数がより多くなるので耐久性・耐蝕性が向上する。（２）イオン導電性ではなく、電子導電性であるため、電気抵抗（比抵抗）が低下してイオン応答性が向上する。（３）電気抵抗（比抵抗）が低いので膜厚を厚くして強度を向上すること

ができる。（４）組成が単純であるのでガラスの再生が容易である。（５）水溶液中に浸漬してもイオン導電カチオンが溶出することがないので、使用に伴い水和層の厚さが増してイオン応答速度が低下することがない。（６）極性有機溶媒中に浸漬してもイオン導電物質がガラス膜表面に局在したり溶媒中に引き抜かれたりして電気伝導性が阻害されることがないので極性有機溶媒中でも高いイオン応答速度を維持することができる。

[0043] なお、本発明は、前記実施形態に限られるものではない。

[0044] 例えば、本発明のイオン選択性電極はガラス電極１に限られず、ガラス電極と比較電極を一体化した複合電極や、複合電極に更に温度補償電極を加えて一体化した一本電極であってもよい。

[0045] また、本発明に係るガラス電極１の応答ガラス膜３は、比抵抗が低く膜厚を厚くしても良好なイオン応答性を発現することができるので、板状の酸化物ガラスを切削研磨することにより作製されたものや、熔融した酸化物ガラスを所定の型に流し込んで成型することによって作製されたものであってもよい。このようにして得られた応答ガラス膜３は機械的強度が高いため、接着剤又は機械的な機構（メカニカルシール）を用いて支持管２の一端開口部に接合して封止することにより、図５に示すようなガラス電極１を作製することができる。このような構成を有するガラス電極１の支持管２としては、例えば、耐食性や機械的強度に優れたホウケイ酸塩ガラスやフッ素樹脂等からなるものを用いることができる。

[0046] その他、本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能であることは言うまでもない。

産業上の利用可能性

[0047] 本発明によれば、耐久性・耐蝕性に優れ、長寿命であり、比抵抗が低く、膜厚を厚くしてタフガラス化することが可能な酸化物ガラスからなる応答ガラス膜及びそれを備えたガラス電極を得ることができる。また、本発明に係る応答ガラス膜は、組成が単純であるので、再生が容易であり、環境保護の点からも優れている。

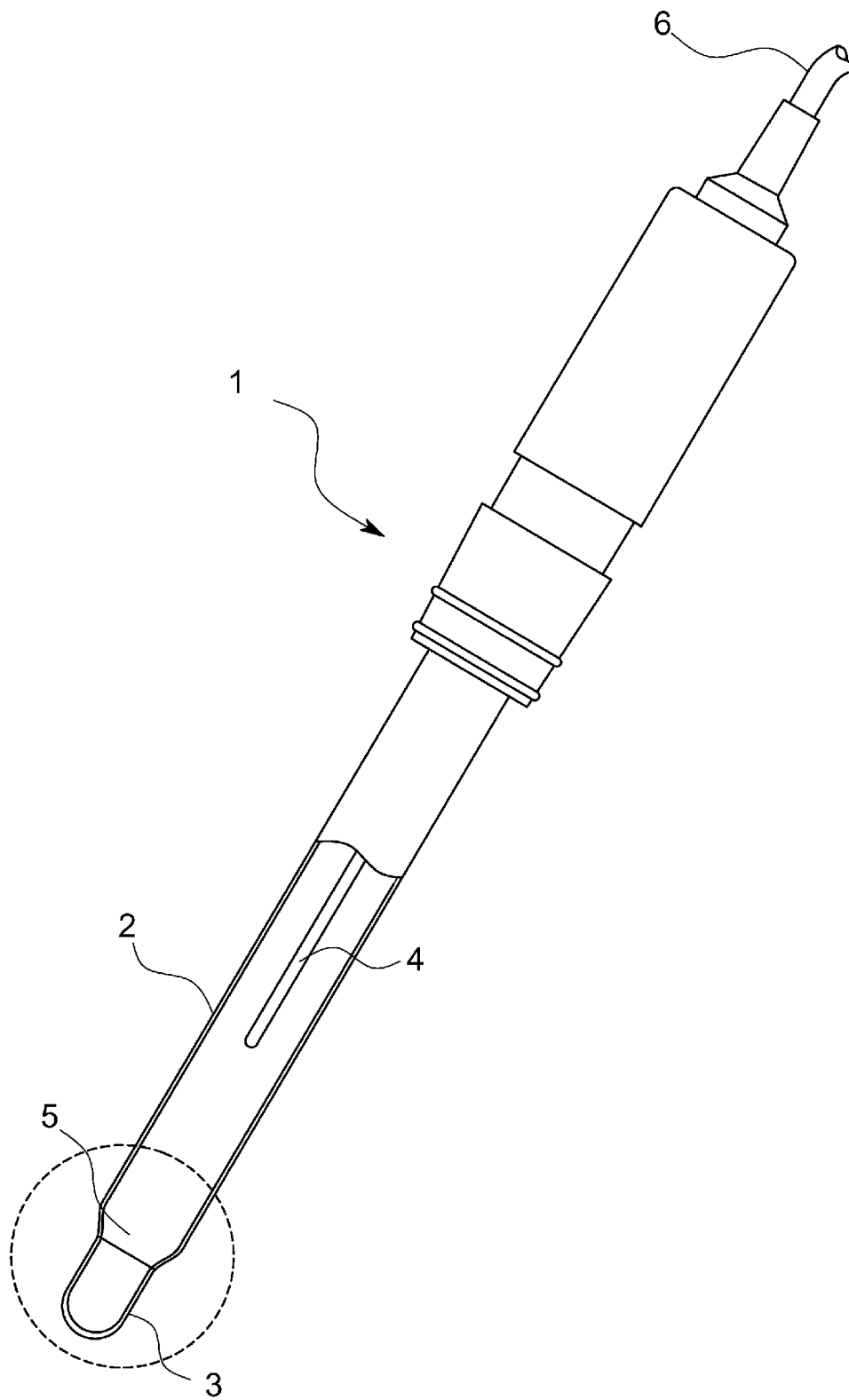
符号の説明

- [0048] 1…ガラス電極
2…支持管
3…応答ガラス膜
4…内部電極
5…内部液
6…リード線

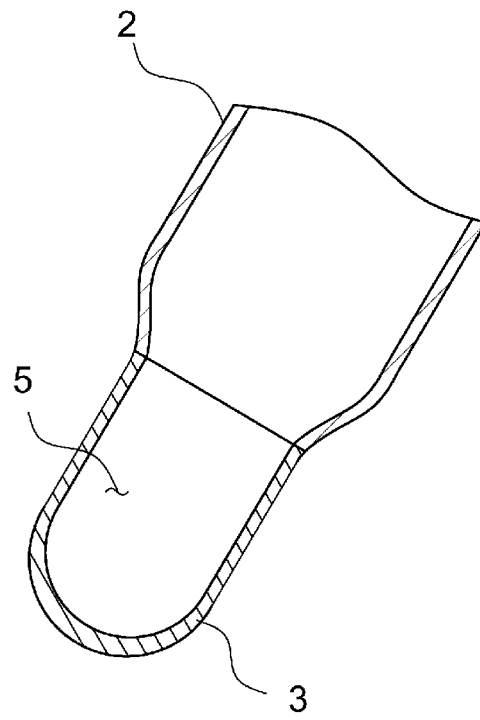
請求の範囲

- [請求項1] 酸化数が $+n$ である Me と酸化数が $+(n \pm m)$ である Me' (Me 及び Me' はdブロック元素の遷移金属を表し、 Me 及び Me' は同じでも異なってもよく、 n は1以上の整数を表し、 m は1～3の整数を表す。)とを、(酸化数が $+n$ である Me) / (酸化数が $+(n \pm m)$ である Me') = 0.0001～0.6のモル比で含有する酸化物ガラスからなることを特徴とするイオン選択性電極用応答ガラス膜。
- [請求項2] 前記酸化物ガラスが、リン酸塩ガラス、ケイ酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス又はオキシナイトライドガラスである請求項1記載のイオン選択性電極用応答ガラス膜。
- [請求項3] 前記酸化物ガラスが、3族の元素を含有する請求項1記載のイオン選択性電極用応答ガラス膜。
- [請求項4] 前記酸化物ガラスが、原料として、アルカリ土類金属の酸化物を含有する請求項1記載のイオン選択性電極用応答ガラス膜。
- [請求項5] 酸化数が $+n$ である Me と酸化数が $+(n \pm m)$ である Me' (Me 及び Me' はdブロック元素の遷移金属を表し、 Me 及び Me' は同じでも異なってもよく、 n は1以上の整数を表し、 m は1～3の整数を表す。)とを、(酸化数が $+n$ である Me) / (酸化数が $+(n \pm m)$ である Me') = 0.0001～0.6のモル比で含有する酸化物ガラスからなる応答ガラス膜を備えていることを特徴とするイオン選択性電極。

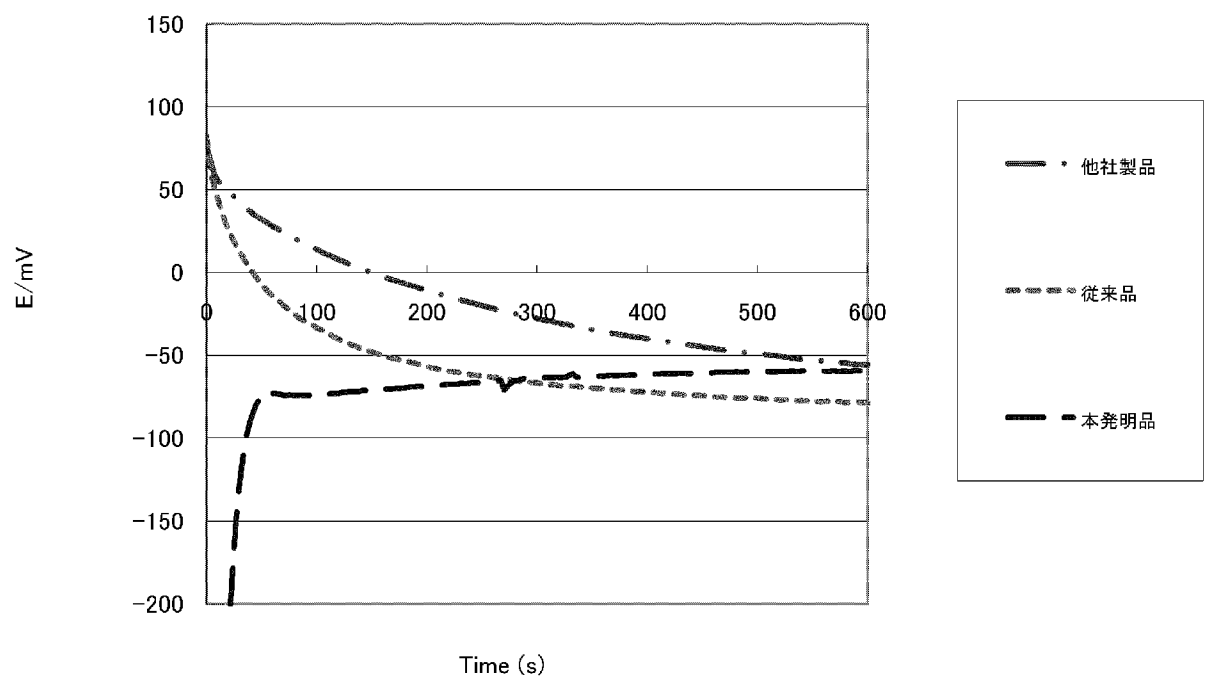
[図1]



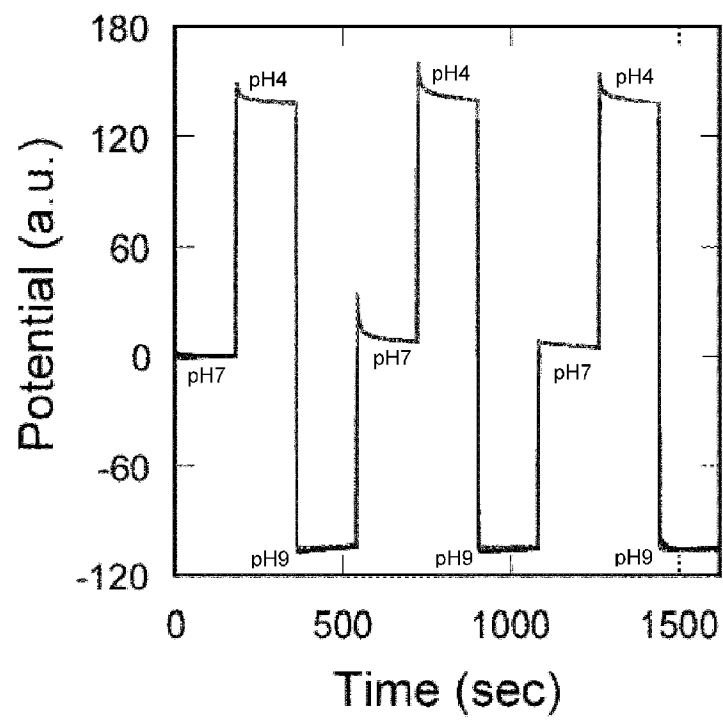
[図2]



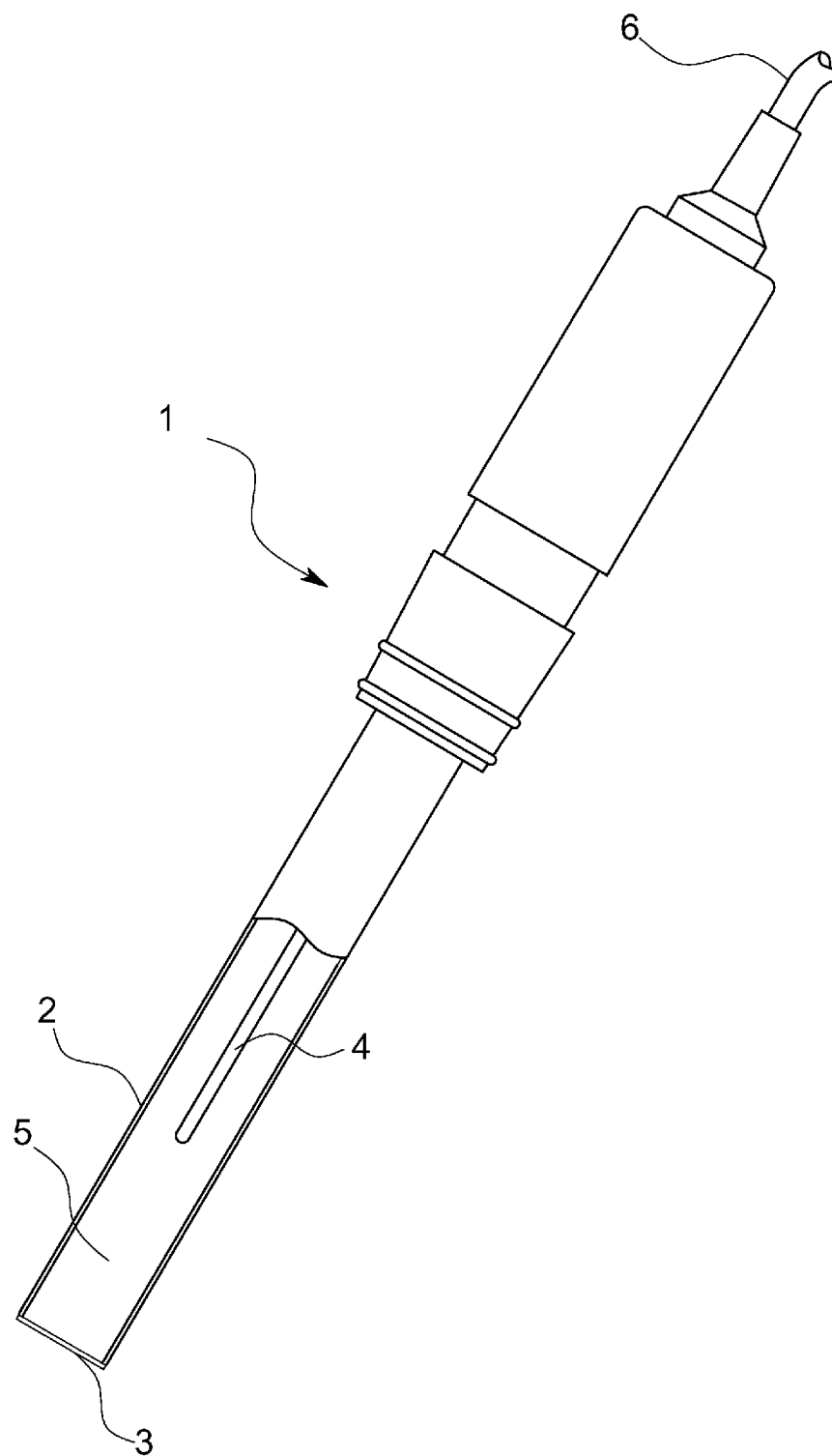
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C4/18(2006.01)i, C03C3/21(2006.01)i, G01N27/36(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)

C03C1/00-14/00, G01N27/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-241696 A (Mie University), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; paragraph [0024] & US 2008/207428 A1 & EP 1962086 A2	1-5
X	JP 60-200840 A (Tsuyoshi NOMURA), 11 October 1985 (11.10.1985), claims; page 3, upper left column, lines 12 to 20 (Family: none)	1-5
X A	JP 53-57895 A (Mihairu Mihairovicchi Shurutsu), 25 May 1978 (25.05.1978), claims; page 2, lower right column, lines 8 to 13 (Family: none)	1-3, 5 4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 January, 2010 (14.01.10)

Date of mailing of the international search report
02 February, 2010 (02.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070030

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 does not have a special technical feature, since the invention is described in the following documents. The inventions in claims 1 - 5 are not so linked as to form a single general inventive concept.

Documents: JP 2008-241696 A, JP 60-200840 A, JP 53-57895 A

Main Invention: claims 1 - 2

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C4/18(2006.01)i, C03C3/21(2006.01)i, G01N27/36(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. C03C1/00-14/00, G01N27/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-241696 A (国立大学法人三重大学) 2008. 10. 09, 特許請求の範囲、【0 0 2 4】 & US 2008/207428 A1 & EP 1962086 A2	1-5
X	JP 60-200840 A (野村 毅) 1985. 10. 11, 特許請求の範囲、第 3 頁左上欄 1 2 - 2 0 行 (ファミリーなし)	1-5
X A	JP 53-57895 A (ミハイル・ミハイロヴィツチ・シユルツ) 1978. 05. 25, 特許請求の範囲、第 2 頁右下欄 8 - 1 3 行 (ファミリーなし)	1-3, 5 4

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

3 8 3 7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献に記載されているから、特別な技術的特徴がなく、請求項1－5に係る発明は、単一の一般的発明概念を形成するように連関していない。

文献：JP 2008-241696 A, JP60-200840 A, JP 53-57895 A

主発明：請求項1－2

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。