

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6110871号

(P6110871)

(45) 発行日 平成29年4月5日(2017.4.5)

(24) 登録日 平成29年3月17日(2017.3.17)

(51) Int.Cl. F I  
**GO 1 N 27/49 (2006.01)** GO 1 N 27/49

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-544036 (P2014-544036)	(73) 特許権者	590000248
(86) (22) 出願日	平成24年11月30日 (2012.11.30)		コーニンクレッカ フィリップス エヌ
(65) 公表番号	特表2014-533845 (P2014-533845A)		ヴェ
(43) 公表日	平成26年12月15日 (2014.12.15)		KONINKLIJKE PHILIPS
(86) 国際出願番号	PCT/IB2012/056876		N. V.
(87) 国際公開番号	W02013/080182		オランダ国 5656 アーエー アイン
(87) 国際公開日	平成25年6月6日 (2013.6.6)		ドーフエン ハイテック キャンパス 5
審査請求日	平成27年11月26日 (2015.11.26)		High Tech Campus 5,
(31) 優先権主張番号	PCT/CN2011/083408		NL-5656 AE Eindhoven
(32) 優先日	平成23年12月2日 (2011.12.2)	(74) 代理人	110001690
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		特許業務法人M&Sパートナーズ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶液のpH値を検出するための方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶液のpH値を検出するためのpH値検出装置であって、

前記溶液中に挿入される第1の電極及び第2の電極であって、前記第1の電極は、遷移金属/遷移金属酸化物電極を含み、前記第2の電極は、前記溶液に対して不活性な不活性電極を含む、当該第1の電極及び第2の電極と、

前記第1の電極及び前記第2の電極にバイポーラ矩形電位パルス信号を印加するための電源と、

前記第1の電極及び前記第2の電極を通して流れる電流Iを検出するための、前記第1の電極と前記第2の電極との間に接続される電流検出手段と、

前記検出された電流Iに基づいて、前記溶液の前記pH値を計算するための計算ユニットと、を含む装置。

【請求項2】

前記遷移金属/遷移金属酸化物電極は、Ag/Ag<sub>2</sub>O電極、W/WO<sub>3</sub>電極、Mn/MnO電極、又はIr/IrO<sub>2</sub>電極から選択され、前記不活性電極は、Cu電極、Pt電極、Au電極、又はステンレス鋼電極から選択される、請求項1に記載の装置。

【請求項3】

前記pH値検出装置は、前記電流I及び前記pH値を相関させる関数を事前に記憶するための記憶ユニットを含む、請求項1に記載の装置。

【請求項4】

10

20

前記記憶ユニットは、前記電流 I 及び前記 pH 値を相関させる複数の関数を事前に記憶し、各関数は、前記検出される溶液のタイプに関連付けられ、前記 pH 値検出装置は、

前記複数の関数から或る関数を選択するために、前記検出される溶液の前記タイプを反映するデータの受信のためのユーザインターフェースを更に含む、請求項 3 に記載の装置。

【請求項 5】

前記計算ユニットは、前記検出された電流 I 及び前記事前に記憶された関数に従って、前記検出される溶液の前記 pH 値を計算する、請求項 3 又は 4 に記載の装置。

【請求項 6】

溶液の pH 値を検出する方法であって、

前記溶液中に挿入された第 1 の電極及び第 2 の電極であって、前記第 1 の電極は、遷移金属 / 遷移金属酸化物電極を含み、前記第 2 の電極は、前記溶液に対して不活性な不活性電極を含む、当該第 1 の電極及び第 2 の電極にバイポーラ矩形電位パルス信号を印加することと、

前記第 1 の電極及び前記第 2 の電極を通して流れる電流 I を検出することと、

前記検出された電流 I に基づいて、前記溶液の前記 pH 値を計算することと、を含む、方法。

【請求項 7】

前記遷移金属 / 遷移金属酸化物電極は、Ag / Ag<sub>2</sub>O 電極、W / WO<sub>3</sub> 電極、Mn / MnO 電極、又は Ir / IrO<sub>2</sub> 電極から選択され、前記不活性電極は、Cu 電極、Pt 電極、Au 電極、又はステンレス鋼電極から選択される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

記憶ユニットにより、前記電流 I 及び前記 pH 値を相関させる関数を事前に記憶することを更に含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

記憶ユニットにより、前記電流 I 及び前記 pH 値を相関させる複数の関数を事前に記憶し、各関数は、前記検出される溶液のタイプに関連付けられることを更に含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

前記複数の関数から或る関数を選択するために、前記検出される溶液の前記タイプを反映するデータをユーザインターフェースにより受信することを更に含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記検出される溶液の前記 pH 値は、前記検出された電流 I 及び前記事前に記憶された関数に基づいて計算される、請求項 9 又は 10 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、pH 値検出の分野、特に pH 値を検出する pH 値検出装置及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

pH は、溶液の化学的特性を特徴付けるための最も重要なパラメータの 1 つである。現在、ガラス電極は、溶液の pH 値を検出するための最も広く使用されているセンサである。幾つかの特定の状況において、例えば生体内用途において、pH センサが小型化されることが要求されるが、しかしながらガラスの脆弱性故に、pH センサ、例えばガラス電極の小型化は制限される。更に、幾つかの腐食環境において、例えばフッ化水素酸溶液において、ガラス電極は、pH 検出に適切に反応しない。

【0003】

10

20

30

40

50

ガラス電極は、産業用途に制限され、それを家庭電化製品に組み込むこともまた、潜在的な安全問題（ガラスの脆弱性）、専門のメンテナンス要件、及び短い寿命等のために非常に困難である。

【0004】

他方で、ガラス電極は、通常、先行技術において作用電極として使用され、且つ基準電極、例えば  $Ag / AgCl$ 、飽和カロメル電極と協働して使用される。カロメルや同類のものは、有毒であり環境を汚染するため、飽和カロメル電極の使用を回避するほうが良い。更に、基準電極の使用はまた、ガラス電極及び基準電極によって構成される電極対の高コスト及び困難なメンテナンスをもたらす。

【0005】

従って、上記の技術的問題を解決する緊急の必要性が当該技術分野に存在する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明は、先行技術に存在する欠点の一部を解決できる又は少なくとも未然に防ぐことができる改善された pH 値検出方式を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第1の態様に従って、pH 値検出装置が提供され、その装置は、溶液中に挿入される第1の電極及び第2の電極と、第1の電極及び第2の電極にバイポーラ矩形電位パルス信号を印加するための電源と、第1の電極及び第2の電極を通して流れる電流  $I$  を検出するための、第1の電極と第2の電極との間に接続される電流検出手段と、

検出された電流  $I$  に基づいて、溶液の pH 値を計算するための計算ユニットとを含み得る。

【0008】

本発明の実施形態において、第1の電極は、遷移金属 / 遷移金属酸化物電極を含んでも良く、第2の電極は、不活性電極を含んでも良い。遷移金属 / 遷移金属酸化物電極は、例えば  $Ag / Ag_2O$  電極、 $W / WO_3$  電極、 $Mn / MnO$  電極、又は  $Ir / IrO_2$  電極から選択され得、不活性電極は、例えば  $Cu$  電極、 $Pt$  電極、 $Au$  電極、又はステンレス鋼電極から選択され得る。好ましくは、遷移金属 / 遷移金属酸化物電極は、 $Ag / Ag_2O$  電極であり、不活性電極は、ステンレス鋼電極である。

【0009】

本発明の更なる実施形態において、本発明の pH 値検出装置は、電流  $I$  及び pH 値を相関させる関数を事前に記憶するための記憶ユニットを含んでも良い。代替として、記憶ユニットは、電流  $I$  及び pH 値を相関させる複数の関数を事前に記憶し、各関数は、検出される溶液のタイプと関連付けられる。

【0010】

代替として、pH 値検出装置は、前記複数の関数から或る関数を選択するために、検出される溶液のタイプを反映するデータの受信のためのユーザインターフェースを更に含んでも良い。

【0011】

代替として、計算ユニットは、検出された電流  $I$  及び事前に記憶された関数に従って、検出される溶液の pH 値を計算することができる。

【0012】

本発明の第2の態様によれば、pH 値を検出する方法が提供され、その方法は、溶液中に挿入された第1の電極及び第2の電極にバイポーラ矩形電位パルス信号を印加することと、

第1の電極及び第2の電極を通して流れる電流  $I$  を検出することと、

検出された電流  $I$  に基づいて、溶液の pH 値を計算することと

10

20

30

40

50

を含み得る。

【0013】

本発明の実施形態において、第1の電極は、遷移金属/遷移金属酸化物電極を含んでも良く、第2の電極は、不活性電極を含んでも良い。遷移金属/遷移金属酸化物電極は、例えばAg/Ag<sub>2</sub>O電極、W/WO<sub>3</sub>電極、Mn/MnO電極、又はIr/IrO<sub>2</sub>電極から選択され得、不活性電極は、例えばCu電極、Pt電極、Au電極、又はステンレス鋼電極から選択され得る。

【0014】

本発明の更なる実施形態において、本発明に従ってpH値を検出する方法は、電流I及びpH値を関連させる関数を事前に記憶することを更に含んでも良い。代替として、電流I及びpH値を相関させる複数の関数が、事前に記憶され得、各関数は、検出される溶液のタイプに関連付けられる。

10

【0015】

代替として、本発明に従ってpH値を検出する方法は、前記複数の関数から或る関数を選択するために、検出される溶液のタイプを反映するデータをユーザインターフェースから受信することを更に含んでも良い。

【0016】

代替として、本発明に従ってpH値を検出する方法は、検出された電流I及び事前に記憶された関数に基づいて、検出される溶液のpH値を計算することを更に含んでも良い。

【0017】

本発明の上記の設計によって、脆弱なガラス電極及び基準電極、例えばAg/AgCl飽和カロメル電極の使用が回避され得、それは、pH値検出装置の日常的なメンテナンスに対して、及び環境保護に対して好ましい効果を有し、それはまた、pH値検出装置の小型化及び簡易化に好ましい効果を有する。更に、検出される溶液のpH値を計算するために、電極対(第1の電極及び第2の電極によって構成される)を通して流れる電流を測定するだけということは、多くの利便性をもたらす、それらは、溶液のpH値における変化のリアルタイム監視を容易にし、それによって、とりわけ工業生産の分野に多くの予想外の恩恵をもたらす。

20

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の一態様によるpH値検出装置を概略的に示す。

30

【図2A】本発明の実施形態による記憶ユニット及び計算ユニットのレイアウト図を概略的に示す。

【図2B】本発明の別の実施形態による記憶ユニット、ユーザインターフェース、及び計算ユニットのレイアウト図を概略的に示す。

【図3】本発明において使用されるバイポーラ矩形電位パルス信号を概略的に示す。

【図4】本発明において測定された電流応答を概略的に示す。

【図5】部分最小二乗回帰(PLSR)用の電流応答の特性点を概略的に示す。

【図6A】PLSR計算から取得された予測pH値と実験pH値との間の近似関係を概略的に示し、この場合にAg/Ag<sub>2</sub>O電極が、作用電極として使用され、ステンレス鋼電極が、対向電極として使用される。

40

【図6B】PLSR計算から取得された予測pH値と実験pH値との間の近似関係を概略的に示し、この場合にW/WO<sub>3</sub>電極が、作用電極として使用され、ステンレス鋼電極が、対向電極として使用される。

【図7】本発明の別の態様に従ってpH値を検出する方法の流れ図を概略的に示す。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は、添付の図面及び例示的な実施形態に関連して以下で詳細に説明される。

【0020】

第1に、本発明の原理が、以下に紹介される。

50

## 【 0 0 2 1 】

電気化学において、作用電極及び対向電極は、通常、溶液のpH値を測定するために使用される。例えば、Ag / Ag<sub>2</sub>O電極が作用電極として使用され、Pt電極が対向電極として使用され、バイポーラ矩形電位パルス信号が、作用電極及び対向電極に印加される場合に、次の反応が発生する。

## 【 0 0 2 2 】

Ag / Ag<sub>2</sub>O電極が、陽極として働く場合に、  
 $2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{O} - 2 \text{e} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$  (1)

## 【 0 0 2 3 】

Ag / Ag<sub>2</sub>O電極が、陰極として働く場合に、  
 $\text{Ag}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$  (2)

10

## 【 0 0 2 4 】

上記の反応に基づいて、Ag / Ag<sub>2</sub>O電極の電位変化は、下記式に従って計算される。

## 【 0 0 2 5 】

例えば、Ag / Ag<sub>2</sub>O電極が、陽極として働く場合に、式(1)に示されているような反応が発生する。

## 【 数 1 】

$$\phi(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}) = \phi^\ominus(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}) + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{Ag}_2\text{O}][\text{H}^+]^2}{[\text{Ag}]^2}, \quad (3)$$

20

## 【 0 0 2 6 】

[Ag]<sup>-1</sup>、[Ag<sub>2</sub>O]<sup>-1</sup>と仮定すると、前記式(3)は、ほぼ  
 $\phi(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}) = \phi^\ominus(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}) + 0.0591 \lg [\text{H}^+] = \phi^\ominus(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}) - 0.0591 \text{pH}$  (4)  
 である。

## 【 0 0 2 7 】

溶液のpH値が、Ag / Ag<sub>2</sub>O電極の電位変化から取得されることが式(4)から理解され得る。Ag / Ag<sub>2</sub>O電極表面と溶液との間の反応プロセス中に、Ag / Ag<sub>2</sub>O電極の電位変化は、作用電極及び対向電極上に印加された外部電圧と一緒に重畳される。外部電圧が変化しないと仮定すると、酸化反応が、Ag / Ag<sub>2</sub>O電極の表面で発生する(Ag / Ag<sub>2</sub>O電極が陰極として働く場合、式(2)に示されているように、還元反応が、Ag / Ag<sub>2</sub>O電極の表面で発生する)ので、Ag / Ag<sub>2</sub>O電極表面と溶液との間の電位は変更される。溶液のインピーダンスが変更されないと仮定すると、作用電極及び対向電極を通して流れる電流Iは、Ag / Ag<sub>2</sub>O電極表面と溶液との間の電位変化と共に変更される。従って、Ag / Ag<sub>2</sub>O電極の電位変化は、作用電極及び対向電極を通して流れる捕捉された電流Iによって反映され得る。本発明は、まさに上記の原理に基づいて設計されている。

30

## 【 0 0 2 8 】

本発明の原理の紹介に続いて、本発明において使用される部分最小二乗回帰(PLSR)が、以下で説明される。

40

## 【 0 0 2 9 】

作用電極、例えばAg / Ag<sub>2</sub>O電極の表面と溶液との間の電位変化が、作用電極及び対向電極を通して流れる捕捉された電流Iによって反映され得ること、並びにAg / Ag<sub>2</sub>O電極表面及び溶液間の電位変化と溶液のpH値との間の線形関係(φ(Ag / Ag<sub>2</sub>O) - φ(Ag / Ag<sub>2</sub>O)) (式(4)に示されているような)が存在し、従って作用電極及び対向電極を通して流れる電流Iと溶液のpH値との間に線形関係式がまた存在することが、本発明の原理の上記の説明から理解され得る。後の2つの間の線形関係に基づいて、関連データを処理するために部分最小二乗回帰が利用され得る。処理手順は、以下に

50

紹介される。

【0030】

Xが、電流Iの特性値の入力ベクトル、即ち $\{x_0 \dots x_n\}$ であること、Yが、例えば水較正溶液のpH値を表す出力値であること、及びYとXとの間に線形関係式が存在すること、即ち、

$$Y = X B + g \quad (5)$$

を仮定する。

ここで、Bは、ベクトル $\{b_0 \dots b_n\}$ であり、gは、係数である。関数式(5)における決定されるベクトルB、及び係数gは、pH値を表すYと電流Iの特性値を表す入力ベクトルXとの間の線形関係を決定するために、例えば水較正溶液を用いることによって事前に決定され得る。例えば、本発明者が、水較正溶液の幾つか(できるだけ多く、一般に6超)のpH値を学習した場合に、作用電極及び対向電極を通して流れる電流のサンプルデータ $x_0 \dots x_n$ が、異なる時間サンプリング点における測定から取得される。これらのデータは、

【数2】

$$\begin{bmatrix} x_{00} & \dots & x_{0n} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{m0} & \dots & x_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_0 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix} + g = y \quad (6)$$

を得るために関数式(5)に入力される。

【0031】

データの最小変動は、B及びgを最適化することによって取得され得る。本発明において、本発明者は、B及びgを最適化するために、Matlab関数：plsregress(X, Y)を用いる。代替として、当業者はまた、B及びgを最適化するために、Maple、Mathematicaなどの他の数学ソフトウェアを用いることができる。獲得された知識又は関連する教科書に基づいて、当業者が、最適化された関数を用いることは、困難ではない。従って、これは、本明細書において詳細には説明されない。

【0032】

本発明者は、最適化されたB及びgを備えた関数式(5)を用いることによって、検出される溶液のpH値を計算するために、式(5)において、検出される溶液に対して取得された電流Iのサンプルデータ $x_0^a \dots x_m^a$ を代用することができる。この計算されたpH値は、検出される溶液の予測値として働くことができる。次に、本発明者は、検出される溶液用の計算されたpH値を、実際に測定されたpH値と適合させ、計算されたpH値間と実際に測定されたpH値との間に比較的小さな偏差しか存在しないことを見出す。従って、本発明者によって仮定されるように、pH値を表すYと電流Iの特性値を表す入力ベクトルXとの間の線形関係を事前に決定すること(即ちB及びgを決定すること)、及び電極対を通して流れる被測定電流Iによって、検出される溶液のpH値を計算することの目的が、筋道の通っていることが更に証明される。

【0033】

本発明の本発明者によって実行された関連する実験が、以下で紹介される。

【実施例】

【0034】

本発明者は、作用電極としてAg/Ag<sub>2</sub>O電極を用い、且つ対向電極としてステンレス鋼電極を用い、較正溶液は、水である。図3に示されているようなバイポーラ矩形電位パルス信号は、Ag/Ag<sub>2</sub>O電極及びステンレス鋼電極に印加され、その後、Ag/Ag<sub>2</sub>O電極及びステンレス鋼電極を通して流れる電流Iは、12の時間サンプリング点0s、1s、2s、3s、4s、4.9s、5.1s、6s、7s、8s、9s、10sで測定される。本発明者によって測定された実験データの6つのグループが、表1に列挙されている。

【表 1】

表1

サンプリング 時間	pH					
	4.14	5.68	6.54	7.81	8.93	9.83
0s	459.375	464.05	493.3875	484	502.0375	476.025
1s	51.27159	33.1067	31.85023	26.09739	22.96114	23.71239
2s	21.09898	14.49523	13.74091	11.97023	11.65932	11.04886
3s	15.08205	10.58545	10.32875	9.391466	9.400375	8.686341
4s	13.16091	8.941591	8.845989	8.180568	8.273705	7.6135
4.9s	11.35716	8.241386	8.145909	7.50558	7.63658	7.007432
5.1s	-471.663	-472.588	-504.313	-497.175	-511.763	-487.813
6s	-73.1394	-56.0642	-53.8794	-47.0853	-42.9628	-42.5068
7s	-57.0983	-42.7143	-39.4809	-33.521	-29.2886	-28.2759
8s	-47.368	-35.5136	-32.1443	-26.891	-22.8959	-21.861
9s	-41.0259	-31.0949	-27.7693	-22.8916	-19.1939	-18.2167
10s	-37.4951	-28.6738	-25.4182	-20.6586	-17.2081	-16.2645

10

## 【 0 0 3 5 】

例えば、第 1 の実験グループにおいて、水較正溶液の pH 値が 4 . 1 4 であり、且つサンプリング時点が、0 s、1 s、2 s、3 s、4 s、4 . 9 s、5 . 1 s、6 s、7 s、8 s、9 s、1 0 s である場合に、A g / A g <sub>2</sub> O 電極及びステンレス鋼電極を通して流れる被測定電流は、4 5 9 . 3 7 5、5 1 . 2 7 1 5 9 . . . - 3 7 . 4 9 5 1 である。例えば、第 2 の実験グループにおいて、水較正溶液の pH 値が 5 . 6 8 であり、且つサンプリング時点が、0 s、1 s、2 s、3 s、4 s、4 . 9 s、5 . 1 s、6 s、7 s、8 s、9 s、1 0 s である場合に、A g / A g <sub>2</sub> O 電極及びステンレス鋼電極を通して流れる被測定電流は、4 6 4 . 0 5、3 3 . 1 0 6 7 . . . - 2 8 . 6 7 3 8 である。第 3 ~ 第 6 の実験グループのデータに関しては、表 1 を参照されたい。次に、表 1 における 6 つのデータグループは、関数式 ( 5 ) に代入され、データの最小変動は、B 及び g を最適化することによって取得され得る。従って、B 及び g が、決定される。B 用の取得された値は、表 2 に列挙されている。

20

30

## 【表 2】

表2

B	
b0	0.048889924
b1	-0.04036251
b2	0.105352896
b3	0.142525159
b4	0.142602611
b5	0.130764991
b6	0.035473844
b7	0.199656442
b8	0.019698151
b9	-0.00752623
b10	-0.00778502
b11	-0.00772294

40

## 【 0 0 3 6 】

取得された係数  $g = 2 1 . 1 2 3$  である。

## 【 0 0 3 7 】

関数式 ( 5 ) における B 及び g 用の値が決定された後、被測定電流 I の特性点を表す X

50

と検出される溶液の pH 値を表す Y との間の線形関係もまた決定される。検出される溶液、例えば  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  緩衝溶液に関して、 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  電極及びステンレス鋼電極を  
通って流れる電流 I の特性点の値  $X \{x_0, x_1, \dots, x_{11}\}$  が、時間サンプリング点  
0 s、1 s、2 s、3 s、4 s、4.9 s、5.1 s、6 s、7 s、8 s、9 s、10 s  
におけるサンプリングによって取得され、その後、対応する pH 値が計算され得る。図 4  
は、実験において測定された電流応答、即ち  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  電極及びステンレス鋼電極を  
通って流れる電流 I の時間に対する変化曲線を概略的に示す。ここで、本発明者は、5 つ  
の期間（各期間は 10 s である）の電流応答を測定する。図 5 は、部分最小二乗回帰（P  
LSR）用の電流応答の特性点を概略的に示し、本発明者は、図の小円によって表されて  
いるように、一期間に 12 の特性点を押さえる。12 の特性点が対応する時間サンプリング  
10  
点は、それぞれ 0 s、1 s、2 s、3 s、4 s、4.9 s、5.1 s、6 s、7 s、8  
s、9 s、10 s である。計算の便宜のために、本発明者は、一期間として図 4 における  
5 s ~ 15 s の電流応答曲線を切り取り、図 5 における 0 s ~ 10 s の時間セグメントで  
示されているように、切り取られた期間の 0 s から時間を計算し始める。

#### 【0038】

図 6 A は、検出される溶液として  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  緩衝溶液を使用することによって、P  
LSR 計算から取得された予測 pH 値と、実験において測定された pH 値との間の近似関  
係を示す。例えば、計算された pH 値（予測 pH 値）が 3.9 である場合に、実際に測定  
された pH 値（測定 pH 値）は 4.1 である。予測 pH 値が 6.6 である場合に、測定 p  
H 値は、5.7 である。予測 pH 値が 6.2 である場合に、測定 pH 値は、6.5 である  
20  
。予測 pH 値が 8.1 である場合に、測定 pH 値は、7.8 である。予測 pH 値が 8.9  
である場合に、測定 pH 値は、8.8 である。予測 pH 値が 9.1 である場合に、測定 p  
H 値は、9.7 である。関数式（5）における決定された B 及び g と実際の状況との間に  
偏差があるように、使用される水較正溶液の pH 値及び検出される溶液の pH 値が、正確  
には一致しないので、予測 pH 値と測定 pH 値との間には偏差がある。予測 pH 値と測定  
pH 値との間の偏差は、実験条件によって引き起こされ得る。当業者によって学習され得  
ることは、pH 値検出がそれほど正確であることが要求されない幾つかの状況において、  
本発明の pH 値検出装置が、先行技術において使用されるガラス電極及び基準電極に取  
って代わるのに十分であるということである。

#### 【0039】

図 6 B は、本発明者が、作用電極として  $\text{W}/\text{WO}_3$  電極を使用し、対向電極としてステ  
ンレス鋼電極を使用し、且つ他の実験条件が、図 6 A における実験条件と同じである場合  
に、PLSR 計算から取得された予測 pH 値と実験において測定された pH 値との間の近  
似関係を示す。

#### 【0040】

本発明者によって使用される上記の較正溶液が、6 種類の水較正溶液（精度を向上させ  
るためにできるだけ多く）であり、各水較正溶液が、対応する pH 値を有し、例えば、表  
1 に示されているように、第 1 の種類の水較正溶液の pH 値が 4.14 であり、第 2 の種  
類の水較正溶液の pH 値が 5.68 である、... ことを指摘する。当業者は、複数の選択  
される較正溶液の pH 値範囲が、検出される溶液の pH 値範囲をカバーする限り、決定さ  
れた pH 値を備えた他の較正溶液がまた、本発明の適用において使用され得ることを理解  
されたい。例えば、検出される溶液の pH 値範囲が 5 ~ 8 であり得る場合に、様々な選択  
される較正溶液の pH 値範囲は、4 ~ 9 であることができる。何故なら、pH 値範囲 4 ~  
9 が、pH 値範囲 5 ~ 8 をカバーするからである。

#### 【0041】

本発明の実施形態において使用される、検出される溶液は、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  緩衝溶液で  
あるが、本発明の pH 値検出装置が、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  緩衝溶液の pH 値を検出することに  
限定されないことを理解することは、当業者にとって簡単である。本発明の pH 値検出装  
置は、pH 値のリアルタイム監視が必要とされる多くの産業又は家庭用途において適用さ  
れ得る。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 2 】

図 6 A において、6 種類の水較正溶液における pH 値範囲は、実験を実行するために、4 ~ 9 に及び、それによって、4 ~ 9 の範囲における pH 値を備えた検出される溶液用に適用可能な線形関数を決定し、前記関数は、被測定電流 I の特性点を表す X と検出される溶液の pH 値を表す Y との間の関係の相関を取る。当業者は、1 ~ 3 又は 10 ~ 14 などの他の pH 値範囲に関しては、対応する B 及び g を決定し、それによって、この pH 値範囲に適用可能な線形関数を決定するために、上記の実験がまた繰り返されるべきであることを理解されたい。

## 【 0 0 4 3 】

関数式 ( 5 ) における B 及び g の決定が、使用される電極対及び選択される較正溶液 ( 10 即ち、選択される pH 値範囲 ) と関連付けられるので、ユーザが、異なる電極対及び異なる較正溶液 ( 異なる pH 値範囲を備えた ) を選択した場合で、B 及び g が、周知の pH 値を備えた較正溶液によって、且つ選択された電極対を通して流れる電流を測定することによって決定される場合に、異なる関数式が得られるが、これは、当業者にとって理解するのは難しくない。例えば、ユーザが、作用電極として  $Ag / Ag_2O$  電極を選択し、対向電極としてステンレス鋼電極を選択し、且つ較正用に 4 ~ 9 の範囲における pH 値を備えた 6 種類の水較正溶液 ( 各種類の水較正溶液は、或る pH 値を有する ) を選択した場合に、被測定電流 I の特性点を表す X と、検出される溶液の pH 値を表す Y との間の線形関数  $Y_1 = X_1 B_1 + g_1$  が得られ、例えば、表 2 に示されている B ベクトル {  $b_0, b_1, \dots, b_{11}$  } 及び対応する決定された  $g = 21.123$  が、ここで  $B_1, g_1$  として示される。ユーザが、作用電極を変更して、作用電極として  $Mn / MnO$  電極を選択し、対向電極としてステンレス鋼電極を選択し、且つ ( 図 6 B に示されているように ) 較正用に 4 ~ 9 の範囲における pH 値を備えた 6 種類の水較正溶液を選択する場合、線形関数  $Y_2 = X_2 B_2 + g_2$  が得られ、 $B_2, g_2$  は、 $B_1, g_1$  と異なっても良く、従って、関数式  $Y_2 = X_2 B_2 + g_2$  は、関数式  $Y_1 = X_1 B_1 + g_1$  と異なっても良い。ユーザが、やはり、作用電極として  $Ag / Ag_2O$  電極を選択し、対向電極としてステンレス鋼電極を選択し、一方で例えば、較正用の較正溶液として 8 ~ 11 の範囲における pH 値を備えた 6 種類のアルカリ溶液 ( 各種類のアルカリ溶液は、或る pH 値を有する ) を選択することによって、較正溶液を変更する場合、線形関数  $Y_3 = X_3 B_3 + g_3$  が得られ、 $B_3, g_3$  は、 $B_1, g_1$  及び  $B_2, g_2$  の両方と異なっても良く、従って、関数式  $Y_3 = X_3 B_3 + g_3$  は、関数式  $Y_1 = X_1 B_1 + g_1$  及び関数式  $Y_2 = X_2 B_2 + g_2$  の両方と異なっても良く、これは、当業者にとって理解するのは難しくない。

## 【 0 0 4 4 】

本発明の図は、以下で説明される。

## 【 0 0 4 5 】

図 1 は、本発明の一態様による pH 値検出装置 100 を概略的に示し、この pH 値検出装置 100 は、第 1 の電極 101 及び第 2 の電極 102 を含んでも良く、第 1 の電極 101 及び第 2 の電極 102 は、検出される溶液 103 中に挿入される。第 1 の電極 101 が作用電極として使用される場合に、第 2 の電極 102 は、対向電極として使用される。当業者は、第 1 の電極 101 が対向電極として使用される場合に、第 2 の電極 102 が作用電極として使用されることを理解することができる。本発明の実施形態において、第 1 の電極 101 が作用電極として使用される様々な状況が提示される。ガラス電極の使用を回避するために、本発明の第 1 の電極 101 は、遷移金属 / 遷移金属酸化物電極、例えば  $Ag / Ag_2O$  電極、 $W / WO_3$  電極、 $Mn / MnO$  電極、又は  $Ir / IrO_2$  電極等を含んでも良い。本発明の第 2 の電極 102 は、不活性電極、例えば  $Cu$  電極、 $Pt$  電極、 $Au$  電極、又はステンレス鋼電極等を含んでも良い。本発明の実施形態において、検出される溶液は、pH 値が検出されなければならない水、 $Na_2HPO_4$  緩衝溶液、又は様々な他の溶液とすることができる。

## 【 0 0 4 6 】

本発明の pH 値検出装置 100 は、第 1 の電極 101 及び第 2 の電極 102 にバイポー

10

20

30

40

50

ラ矩形電位パルス信号を印加するための電源 104 を更に含んでも良い。図 3 は、本発明において用いられるバイポーラ矩形電位パルス信号を概略的に示す。バイポーラ矩形電位パルス信号の振幅は、 $\pm 1 \text{ V}$  であり、パルス周期は  $10 \text{ s}$  である。当業者は、本発明がまた、 $\pm 2 \text{ V}$  の振幅及び  $10 \text{ s}$  のパルス周期を備えた、又は  $\pm 1 \text{ V}$  振幅及び  $20 \text{ s}$  のパルス周期を備えた等の他のバイポーラ矩形電位パルス用に適していることを理解されたい。従って、図 3 におけるパルス波形は、単に概略であり、本発明は、それに限定されない。

【0047】

本発明の pH 値検出装置 100 は、第 1 の電極 101 及び第 2 の電極 102 を通って流れる電流  $I$  を検出するための、第 1 の電極 101 と第 2 の電極 102 との間に接続される電流検出手段 105 を更に含んでも良い。

10

【0048】

本発明の pH 値検出装置 100 は、検出された電流  $I$  に基づいて、検出される溶液の pH 値を計算するための計算ユニット 106 を更に含んでも良い。本発明の実施形態において、計算ユニット 106 は、記憶ユニット 207 を含む計算ユニットであっても良い。即ち、記憶ユニット 207 は、計算ユニット 106 に統合される。図 2 A は、まさに記憶ユニット 207 が計算ユニット 106 a と統合された状況を示す。代替として、記憶ユニット 207 はまた、個別ユニットであっても良い。即ち、記憶ユニット 207 及び計算ユニット 106 a は、2 つの個別ユニット（図示されず）である。記憶ユニット 207 は、電流  $I$  及び pH 値と関連付けられた関数、例えば  $\text{pH} = B I + g$  を事前に記憶することができ、この関数は、関数式 (5) に示されているように、被測定電流  $I$  の特性点を表す  $X$  と、検出される溶液の pH 値を表す  $Y$  との間の線形関数に似ており、そこにおけるベクトル  $B$  及び係数  $g$  が決定される。計算ユニット 106 a は、検出された電流  $I$  及び事前に記憶された関数  $\text{pH} = B I + g$  に基づいて、検出される溶液の pH 値を計算する。代替として、記憶ユニット 207 は、複数の関数を事前に記憶することができ、検出される溶液のタイプに関連付けられた各関数が、電流  $I$  及び pH 値を相関させる。例えば、検出される溶液のタイプ、即ち強酸性、弱酸性、中性、弱アルカリ性、強アルカリ性に関連付けられた関数  $\text{pH} = I B_1 + g_1$ 、 $\text{pH} = I B_2 + g_2$ 、 $\text{pH} = I B_3 + g_3$ 、 $\text{pH} = I B_4 + g_4$ 、 $\text{pH} = I B_5 + g_5$  が、記憶ユニット 207 内に事前に記憶され得、 $B_1$ 、 $g_1$ 、 $B_2$ 、 $g_2$ 、 $B_3$ 、 $g_3$ 、 $B_4$ 、 $g_4$ 、 $B_5$ 、 $g_5$  は、上記された部分最小二乗回帰に従って決定され、その結果、関数  $\text{pH} = I B_1 + g_1$ 、 $\text{pH} = I B_2 + g_2$ 、 $\text{pH} = I B_3 + g_3$ 、 $\text{pH} = I B_4 + g_4$ 、 $\text{pH} = I B_5 + g_5$  における電流  $I$  と pH との間の線形関数関係もまた決定される。

20

30

【0049】

本発明の実施形態において、本発明の pH 値検出装置 100 は、前記複数の関数から或る関数を選択するために、検出される溶液のタイプを反映するデータをユーザから受信するためのユーザインターフェース 208 を更に含んでも良い。例えば、検出される溶液が水道水である場合に、ユーザは、検出される溶液のタイプとして、例えばソフトキーパッド又は液晶タッチパネルのユーザインターフェース 208 上で「中性」を直接入力する又は選択することができ、検出される溶液のタイプとしての水道水に対応する関数は、 $\text{pH} = I B_3 + g_3$  である。検出される溶液が食酢である場合に、ユーザは、検出される溶液のタイプとして、例えばソフトキーパッド又は液晶タッチパネルのユーザインターフェース 208 上で「弱酸性」を直接入力する又は選択することができ、検出される溶液のタイプとしての食酢に対応する関数は、 $\text{pH} = I B_2 + g_2$  である。次に、計算ユニット 106 b は、検出された電流  $I$  及び事前に記憶された関数（即ち 5 つの関数から選択された関数）に基づいて、検出される溶液の pH 値を計算する。上記の状況は、図 2 B に示されている。

40

【0050】

当業者は、検出される溶液の上記のタイプ、即ち強酸性、弱酸性、中性、弱アルカリ性、強アルカリ性、及び 5 つの対応する関数  $\text{pH} = I B_1 + g_1$ 、 $\text{pH} = I B_2 + g_2$ 、 $\text{pH} = I B_3 + g_3$ 、 $\text{pH} = I B_4 + g_4$ 、 $\text{pH} = I B_5 + g_5$  が、単に概略であること、

50

即ち本発明が、上記のタイプの検出される溶液及び関数に限定されないことを学ぶべきであり、且つ当業者は、動作ステップを単純化するために、3つのタイプの検出される溶液及び3つの対応する関数を設計すること、又は検出される溶液のタイプをより明確に細分するために、より多くのタイプの検出される溶液及びより多くの対応する関数を設計することなどの様々な修正を行うことができる。

#### 【0051】

ここで、図7を参照すると、前記図は、本発明の別の態様に従ってpH値を検出する方法700の流れ図を概略的に示す。図7における方法は、S701から始まり、その後S702において、第1の電極101上の電位反応を刺激するために、検出される溶液に挿入された第1の電極101及び第2の電極102にバイポーラ矩形電位パルス信号が印加される。第1の電極101は、遷移金属/遷移金属酸化物電極を含んでも良く、第2の電極102は、不活性電極を含んでも良い。遷移金属/遷移金属酸化物電極は、Ag/Ag<sub>2</sub>O電極、W/WO<sub>3</sub>電極、Mn/MnO電極、又はIr/IrO<sub>2</sub>電極から選択され得る。不活性電極は、Cu電極、Pt電極、Au電極、又はステンレス鋼電極から選択され得る。次に、S703において、第1の電極101及び第2の電極102を流れる電流Iが検出される。最後に、検出される溶液のpH値は、検出された電流Iに基づいて計算される。代替として、S703において第1の電極101及び第2の電極102を流れる電流Iを検出する前に、電流I及びpH値を相関させる関数が、記憶ユニット207に事前に記憶され得る。例えば、メーカーによって、又はユーザマニュアルの指示に従いユーザによって記憶ユニット207に事前に記憶され得る。この事前記憶ステップは、ステップS702の前又はステップS702の後で、ステップS703の前に実行され得る。

#### 【0052】

代替として、複数の関数が、メーカーによって、又はユーザマニュアルの指示に従いユーザによって、例えば記憶ユニット207に事前に記憶され得る。この事前記憶ステップは、ステップS702の前又はステップS702の後で、ステップS703の前に実行され得る。複数の関数のそれぞれは、検出される溶液のタイプに関連付けられた電流I及びpH値を相関させる。例えば、検出される溶液のタイプ、即ち強酸性、弱酸性、中性、弱アルカリ性、強アルカリ性に関連付けられた関数 $pH = IB_1 + g_1$ 、 $pH = IB_2 + g_2$ 、 $pH = IB_3 + g_3$ 、 $pH = IB_4 + g_4$ 、 $pH = IB_5 + g_5$ は、記憶ユニット207に事前に記憶され得、 $B_1$ 、 $g_1$ 、 $B_2$ 、 $g_2$ 、 $B_3$ 、 $g_3$ 、 $B_4$ 、 $g_4$ 、 $B_5$ 、 $g_5$ は、上記された部分最小二乗回帰によって決定され、その結果、関数 $pH = IB_1 + g_1$ 、 $pH = IB_2 + g_2$ 、 $pH = IB_3 + g_3$ 、 $pH = IB_4 + g_4$ 、 $pH = IB_5 + g_5$ における電流IとpH値との間の線形関数関係もまた決定される。

#### 【0053】

本発明の別の実施形態において、pH値を検出する方法700は、前記複数の関数から或る関数を選択するために、検出される溶液のタイプを反映するデータをユーザインターフェースから受信することを更に含んでも良い。このステップは、複数の関数を事前に記憶した後に、且つ第1の電極101及び第2の電極102にバイポーラ矩形電位パルス信号を印加する前に実行され得る。例えば、検出される溶液が水道水である場合に、ユーザは、検出される溶液のタイプとして、例えばソフトキーパッド又は液晶タッチパネルのユーザインターフェース208上で「中性」を直接入力又は選択することができ、検出される溶液のタイプとしての水道水に対応する関数は、 $pH = IB_3 + g_3$ である。検出される溶液が食酢である場合に、ユーザは、検出される溶液のタイプとして、例えばソフトキーパッド又は液晶タッチパネルのユーザインターフェース208上で「弱酸性」を直接入力又は選択することができ、検出される溶液のタイプとしての食酢に対応する関数は、 $pH = IB_2 + g_2$ である。次に、計算ユニット106bは、検出された電流I及び事前に記憶された関数(即ち5つの関数から選択された関数)に基づいて、検出される溶液のpH値を計算する。

#### 【0054】

10

20

30

40

50

同様に、本発明のpH値を検出するための方法700において、検出される溶液の上記のタイプ、即ち強酸性、弱酸性、中性、弱アルカリ性、強アルカリ性、及び5つの対応する関数 $pH = IB_1 + g_1$ 、 $pH = IB_2 + g_2$ 、 $pH = IB_3 + g_3$ 、 $pH = IB_4 + g_4$ 、 $pH = IB_5 + g_5$ は、単に概略である。本発明は、上記のタイプの検出される溶液及び関数に限定されない。即ち、当業者は、動作ステップを単純化するために、3つのタイプの検出される溶液及び3つの対応する関数を設計すること、又は検出される溶液のタイプをより明確に細分するために、より多くのタイプの検出される溶液及びより多くの対応する関数を設計することなど、様々な修正を行うことができる。

【0055】

本発明の上記の設計によって、脆弱なガラス電極、及び例えばAg/AgClカロメル電極の基準電極の使用が回避され得、それは、pH値検出装置の日常的なメンテナンスに対して、及び環境保護に対して好ましい効果を有し、それはまた、pH値検出装置の小型化及び簡易化に好ましい効果を有する。更に、検出される溶液のpH値を計算するために、電極対を通して流れる電流を測定するだけということは、多くの利便性をもたらし、それらは、溶液のpH値における変化のリアルタイム監視を容易にし、それによって、とりわけ工業生産の分野に多くの予想外の恩恵をもたらす。

【0056】

現在検討されている実施形態に関連して本発明が説明されたが、本発明が、開示されているような実施形態に限定されないことが理解されるべきである。対照的に、本発明は、添付の請求項の趣旨及び範囲に含まれる様々な修正及び均等な配置をカバーすることを目指す。添付の請求項の範囲は、均等な構成及び機能と同様に全てのかかる修正を含むように、最も広い解釈に一致する。

【0057】

上記で言及された計算ユニットは、ソフトウェア、ハードウェア、又はそれらの組み合わせによって実現され得る。例えば、それは、メモリに記憶されてマイクロコントローラユニット(MCU)によってロード及び実行される、関数の計算を実行するソフトウェア及びプログラムコードによって実現され得る。当業者は、本記載によって教示される概念及び原理に従って、様々な方法で本発明の実施形態を実施することが可能である。特許請求の範囲において、単語「含む」は、他の要素もステップも排除せず、不定冠詞「a」又は「an」は、複数を排除しない。単一のユニットが、特許請求の範囲に挙げられている幾つかのアイテムの機能を達成しても良い。或る手段が、相互に異なる従属請求項に挙げられているという単なる事実は、これらの手段の組み合わせが、有利に使用され得ないことを意味しない。特許請求の範囲におけるいずれの参照符号も、範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

10

20

30

【図1】

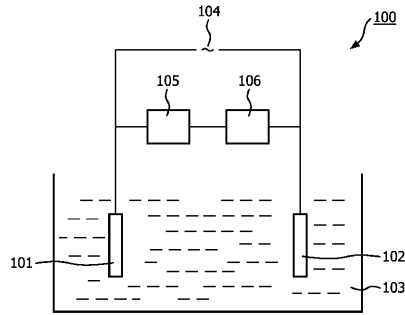


FIG. 1

【図2B】

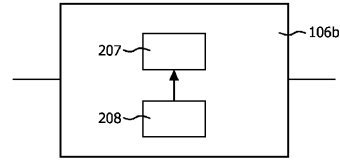


FIG. 2B

【図2A】

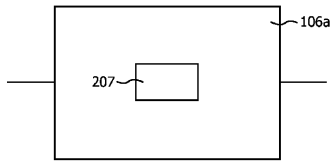


FIG. 2A

【図3】

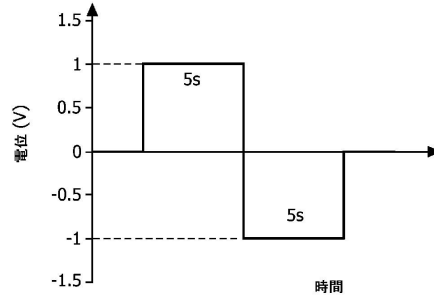


図3

【図4】

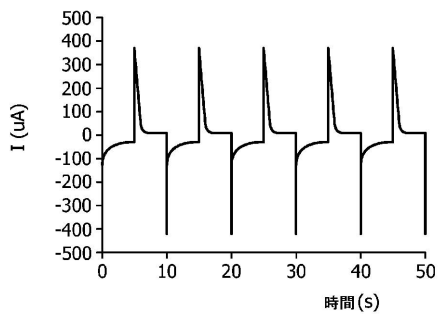


図4

【図6A】

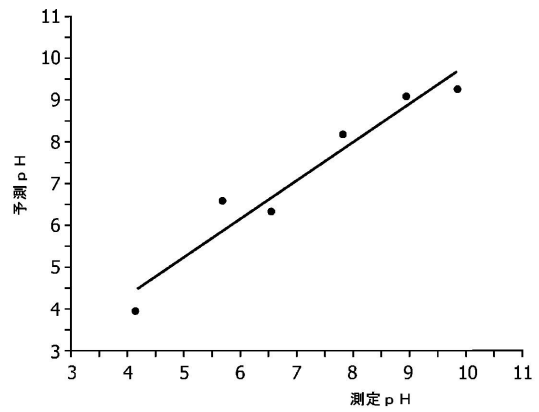


図6A

【図5】

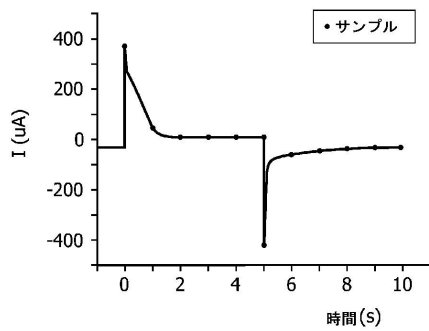


図5

【 図 6 B 】

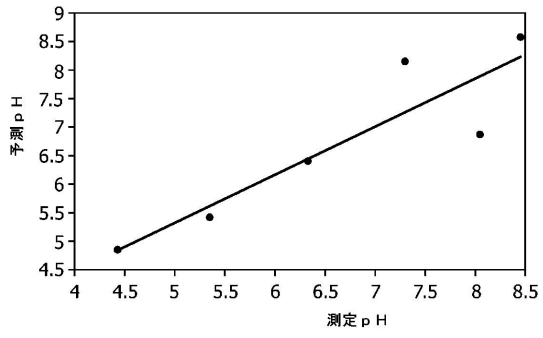


図 6 B

【 図 7 】

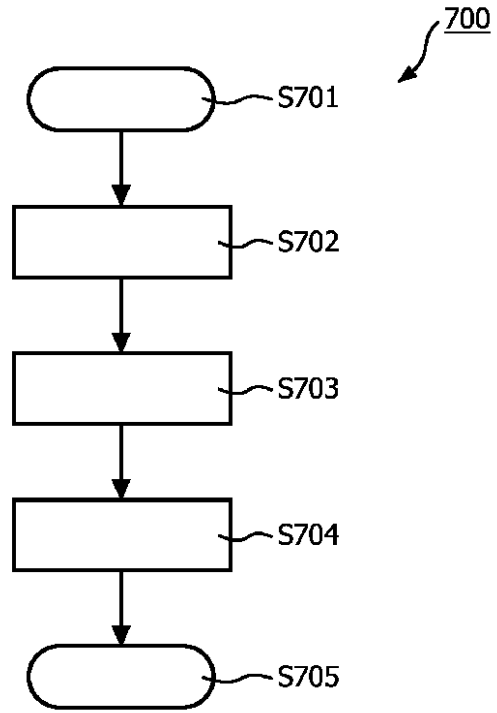


FIG. 7

---

フロントページの続き

(72)発明者 ワン グァンウェイ  
オランダ国 5 6 5 6 アーエー アインドーフエン ハイ テック キャンパス ビルディング  
4 4

(72)発明者 フ ペイシン  
オランダ国 5 6 5 6 アーエー アインドーフエン ハイ テック キャンパス ビルディング  
4 4

審査官 黒田 浩一

(56)参考文献 特開2010-060375(JP,A)  
特表2012-522223(JP,A)  
特表2010-529462(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G 0 1 N 2 7 / 2 6 - 2 7 / 4 9