

(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
2017年9月21日(21.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/159125 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/403 (2006.01) G01N 27/416 (2006.01)
G01N 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004452
- (22) 国際出願日: 2017年2月7日(07.02.2017)
- (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 2016-055251 2016年3月18日(18.03.2016) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 末永 智一(MATSUE Tomokazu); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 井上久美(INOUE Kumi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 伊藤 隆広(ITO Takahiro); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 珠玖

仁(SHIKU Hitoshi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 池川 未歩(IKEGAWA Miho); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).

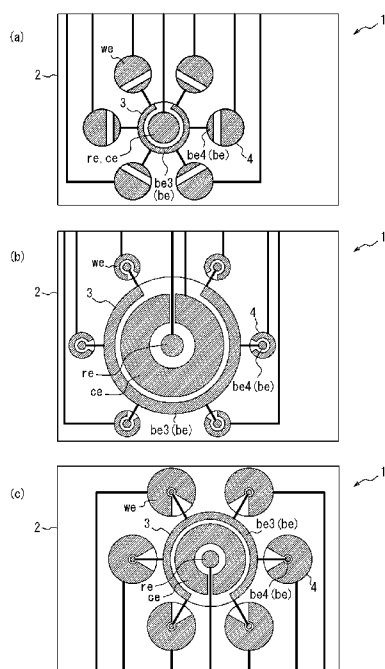
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE CHIP

(54) 発明の名称: 電極チップ



(57) Abstract: This electrode chip is provided with, on a substrate, one auxiliary cell and a plurality of measurement cells, and is characterized in that: a reference electrode, a counter electrode, and an auxiliary cell side working electrode are arranged in the auxiliary cell; a driving electrode and a measurement cell side working electrode are arranged in each of the measurement cells; and the auxiliary cell side working electrode and the measurement cell side working electrode are electrically connected to each other.

(57) 要約: 基板上に1つの補助セルと複数の測定セルとが設けられている電極チップであり、補助セルに、参照電極、対極、補助セル側作用電極が配置され、測定セルに、駆動電極、測定セル側作用電極が配置されており、補助セル側作用電極と測定セル側作用電極とは電氣的に接続されている、ことを特徴とする、電極チップ。

WO 2017/159125 A1



ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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：電極チップ

技術分野

[0001] 本発明は、参照電極を１本のみ用いてマルチ計測を精度よく行うことが可能な電極チップに関する。

背景技術

[0002] バイポーラ電気化学は、電圧を印加した溶液中に導電体を加えたときに、該導電体が、二極性電極、すなわち、バイポーラ電極として機能する現象を扱う分野である。２０００年頃から、バイポーラ電極を用いた電気化学装置や電極チップ等の様々な応用例が報告されてきている（非特許文献１参照）。

[0003] 発明者らは、これまでに、一般的な変換ストリッピング法で用いられるような、測定セルと補助セルとの間を電氣的に接続する塩橋や液絡の代わりに、駆動電極及びポテンシostatを用いた、closed型バイポーラ電極システム（「cBPES」ともいう。）を開発している（非特許文献２、３）。このシステムでは、従来の手法における、塩橋や液絡での塩の析出や目詰まり等の問題を解決することができている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献１：S. E. Fosdick, K. N. Knust, K. Scida, R. M. Cooks, Angew. Chem. Int. Ed. 52, 10438 (2013)

非特許文献２：２０１５年電気化学秋季大会講演要旨集、３１（２０１５）

非特許文献３：Shinichiro Takano, Kumi Y. Inoue, Miho Ikegawa, Yasufumi Takahashi, Kosuke Ino, Hitoshi Shiku, Tomokazu Matsue (2016) Electrochemistry C

o m m u n i c a t i o n s i n p r e s s

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記従来の技術では、作製される電極チップが1つの補助セルに対して1つの測定セルが設けられたものに限られることとなり、多数のサンプルについて短時間で電気化学測定を行うのが困難であるという課題があった。

また、上記従来の技術による電極チップは、いまだ電気化学測定の精度を向上させる余地を残していた。

[0006] そこで、本発明は、参照電極を1本のみ用いてマルチ計測を精度よく行うことができる電極チップ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

[0007] 本発明の要旨は以下の通りである。

本発明の電極チップは、基板上に1つの補助セルと複数の測定セルとが設けられている電極チップであり、前記補助セルに、参照電極、対極、補助セル側作用電極が配置され、前記測定セルに、駆動電極、測定セル側作用電極が配置されており、前記補助セル側作用電極と前記測定セル側作用電極とは電氣的に接続されている、ことを特徴とする。

また、本発明の電極チップは、前記測定セルにおいて、前記測定セル側作用電極が、前記駆動電極に取り囲まれていることが好ましい。

更に、本発明の電極チップは、前記補助セル側作用電極の表面積が、複数の前記測定セル側作用電極と比較して大きいことが好ましい。

更に、本発明の電極チップは、前記補助セル側作用電極の表面積が、どの1つの前記測定セル側作用電極の表面積と比較して大きいことが好ましい。

更に、本発明の電極チップは、1つの前記駆動電極の表面積が、1つの前記測定セル側作用電極の表面積と比較して大きいことが好ましい。

更に、本発明の電極チップは、前記対極の表面積が、前記補助セル側作用電極の表面積と比較して大きいことが好ましい。

更に、本発明の電極チップは、前記駆動電極の表面積の、前記測定セル側作用電極の表面積に対する割合が、2000～8000%であることが好ましい。

更に、本発明の電極チップは、前記測定セルに検出物質を含む測定溶液を、前記補助セルに酸化還元物質を含む補助溶液を、更に備え、前記測定溶液中における前記検出物質の濃度の、前記補助溶液中における前記酸化還元物質の濃度に対する割合が、20%以下であることが好ましい。

更に、本発明の電極チップは、前記補助セルにおいて、前記対極と前記参照電極とが、電氣的に絶縁されて独立に設けられていることが好ましい。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、参照電極を1本のみ用いてマルチ計測を精度よく行うことができる電極チップを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本実施形態の電極チップを示す図である。(a)は、本実施形態の電極チップの一例の上面図を示す図であり、(b)は、本実施形態の電極チップの別の例の上面図を示す図であり、(c)は、本実施形態の電極チップの更なる例の上面図を示す図である。

[図2]本発明の実施形態の電極チップにおける電気化学測定の原理を示す模式図である。

[図3]実施例の電極チップを示す図である。(a)は、実施例1の電極チップの上面図を示す図であり、(b)は、実施例2の電極チップの上面図を示す図であり、(c)は、実施例3の電極チップの上面図を示す図である。

[図4]実施例1の電極チップの第1の測定セルを用いて電気化学測定を行ったときの評価結果を示す図である。(a)は、サイクリックボルタンメトリ測定の結果を示す図であり、(b)は、クロノアンペロメトリ測定の結果を示す図である。

[図5]実施例1の電極チップの第1～第6の測定セルを用いて電気化学測定を行ったときの評価結果を示す図である。(a)は、サイクリックボルタンメ

トリ測定の結果を示す図であり、（b）は、クロノアンペロメトリ測定の結果を示す図である。

[図6]実施例1の電極チップについてのクロノアンペログラム（22～25秒）の電流値の平均（A）をフェロセンメタノール濃度（mM）に対してプロットしたときの図である。

[図7]（a）は、実施例2の電極チップの第1の測定セルを用いてサイクリックボルタンメトリ測定を行ったときの結果を示す図であり、（b）は、実施例2の電極チップの第1の測定セルを用いてサイクリックボルタンメトリ測定を行ったときの結果を示す図である。

[図8]実施例3の電極チップの第1～第6の測定セルを用いて電気化学測定を行ったときの評価結果を示す図である。（a）は、サイクリックボルタンメトリ測定の結果を示す図であり、（b）は、クロノアンペロメトリ測定の結果を示す図である。

[図9]実施例3の電極チップについてのクロノアンペログラム（22～25秒）の電流値の平均（A）をフェロセンメタノール濃度（mM）に対してプロットしたときの図を示す図である。

[図10]（a）は、実施例3の電極チップの第1の測定セルを用いてサイクリックボルタンメトリ測定を行ったときの結果を示す図であり、（b）は、第2の測定セルを用いてサイクリックボルタンメトリ測定を行ったときの結果を示す図である（図中の凡例の括弧内は第1の測定セルにおける濃度を示す）。

[図11]（a）は、実施例3の電極チップの第1の測定セルを用いてクロノアンペロメトリ測定を行ったときの結果を示す図であり、（b）は、第2の測定セルを用いてクロノアンペロメトリ測定を行ったときの結果を示す図である（図中の凡例の括弧内は第1の測定セルにおける濃度を示す）。

[図12]実施例3の電極チップについてのクロノアンペログラム（22～25秒）の電流値の平均（A）をフェロセンメタノール濃度（mM）に対してプロットしたときの図を示す図である。

[図13] (a) は、実施例3の電極チップの第1の測定セルを用いてサイクリックボルタンメトリ測定を行ったときの結果を示す図であり、(b) は、第2の測定セルを用いてサイクリックボルタンメトリ測定を行ったときの結果を示す図である（図中の凡例の括弧内は第1の測定セルにおける濃度を示す）。

[図14] (a) は、実施例3の電極チップの第1の測定セルを用いてクロノアンペロメトリ測定を行ったときの結果を示す図であり、(b) は、第2の測定セルを用いてクロノアンペロメトリ測定を行ったときの結果を示す図である（図中の凡例の括弧内は第1の測定セルにおける濃度を示す）。

[図15] 実施例3の電極チップについてのクロノアンペログラム（22～25秒）の電流値の平均（A）をフェロセンメタノール濃度（mM）に対してプロットしたときの図を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、図面を参照して、本発明の電極チップの実施形態について詳細に例示説明する。

[0011] 図1に、本実施形態の電極チップを示す。(a)に、本実施形態の電極チップの一例の上面図を示し、(b)に、本実施形態の電極チップの別の例の上面図を示し、(c)に、本実施形態の電極チップの更なる例の上面図を示す。

[0012] (電極チップ)

本発明の実施形態の電極チップ1（以下、単に「電極チップ1」ともいう。）は、図1に示す通り、基板2上に1つの補助セル3と複数の測定セル4とが設けられている。そして、電極チップ1では、補助セル3に、参照電極 $r\ e$ 、対極 $c\ e$ 、補助セル側作用電極 $b\ e\ 3$ が配置され、測定セル4に、駆動電極 $w\ e$ 、測定セル側作用電極 $b\ e\ 4$ が配置されている。なお、図1では、セルの側面は示していない。

ここで、補助セル側作用電極 $b\ e\ 3$ と測定セル側作用電極 $b\ e\ 4$ とは、電氣的に接続され、両セル3、4を電氣的に接続するバイポーラ電極 $b\ e$ を形

成している。

なお、補助セル側作用電極 $b e 3$ は補助電極と称してもよく、測定セル側作用電極 $b e 4$ は検出電極と称してもよい。

[0013] 図2に、本発明の実施形態の電極チップ1における電気化学測定の原理を模式図で示す。

電極チップ1は、補助セル3に、酸化還元物質を含む補助溶液（後述）を、測定セル4に、検出物質を含む測定溶液（後述）を加え、また、電極チップ1上の駆動電極 $w e$ 、対極 $c e$ 、参照電極 $r e$ を、ポテンシオスタットの、それぞれ、作用極 $W E$ 端子、対極 $C E$ 端子、参照極 $R E$ 端子に接続する。そして、ポテンシオスタットを用いて、駆動電極 $w e$ と参照電極 $r e$ との間に所定の電位を印加する。

このとき、電極チップ1では、測定セル4において、測定セル側作用電極 $b e 4$ 上で検出物質の酸化反応が生じ、駆動電極 $w e$ 上でその逆の還元反応が生じ、一方、補助セル3において、補助セル側作用電極 $b e 3$ 上で補助溶液中に含まれる酸化還元物質の還元反応が生じ、対極 $c e$ 上でその逆の酸化反応が生じる（図2参照）。

ここでは、前述の通り、参照電極 $r e$ を検出物質を含む測定セル4と異なる補助セル3に配置しており、駆動電極 $w e$ 上で還元反応が起こる場合、測定セル側作用電極 $b e 4$ 上における検出物質の反応は酸化反応となる。

そして、電極チップ1は、測定セル側作用電極 $b e 4$ 上における酸化反応を、チップ1全体の反応の律速にして、検出物質の濃度と測定される電流値とで検量線を作成して、検出物質の濃度依存的な測定を可能にすることを肝要としている。

なお、図2に示す例の電極チップ1は、上述の通り、測定セル側作用電極 $b e 4$ 上で測定溶液中に含まれる検出物質の酸化反応が生じ、補助セル側作用電極 $b e 3$ 上で補助溶液中に含まれる酸化還元物質の還元反応が生じるものであるが、本発明の電極チップは、これに限定されることなく、測定セル側作用電極 $b e 4$ 上で測定溶液中に含まれる検出物質の還元反応が生じ、補

助セル側作用電極 $b e 3$ 上で補助溶液中に含まれる酸化還元物質の酸化反応が生じるものとしてもよい。

[0014] 従来的には、一般的な三電極系と同様のサイクリックボルタンメトリ測定チャートを得るために、また、アンペロメトリ測定時に印加する電圧を一般的な三電極系と同じ電圧とするために、参照電極 $r e$ は検出物質を含むセルと同じセルに配置されている。

ここで、参照電極 $r e$ はときにセル内に参照電極 $r e$ を構成する成分 ($A g / A g C l$ の場合、 $A g ^{+}$ や $C l ^{-}$) を漏出・溶出させることがある。

本実施形態の電極チップ 1 では、参照電極 $r e$ が検出物質を含む測定セル 4 とは別個の補助セル 3 に配置されているため、検出物質と参照電極 $r e$ とが接触しない。そのため、本実施形態の電極チップ 1 によれば、検出物質と参照電極 $r e$ を構成する成分とが混じり合うことがなく、検出物質の測定の精度を高めることができる。

[0015] また、本実施形態の電極チップ 1 では、参照電極 $r e$ は、検出物質を含む測定セル 4 とは別個の補助セル 3 に配置されているがために、1 つの参照電極 $r e$ (及び 1 つの対極 $c e$) で、複数の電気化学計測 (マルチ計測) を、端子の接続についてスイッチングやつなぎ替えなしに、行うことが可能となる。

[0016] 更に、本実施形態の電極チップ 1 によれば、駆動電極 $w e$ 、参照電極 $r e$ 、対極 $c e$ を 1 つずつ含む三電極の系を複数用いる場合と比較して、配線の量を低減することができ、基板 2 上で部材を配置することができる領域を比較的大きくすることができるため、電極チップ 1 をより小型化することが可能となる。

[0017] 本実施形態の電極チップ 1 において、測定セル側作用電極 $b e 4$ 上における酸化反応 (又は測定セル側作用電極 $b e 4$ 上における還元反応) が、チップ 1 全体の反応の律速になるようにする観点から、電極チップ 1 は、各電極の表面積に関して、以下の特徴を備えることが好ましい。

[0018] 電極チップ 1 では、補助セル側作用電極 $b e 3$ の表面積が、複数の測定セ

ル側作用電極 $b e 4$ と比較して大きいこと（特徴 $a 1$ ）が好ましい。かかる構成によれば、マルチチャネルポテンショスタットを用いて複数の測定セルで同時に測定した場合でも、好適な電気化学測定を行うことが可能となる。

また、電極チップ 1 では、補助セル側作用電極 $b e 3$ の表面積が、どの 1 つの測定セル側作用電極 $b e 4$ の表面積と比較して大きいこと、言い換えれば、最も表面積が大きい測定セル側作用電極 $b e 4$ の表面積と比較して大きいこと（特徴 $a 2$ ）、が好ましい。かかる構成によれば、シングルチャネルポテンショスタットを用いてスイッチング等により 1 つの測定セルで順に測定した場合でも、好適な電気化学測定を行うことが可能となる。

電極チップ 1 では、上記特徴 $a 1$ 及び上記特徴 $a 2$ の両方を備えることが更に好ましい。

なお、ここでの表面積とは、各電極の厚さが一定である場合、平面視の面積としてよい。

[0019] また、電極チップ 1 では、1 つの駆動電極 $w e$ の表面積が、1 つの測定セル側作用電極 $b e 4$ の表面積と比較して大きいこと（特徴 b ）が好ましい。

[0020] 更に、電極チップ 1 では、対極 $c e$ の表面積が、補助セル側作用電極 $b e 3$ の表面積と比較して大きいこと（特徴 c ）が好ましい。

[0021] 以下、本実施形態の特徴をより具体的に説明するため、本実施形態の電極チップ 1 の一例、別の例、更なる例について詳細に記載する。

[0022] 図 1（a）に、本実施形態の電極チップ 1 の一例の上面図を示す。以下では、本実施形態の電極チップ 1 と同様の要素には同一の符号を付し、その説明は省略する。

本実施形態の電極チップ 1 の一例は、基板 2 上に 1 つの補助セル 3 と 6 つの測定セル 4 とが設けられている電極チップである。

この一例では、測定セル 4 において、駆動電極 $w e$ と測定セル側作用電極 $b e 4$ とが、それらの端をなす辺どうしが対向するように設けられている（図 1（a）中、四角枠参照）。

また、この一例では、図 1（a）に示すように、1 つの電極に対極 $c e$ 及

び参照電極 $r e$ の両方の機能を担わせてもよい。

本実施形態の電極チップ 1 の一例によれば、前述の本実施形態の電極チップ 1 の効果を得ることができる。

[0023] 図 1 (b) に、本実施形態の電極チップ 1 の別の例の上面図を示す。以下では、本実施形態の電極チップ 1 と同様の要素には同一の符号を付し、その説明は省略する。

本実施形態の電極チップ 1 の別の例では、全体構成は前述の電極チップ 1 の一例と同様であるが、特に、測定セル 4 において、測定セル側作用電極 $b e 4$ が、駆動電極 $w e$ に取り囲まれており、また、対極 $c e$ と参照電極 $r e$ とが、電氣的に絶縁されて独立に設けられている。

本実施形態の電極チップ 1 の別の例の、測定セル側作用電極 $b e 4$ が駆動電極 $w e$ に取り囲まれる構成によれば、測定溶液を測定セル 4 に加えたときに、駆動電極 $w e$ の全面と測定溶液との接触を確保しやすくなり、電気化学測定の再現性を高めることができる。

また、電極チップ 1 の製造時には、通常、基板 2 に各電極 $w e$ 、 $c e$ 、 $r e$ や配線を形成し、その後、基板 2 上にセル 3、4 を設けるところ、セル 3、4 を区画する領域を定める際に、測定セル側作用電極 $b e 4$ の全体が領域内に位置するようにすることが容易となり、測定セル側作用電極 $b e 4$ を作製する際の再現性を高めることができ、それにより電気化学測定の再現性を高めることができる。

[0024] より詳細には、この別の例では、平面視で円形の測定セル 4 において、平面視で円形の測定セル側作用電極 $b e 4$ が、測定セル 4 の中央部に位置し、平面視で U 字形の駆動電極 $w e$ が、測定セル 4 の周縁部に位置している。

[0025] 図 1 (c) に、本実施形態の電極チップ 1 の更なる例の上面図を示す。以下では、本実施形態の電極チップ 1 と同様の要素には同一の符号を付し、その説明は省略する。

本実施形態の電極チップ 1 の更なる例では、全体構成は前述の電極チップ 1 の別の例と同様であるが、特に、測定セル 4 において、駆動電極 $w e$ の表

面積が、測定セル側作用電極 $b e 4$ の表面積と比較して大きくなっている。

本実施形態の電極チップ 1 の更なる例のかかる構成によれば、前述の通り、駆動電極 $w e$ 上における酸化還元反応ではなく、測定セル側作用電極 $b e 4$ 上における酸化還元反応を、チップ 1 全体の反応の律速にすることが容易となり、ひいては、検出物質の濃度と測定される電流値とで検量線を作成して、検出物質の濃度依存的な測定が可能となる。

なお、ここでの表面積とは、各電極の厚さが一定である場合、平面視の面積としてよい。

[0026] より詳細には、この更なる例では、1つの測定セル 4 内における、駆動電極 $w e$ の表面積の、測定セル側作用電極 $b e 4$ の表面積に対する割合が、1000～50000%であることが好ましく、2000～8000%であることが更に好ましい。

[0027] 前述の本実施形態の電極チップ 1 の一例、別の例、更なる例においては、図 1 (a)～(c) に示す通り、補助セル 3 において、参照電極 $r e$ 及び対極 $c e$ が、補助セル側作用電極 $b e 3$ に取り囲まれている。より詳細には、補助セル 3 において、補助セル側作用電極 $b e 3$ が、補助セル 3 の周縁部に位置し、参照電極 $r e$ 及び対極 $c e$ が、補助セル 3 の中央部に位置している。

かかる構成によれば、補助溶液を補助セル 3 に加えたときに、対極 $c e$ 及び補助セル側作用電極 $b e 3$ の両方と補助溶液との接触を確保しやすくなり、電気化学測定の再現性を高めることができる。

[0028] 以下、本実施形態の電極チップ 1 の各要素について詳細に記載する。

[0029] ー基板ー

基板 2 の素材としては、目的や用途に応じて適宜定められてよく、特に限定されないが、例えば、ガラス、樹脂、セラミック等が挙げられ、絶縁性の素材が好ましい。

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0030] ー駆動電極、対極、作用電極ー

駆動電極 w_e 、対極 c_e 、作用電極 r_e の素材としては、炭素材料、金属、導電性ポリマー材料、半導体等が挙げられる。

炭素材料としては、グラッシーカーボン、カーボンペースト、グラファイト、ダイヤモンドライクカーボン、等が挙げられる。金属としては、金、白金、パラジウム、銀等が挙げられる。導電性ポリマー材料としては、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロール等が挙げられる。

これらは、1 種単独で用いてもよく、2 種以上組み合わせて用いてもよい。

[0031] ー参照電極ー

参照電極 r_e の素材としては、目的や用途に応じて適宜定められてよく、特に限定されないが、電気化学測定において通常使用される $Ag/AgCl$ が挙げられる。

[0032] なお、各電極間の配線の素材は、特に限定されないが、上記の駆動電極 w_e 、対極 c_e 、作用電極 b_e の素材と同じとしてよい。

[0033] 測定セル 4 及び補助セル 3 の各セルの素材としては、目的や用途に応じて適宜定められてよく、特に限定されないが、セルの底面は、各電極や配線が配置された基板としてよく、セルの側面は、樹脂等としてよい。

セルの底面の面積や側面の高さ等は、特に限定されない。

[0034] 本実施形態の電極チップ 1 を用いて電気化学測定を行う際、測定セル 4 には、検出物質、任意選択的に、支持塩や緩衝剤を含む水溶液である測定溶液を、補助セル 3 には、酸化還元物質、任意選択的に、支持塩や緩衝剤を含む水溶液である補助溶液を加える。また、ポテンシオスタットの作用極端子 (WE) を駆動電極 w_e に、対極 CE 端子を対極 c_e に、参照極 RE 端子を参照電極 r_e に接続する。

このとき、補助溶液は、可逆系の酸化還元物質と十分な支持塩とを含むことが望ましい。

[0035] 本実施形態の電極チップ1の平面視形状としては、目的や用途に応じて適宜定められてよく、特に限定されないが、長方形、正方形、楕円形、円形等としてよい。

本実施形態の電極チップ1の寸法としては、特に限定されないが、縦：20～120mm×横：20～120mm×厚さ：0.3～5mmとしてよい。

[0036] 以下、本実施形態の電極チップ1を用いた電気化学測定において使用されるものについて詳細に記載する。

[0037] ー検出物質ー

測定溶液における検出物質としては、酸化還元反応の基質となる物質であれば特に限定されることなく、単独で酸化還元反応を生じる物質であってもよく、酵素や補酵素（電子伝達メディエーター等）の触媒や助触媒存在下で酸化還元反応を生じる物質であってもよい。

検出物質としては、例えば、フェロセンメタノール、p-アミノフェノール、p-ニトロアニリン、p-メトキシアニリンルテニウムヘキサミン、フェロシアン化カリウム、フェリシアン化カリウム、フェロセンカルボン酸；グルコースオキシダーゼ及び電子伝達メディエーター（フェロセンメタノール等）存在下でのグルコース等が挙げられる。

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0038] ー酸化還元物質ー

補助溶液に使用される酸化還元物質としては、酸化還元反応の基質となる物質であれば特に限定されることなく、前述の検出物質に挙げたものと同じであってもよく異なってもよい。

上記酸化還元物質は、補助溶液中において、酸化体と還元体とが半々程度の状態となっていることが好ましい。例えば、フェロシアン化カリウムとフェリシアン化カリウムとをそれぞれ2.5mMずつ含まれている状態としてよい。

[0039] ー支持塩ー

測定溶液及び補助溶液に電解質として使用される支持塩としては、金属のハロゲン化物、金属の硝酸塩等が挙げられる。

金属のハロゲン化物としては、塩化カリウム等が挙げられる。金属の硝酸塩としては、 AgNO_3 、 KNO_3 等が挙げられる。

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0040] ー緩衝剤ー

測定溶液及び補助溶液にpHの調整等の目的で使用される緩衝剤としては、 Tris-Acetate-EDTA 、 Tris-HCl 、リン酸、 HEPES 、 PIPES 等が挙げられ、これらは緩衝液として測定溶液及び補助溶液の調製に用いることができる。

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0041] 測定時には、測定溶液中における検出物質（又は検出物質の濃度変化に応じて濃度が変化する電子伝達メディエーター）の濃度が、補助溶液中における酸化還元物質の濃度と比較して十分に小さいことが、測定セル側作用電極 be 4 上での酸化還元反応をチップ全体の律速にする観点から好ましい。

具体的には、検出物質の濃度の酸化還元物質（又は検出物質の濃度変化に応じて濃度が変化する電子伝達メディエーター）の濃度に対する割合が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることが更に好ましく、10%以下であることが特に好ましい。

より具体的には、例えば、測定溶液中の検出物質がパラアミノフェノールであり、補助溶液中の酸化還元物質が銀である場合、30%以下であることが好ましく、20%以下であることが更に好ましい。

[0042] 本実施形態の電極チップ1は、フォトリソグラフィー、エッチング、マスク蒸着、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、インクジェット印刷等の公知の技術を用いて製造することができる。

[0043] 本発明の電極チップは、イムノセンサ、尿センサ等に好適に用いることができる。

実施例

[0044] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0045] A. 電極チップの作製

初めに、Vector Works（エアンドエー社製）で電極チップのデザインを行った。

[0046] 次いで、以降で使用するフォトマスクを作製した。具体的には、インクジェットフィルム（SunHayato社製、PF-10R-A4）にデザインをインクジェットプリンターで印刷した。

[0047] 続いて、下記手順（１）～（７）に従って、フォトリソグラフィーにより電極を作製した。

（１）基板の用意：スライドガラスをガラスカッターで半分に切り、基板として使用した。

（２）洗浄：ガラス基板を中性洗剤で洗浄後、ガラス基板を染色バット中に並べて、アセトン、２－プロパノールの順に各１０分間ずつ超音波洗浄を行った。更に、 O_2 プラズマアッシング処理を５分間施して、有機物残渣を除去した。

（３）フォトレジストの塗布：スピncerを使用して、ガラス基板上に、疎水化剤としてのOAP（含有成分：ヘキサメチルジシラザン）を3000rpmで10秒間、ポジ型フォトレジストとしてのS1818（シップレイ社製）を3000rpmで30秒間、順にスピncerコートした。その後、フォトレジストの溶剤を除去するため、ホットプレート上で、65℃で1分間、95℃で5分間、65℃で3分間の順にプレバークし、室温放冷した。

（４）露光：予め作製したフォトマスクを用い、水銀ランプで14秒間間露光した。

（５）現像：アルカリ水溶液である専用現像液CD-26 DEVELOP

E Rに6分間浸漬しながら、スポイトでパターンに現像液を吹き付けることにより、感光部を溶出させた。

(6) スパッタリング：O₂プラズマアッシング処理を90秒間行って、表面の汚れを除いた後、スパッタ装置を、Ar流量：10cm³/分、チャンバ内圧：10Pa、RF出力：200Wの条件で用いて、Tiを2分間、Ptを2分間、Auを8分間の順にスパッタリングした。

(7) リフトオフ：アセトンに浸漬し、スポイトで吹き付けることにより、電極部分以外の金属を剥がすことで、リフトオフを行った。剥がしきれなかった場合は、綿棒で擦ったり、超音波処理したりすることで、電極部分以外の金属を完全に剥がした。

[0048] そして、下記手順(1)～(5)に従って、フォトリソグラフィーにより絶縁層を作製した。なお、実施例1(後述)においてのみ、本工程を行わなかった。

(1) フォトレジストの塗布：スピンコーターを使用して、1層目を作製したガラス基板上に、ネガ型フォトレジストとしてのSU-8 3005(MICROCHEM社製)を3000rpmで30秒間スピコートした。その後、フォトレジストの溶剤を除去するため、ホットプレート上で、65℃で1分間、95℃で5分間、65℃で3分間の順でプレバークし、室温放冷した。

(2) 露光：1層目のアライメントマークに2層目のマスクのアライメントマークが合うように位置の調製を行った。あらかじめ作製してあるフォトマスクを用い、水銀ランプで400counts露光した。

(3) ポストバーク：露光部の架橋反応を行うため、ホットプレート上で65℃で1分間、95℃で5分間、65℃で3分間の順でポストバークし、室温放冷した。

(4) 現像：SU-8DEVELOPERに浸漬した後、スポイトで3分間吹き付けることにより、感光していない部分を溶出させ、最後にイソプロパノールでリンスした。

(5) ハードベーク：180℃で30分間ハードベークし、フォトリジスト中の溶剤、水分を除去し、残存感光剤を熱架橋させ、1層目との密着性・耐食性を高めた。

[0049] 最後に、下記手順(1)～(2)に従って、撥水性を備えるテープ(青色)を貼り付けて、絶縁層を作製した。なお、実施例1～実施例3(後述)では、このテープを補助セル及び測定セルの側面として機能させた。

(1) Vector Worksを用いて作製した設計図に基づいて、エレグリップテープ(GD-60-23A)をカッティングし、カッティングプロッターでデザイン通りに切り抜いた。

(2) 切り抜いたテープを作製した基板上に貼り付けた。

[0050] 実施例1の電極チップとして、図3(a)に示す構造の電極チップ(サイズ：76mm×52mm)を作製した。

実施例2の電極チップとして、図3(b)に示す構造の電極チップ(サイズ：52mm×38mm)を作製した。

実施例3の電極チップとして、図3(c)に示す構造の電極チップ(サイズ：76mm×52mm)を作製した。

測定セルにおける、駆動電極の表面積の、測定セル側作用電極の表面積に対する割合は、実施例1で5132%、実施例2で496%、実施例3で5284%であった。

[0051] B. サイクリックボルタンメトリ測定及びクロノアンペロメトリ測定

実施例1～3の電極チップについて、ポテンシオスタット(北斗電工社製、商品名：HA1010mM4)を用いて、電気化学測定を行った。

測定セルにおいて、検出物質として、フェロセンメタノール(FMA)(アルドリッチ社製)を用いた。

補助セルにおいて、酸化還元物質として、フェロシアン化カリウム(関東化学社製)、フェリシアン化カリウム(関東化学社製)を用いた。

支持塩として、KCl(和光純薬工業(株)社製)を、緩衝剤として、HEPES(和光純薬工業(株)社製)を用いた。

ポテンシオスタットの対極C E端子を対極に、参照極R E端子を参照電極に接続した。

[0052] B-1. 実施例1の電極チップ

[0053] 実施例1の電極チップの第1の測定セルに、0~0.5 mM FMA、0.1 mM HEPES、0.1 mM KClの水溶液を加えた。他の第2~第6の測定セルには何も加えなかった。補助セルに、2.5 mM フェロシアン化カリウム、2.5 mM フェリシアン化カリウム、0.1 mM HEPES、3 M KClの水溶液を加えた。ポテンシオスタットの作用極WE端子を第1の測定セルに繋ぎ、第2~第6の測定セルはオープンとした。

サイクリックボルタンメトリ測定を、以下の条件；掃引速度：20 mV/s、電位：0.365 V→-0.1 V (-0.2 V)→0.5 V→0.365 V、FMA濃度：0~0.5 mM；で行った。

クロノアンペロメトリ測定を、以下の条件；印加電圧：-0.05 V、印加時間：30 s、FMA濃度：0~0.5 mM；で行った。

図4に、実施例1の電極チップの第1の測定セルを用いて電気化学測定を行ったときの評価結果を示す。(a)に、サイクリックボルタンメトリ測定の結果を示し、(b)に、クロノアンペロメトリ測定の結果を示す。

[0054] 実施例1の電極チップの第1~第6の測定セルに、0~0.5 mM FMA、0.1 mM HEPES、0.1 mM KClの水溶液を加えた。他の第2~第6の測定セルに、0.5 mM FMA水溶液を加えた。補助セルに、2.5 mM フェロシアン化カリウム、2.5 mM フェリシアン化カリウム、0.1 mM HEPES、3 M KClの水溶液を加えた。ポテンシオスタットの作用極WE端子を順に第1~第6の測定セルに繋いだ。

サイクリックボルタンメトリ測定を、以下の条件；掃引速度：20 mV/s、電位：0.365 V→-0.1 V (-0.2 V)→0.5 V→0.365 V、FMA濃度：0~0.5 mM；で行った。

クロノアンペロメトリ測定を、以下の条件；印加電圧：-0.05 V、印加時間：30 s、FMA濃度：0~0.5 mM；で行った。

図5に、実施例1の電極チップの第1～第6の測定セルを用いて電気化学測定を行ったときの評価結果を示す。(a)に、サイクリックボルタンメトリ測定の結果を示し、(b)に、クロノアンペロメトリ測定の結果を示す。

[0055] 図6に、実施例1の電極チップについてのクロノアンペログラム(22～25秒)の電流値の平均(A)をフェロセンメタノール濃度(mM)に対してプロットしたときの図を示す。

図6に示す結果から、シングルチャネルの場合もマルチチャネルの場合も好適に電気化学測定を行うことができることがわかる。

[0056] B-2. 実施例2の電極チップ

[0057] 実施例2の電極チップの第1の測定セルに、0～0.5 mM FMA、0.1 mM HEPES、0.1 mM KClの水溶液を加えた。他の第2～第6の測定セルには何も加えなかった。補助セルに、2.5 mM フェロシアン化カリウム、2.5 mM フェリシアン化カリウム、0.1 mM HEPES、3 M KClの水溶液を加えた。ポテンシオスタットの作用極WE端子を第1の測定セルに繋ぎ、第2～第6の測定セルはオープンとした。

サイクリックボルタンメトリ測定を、以下の条件；掃引速度：20 mV/s、電位：0.365 V→-0.4 V→0.5 V→0.365 V、FMA濃度：0～0.5 mM；で行った。

[0058] 図7(a)に、実施例2の電極チップの第1の測定セルを用いてサイクリックボルタンメトリ測定を行ったときの結果を示す。

図7(a)に示す結果から、FMA酸化に起因するピーク出現が低電位側にかなりずれていることが確認された。これは、駆動電極の表面積が比較的小さかったためと考えられる。

[0059] 実施例2の電極チップの第1の測定セルに、0～0.5 mM FMA、0.1 mM HEPES、0.1 mM KClの水溶液を加えた。他の第2～第6の測定セルに、0.5 mM FMA水溶液を加えた。補助セルに、2.5 mM フェロシアン化カリウム、2.5 mM フェリシアン化カリウム、0.1 mM HEPES、3 M KClの水溶液を加えた。ポテンシオスタ

ットの作用極WE端子を第1の測定セルに繋ぎ、第2～第6の測定セルはオープンとした。

サイクリックボルタンメトリ測定を、以下の条件；掃引速度：20 mV/s、電位：0.365 V→-0.4 V→0.5 V→0.365 V、FMA濃度：0～0.5 mM；で行った。

[0060] 図7(b)に、実施例2の電極チップの第1の測定セルを用いてサイクリックボルタンメトリ測定を行ったときの結果を示す。

[0061] 図7(a)及び図7(b)に示す通り、実施例2では、例えば、-0.4 Vでアンペロメトリックな検出が可能であったが、より好適な構成を求めるべく、検量線の作成は行わなかった。

[0062] 実施例2の電極チップは、実施例1の電極チップと比較して、測定セルにおいて、測定セル側作用電極が、駆動電極に取り囲まれているため、測定溶液と電極との接触が良好であり、好適な電気化学測定ができることが示された。

[0063] B-2. 実施例3の電極チップ

[0064] 実施例3の電極チップの第1の測定セルに、0～0.5 mM FMA、0.1 mM HEPES、0.1 mM KClの水溶液を加えた。他の第2～第6の測定セルには何も加えなかった。補助セルに、2.5 mM フェロシアン化カリウム、2.5 mM フェリシアン化カリウム、0.1 mM HEPES、3 M KClの水溶液を加えた。ポテンシオスタットの作用極WE端子を第1の測定セルに繋ぎ、第2～第6の測定セルはオープンとした。

サイクリックボルタンメトリ測定を、以下の条件；掃引速度：20 mV/s、電位：0.365 V→-0.3 V→0.5 V→0.365 V、FMA濃度：0～0.5 mM；で行った。

クロノアンペロメトリ測定を、以下の条件；印加電圧：-0.2 V、印加時間：30 s、FMA濃度：0～0.5 mM；で行った。

[0065] 図8に、実施例3の電極チップの第1～第6の測定セルを用いて電気化学測定を行ったときの評価結果を示す。(a)に、サイクリックボルタンメト

り測定の結果を示し、(b)に、クロノアンペロメトリ測定の結果を示す。

[0066] 図9に、実施例3の電極チップについてのクロノアンペログラム(22～25秒)の電流値の平均(μ A)をフェロセンメタノール濃度(mM)に対してプロットしたときの図を示す。

[0067] 実施例3の電極チップの第1の測定セルに、0.1～0.5 mM FMA、0.1 mM HEPES、0.1 mM KClの水溶液を加えた。第2の測定セルに、0.1 mM FMA、0.1 mM HEPES、0.1 mM KClの水溶液を加えた。他の第3～第6の測定セルに、0.1 mM FMA水溶液を加えた。補助セルに、2.5 mM フェロシアン化カリウム、2.5 mM フェリシアン化カリウム、0.1 mM HEPES、3 M KClの水溶液を加えた。ポテンシオスタットの作用極WE端子を順に第1、第2の測定セルに繋ぎ、第3～第6の測定セルはオープンとした。

[0068] サイクリックボルタンメトリ測定を、以下の条件；掃引速度：20 mV/s、電位：0.365 V $\rightarrow$ -0.3 V $\rightarrow$ 0.5 V $\rightarrow$ 0.365 V、FMA濃度：0～0.5 mM；で行った。

図10(a)に、実施例3の電極チップの第1の測定セルを用いてサイクリックボルタンメトリ測定を行ったときの結果を示し、図10(b)に、第2の測定セルを用いてサイクリックボルタンメトリ測定を行ったときの結果を示す(図中の凡例の括弧内は第1の測定セルにおける濃度を示す)。

[0069] クロノアンペロメトリ測定を、以下の条件；印加電圧：-0.2 V、印加時間：30 s、FMA濃度：0～0.5 mM；で行った。

図11(a)に、実施例3の電極チップの第1の測定セルを用いてクロノアンペロメトリ測定を行ったときの結果を示し、図11(b)に、第2の測定セルを用いてクロノアンペロメトリ測定を行ったときの結果を示す(図中の凡例の括弧内は第1の測定セルにおける濃度を示す)。

[0070] 図12に、実施例3の電極チップについてのクロノアンペログラム(22～25秒)の電流値の平均(A)をフェロセンメタノール濃度(mM)に対してプロットしたときの図を示す。

[0071] なお、図示しないが、実施例3において、第1～第6の測定セル全てを用いた場合に、第1測定セルのみでの測定に要する時間は2分間であり、第1～第6の測定セル全てでの測定に要する時間は2.5分間であった。このことから、1つの測定セルしかない従来型の電極チップを6枚用いた場合と比較して、実施例2の電極チップは9.5分間測定時間を短縮することができたことがわかる。

[0072] 実施例3の電極チップの第1の測定セルに、0.1～0.5 mM FMA、0.1 mM HEPES、0.1 mM KClの水溶液を加えた。第2の測定セルに、0.5 mM FMA、0.1 mM HEPES、0.1 mM KClの水溶液を加えた。他の第3～第6の測定セルに、0.5 mM FMA水溶液を加えた。補助セルに、2.5 mM フェロシアン化カリウム、2.5 mM フェリシアン化カリウム、0.1 mM HEPES、3 M KClの水溶液を加えた。ポテンシオスタットの作用極WE端子を順に第1、第2の測定セルに繋ぎ、第3～第6の測定セルはオープンとした。

[0073] サイクリックボルタンメトリ測定を、以下の条件；掃引速度：20 mV/s、電位：0.365 V→-0.3 V→0.5 V→0.365 V、FMA濃度：0～0.5 mM；で行った。

図13(a)に、実施例3の電極チップの第1の測定セルを用いてサイクリックボルタンメトリ測定を行ったときの結果を示し、図13(b)に、第2の測定セルを用いてサイクリックボルタンメトリ測定を行ったときの結果を示す（図中の凡例の括弧内は第1の測定セルにおける濃度を示す）。

[0074] クロノアンペロメトリ測定を、以下の条件；印加電圧：-0.2 V、印加時間：30 s、FMA濃度：0～0.5 mM；で行った。

図14(a)に、実施例3の電極チップの第1の測定セルを用いてクロノアンペロメトリ測定を行ったときの結果を示し、図14(b)に、第2の測定セルを用いてクロノアンペロメトリ測定を行ったときの結果を示す（図中の凡例の括弧内は第1の測定セルにおける濃度を示す）。

[0075] 図15に、実施例3の電極チップについてのクロノアンペログラム（22

～25秒)の電流値の平均(A)をフェロセンメタノール濃度(mM)に対してプロットしたときの図を示す。

[0076] 実施例3の電極チップは、実施例2の電極チップと比較して、駆動電極の表面積が大きいため、測定セル側作用電極における酸化還元反応が律速となり、好適な電気化学測定を行うことができることが示された。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明によれば、マルチ計測を精度よく行うことができる電極チップを提供することができる。

本発明の電極チップは、イムノセンサ、尿センサ等に好適に用いることができる。

符号の説明

[0078]	1	電極チップ
	2	基板
	3	補助セル
	4	測定セル
	w e	駆動電極
	c e	対極
	r e	参照電極
	b e	バイポーラ電極
	b e 3	補助セル側作用電極
	b e 4	測定セル側作用電極
	W E	作用極
	C E	対極
	R E	参照極

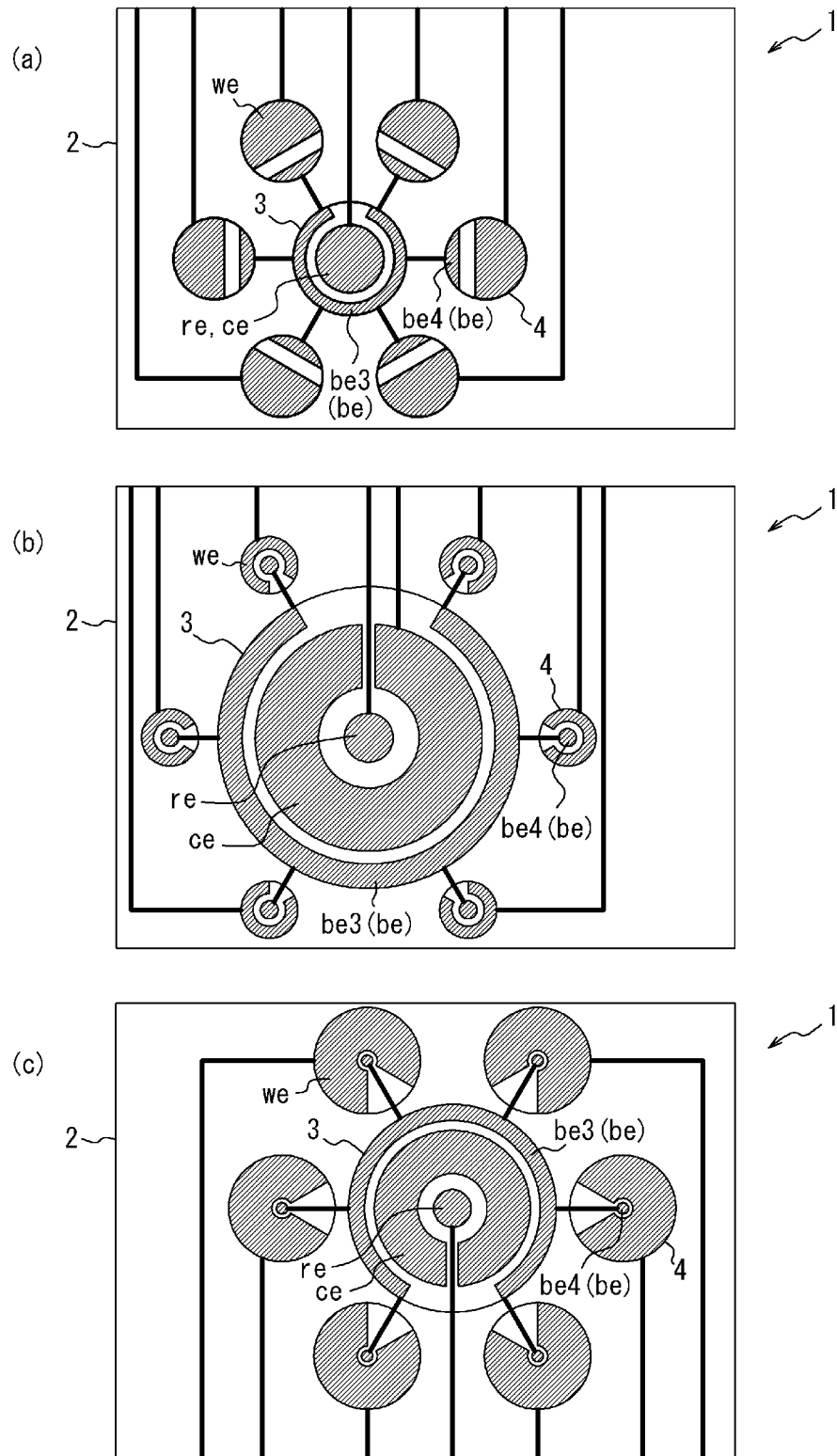
請求の範囲

- [請求項1] 基板上に1つの補助セルと複数の測定セルとが設けられている電極チップであり、
- 前記補助セルに、参照電極、対極、補助セル側作用電極が配置され、前記測定セルに、駆動電極、測定セル側作用電極が配置されており、
- 前記補助セル側作用電極と前記測定セル側作用電極とは電氣的に接続されている、
- ことを特徴とする、電極チップ。
- [請求項2] 前記測定セルにおいて、前記測定セル側作用電極が、前記駆動電極に取り囲まれている、請求項1に記載の電極チップ。
- [請求項3] 前記補助セル側作用電極の表面積が、複数の前記測定セル側作用電極と比較して大きい、請求項1又は2に記載の電極チップ。
- [請求項4] 前記補助セル側作用電極の表面積が、どの1つの前記測定セル側作用電極の表面積と比較して大きい、請求項1又は2に記載の電極チップ。
- [請求項5] 1つの前記駆動電極の表面積が、1つの前記測定セル側作用電極の表面積と比較して大きい、請求項1～4のいずれか一項に記載の電極チップ。
- [請求項6] 前記対極の表面積が、前記補助セル側作用電極の表面積と比較して大きい、請求項1～5のいずれか一項に記載の電極チップ。
- [請求項7] 前記駆動電極の表面積の、前記測定セル側作用電極の表面積に対する割合が、2000～8000%である、請求項1～3のいずれか一項に記載の電極チップ。
- [請求項8] 前記測定セルに検出物質を含む測定溶液を、前記補助セルに酸化還元物質を含む補助溶液を、更に備え、
- 前記測定溶液中における前記検出物質の濃度の、前記補助溶液中における前記酸化還元物質の濃度に対する割合が、20%以下である、

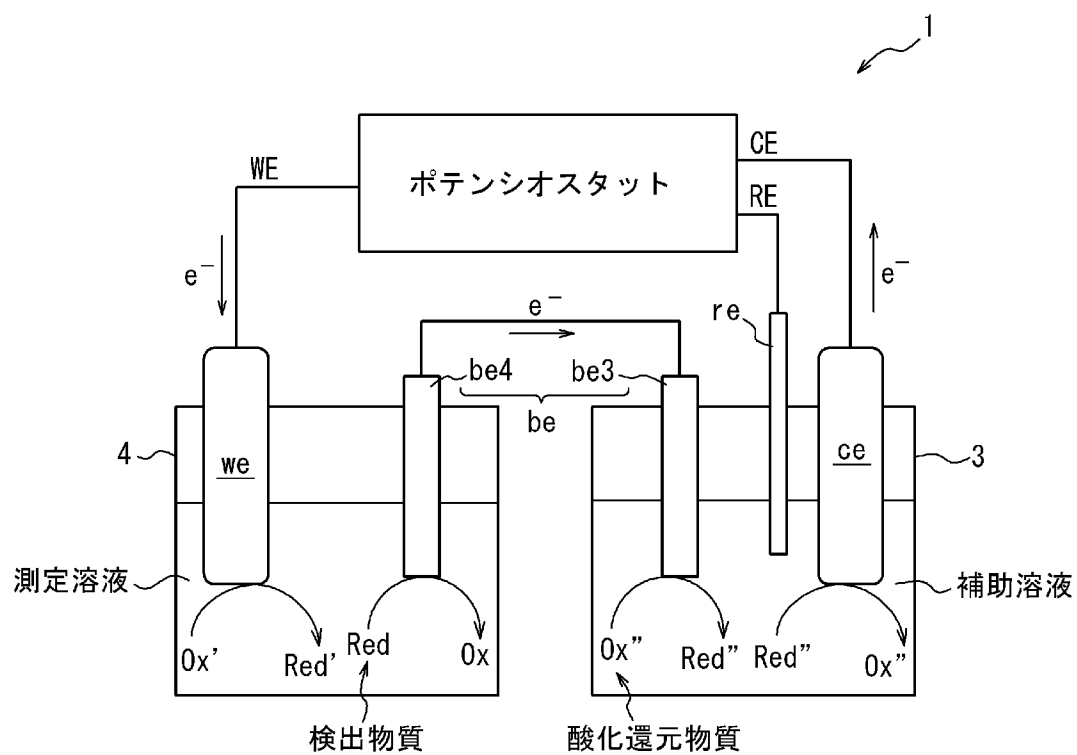
請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の電極チップ。

[請求項9] 前記補助セルにおいて、前記対極と前記参照電極とが、電氣的に絶縁されて独立に設けられている、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の電極チップ。

[図1]

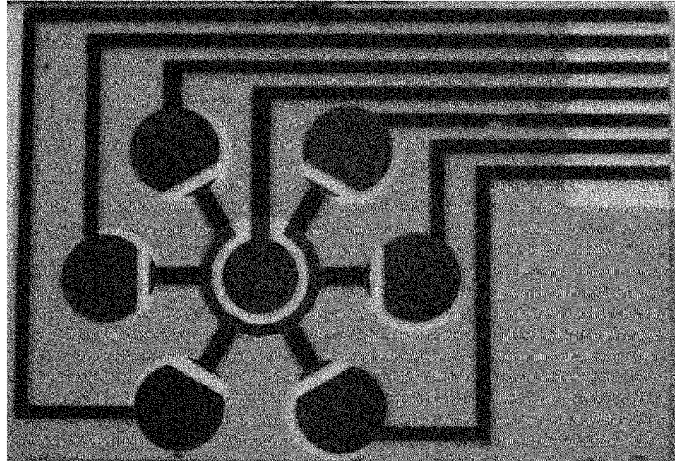


[図2]

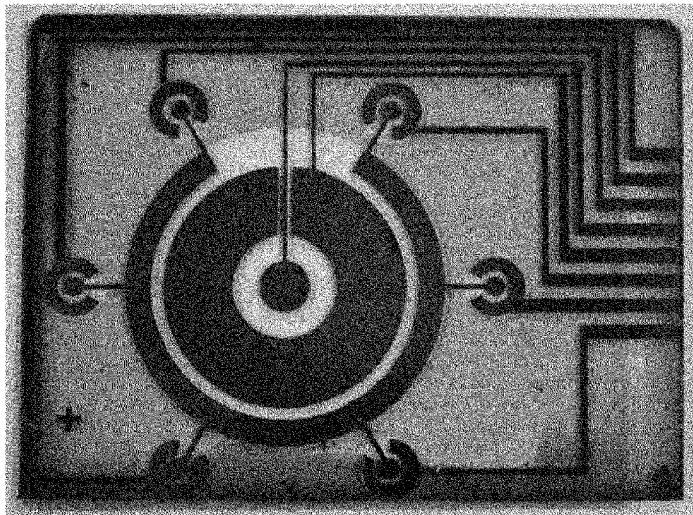


[図3]

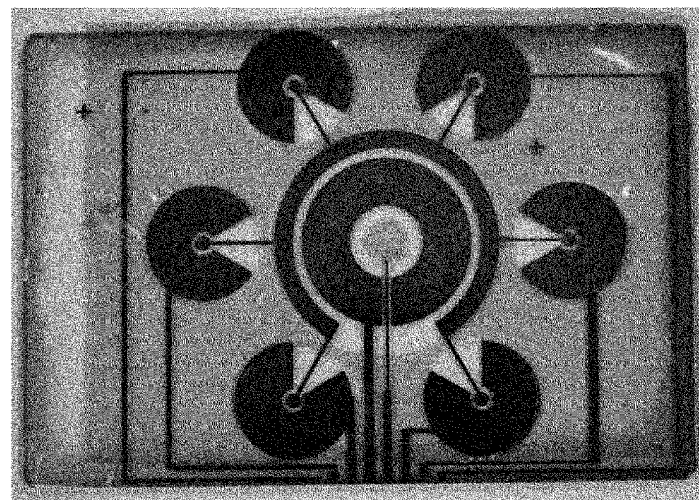
(a)



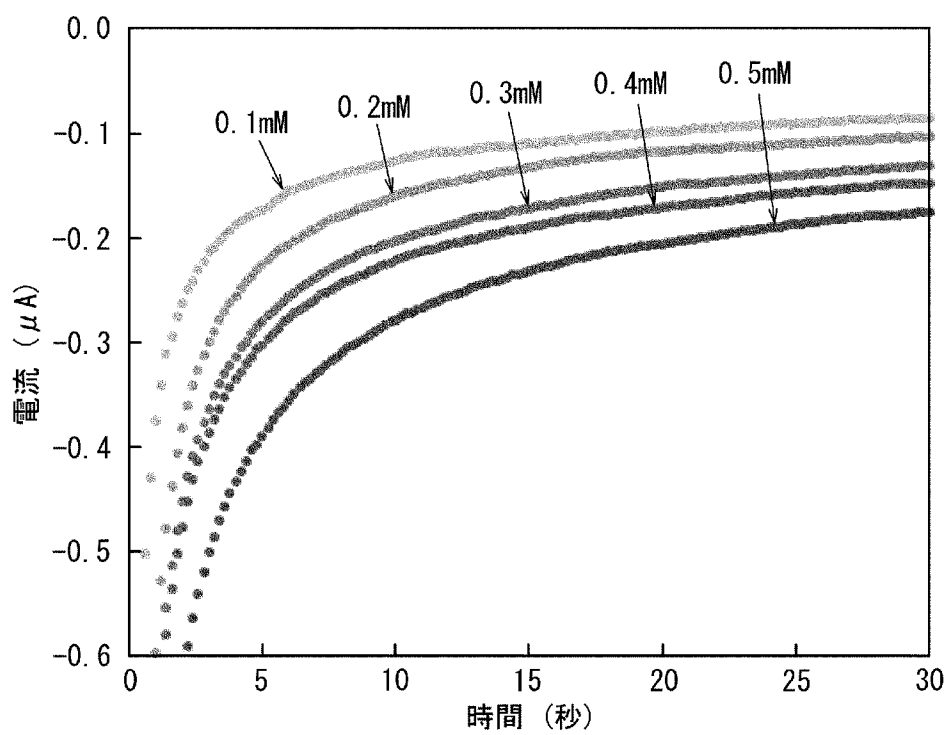
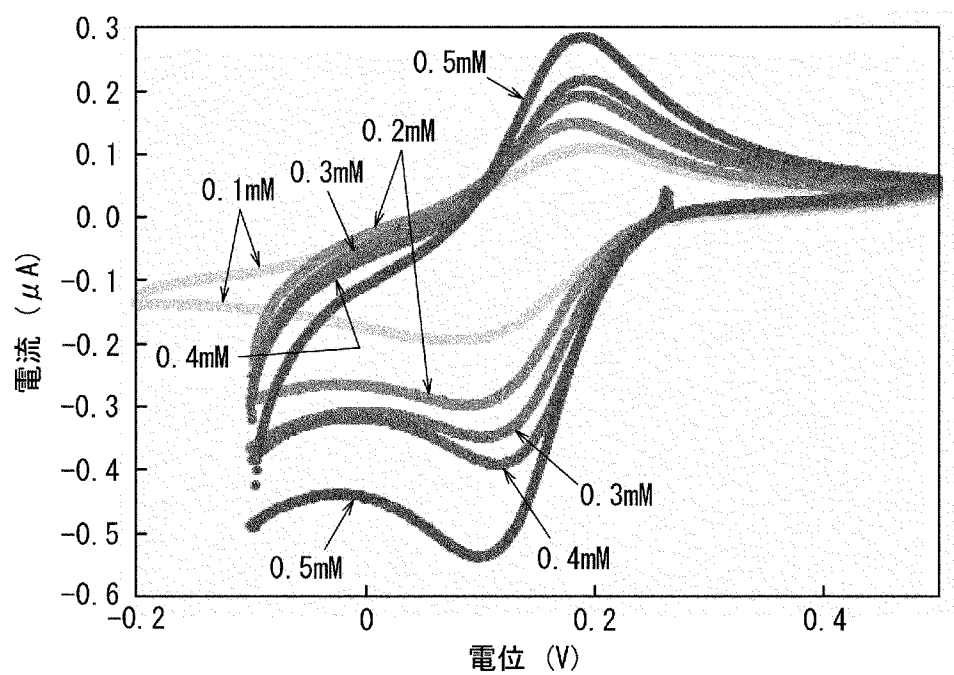
(b)



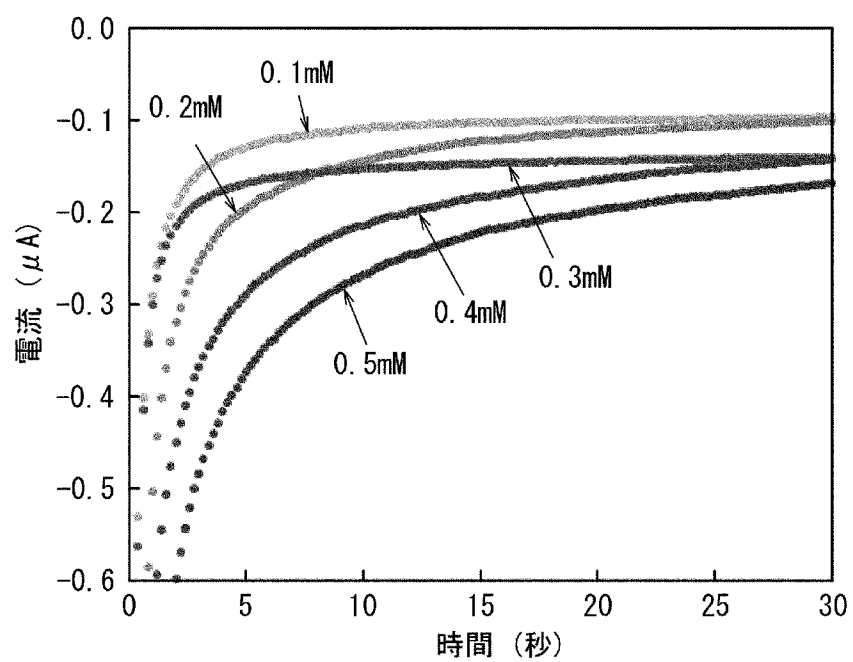
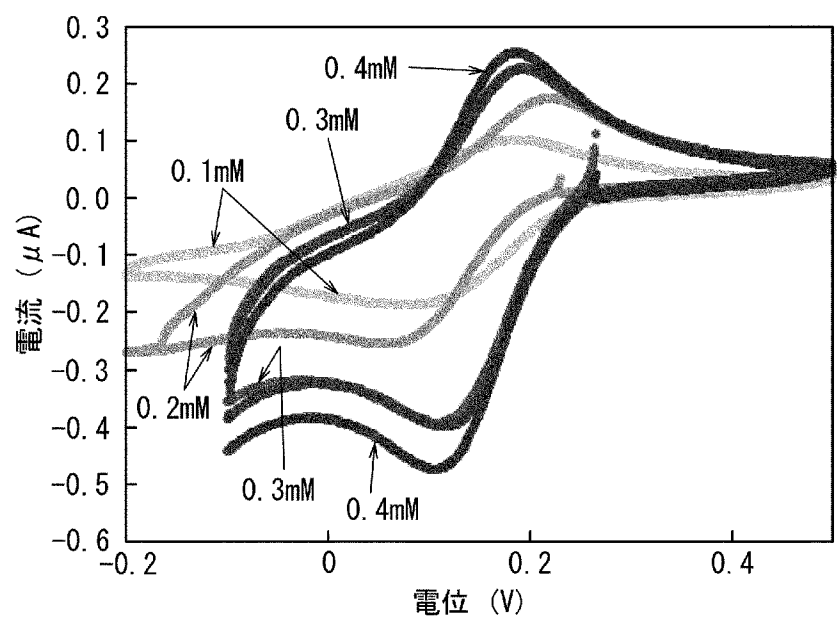
(c)



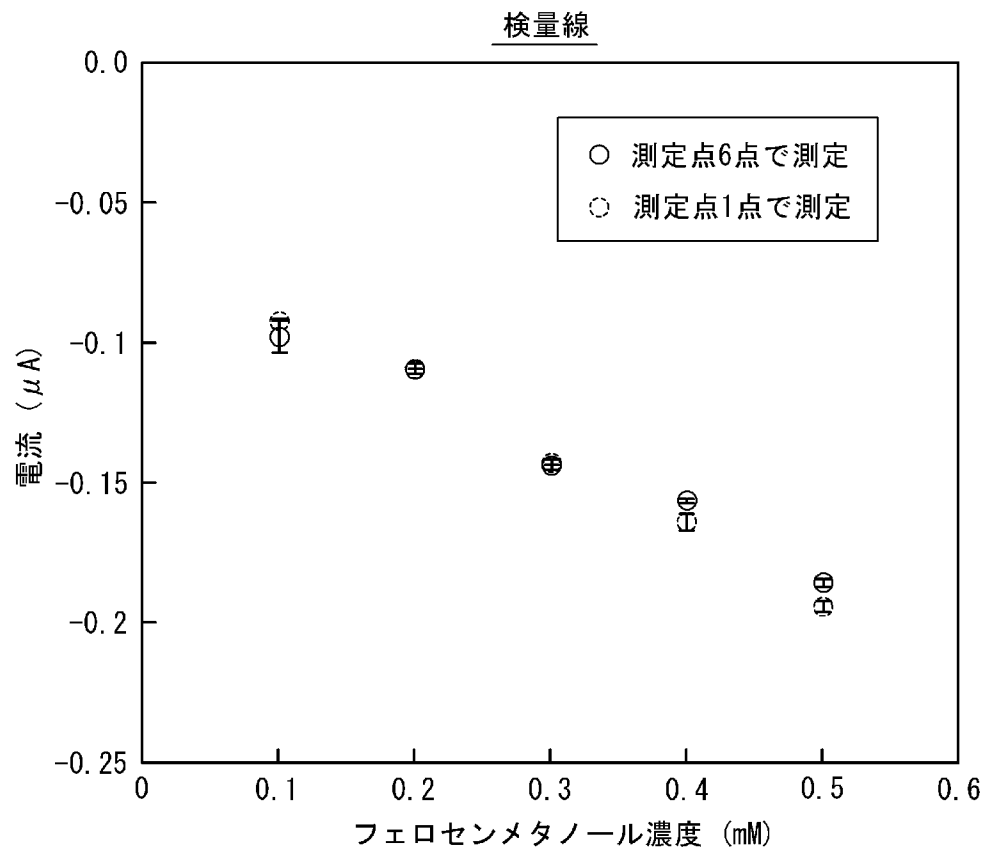
[図4]



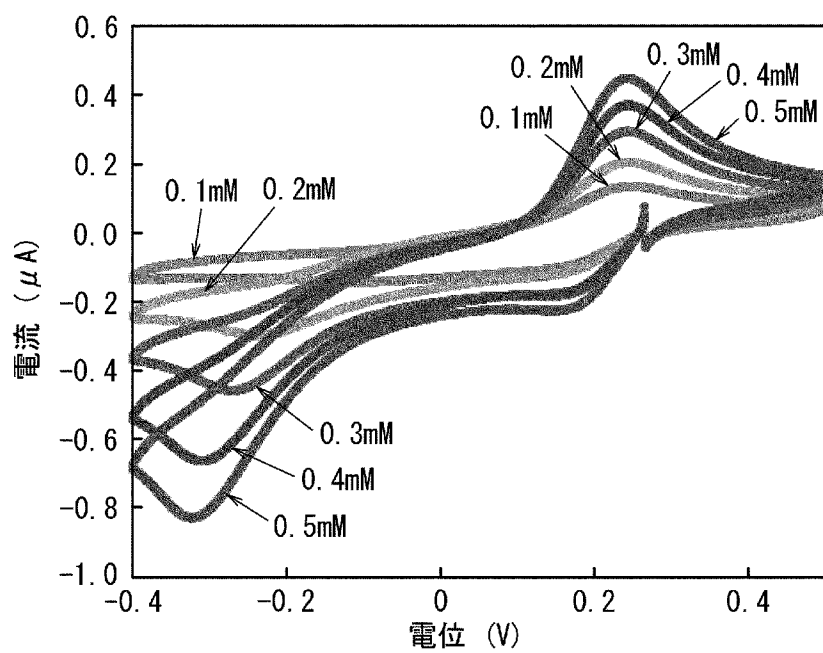
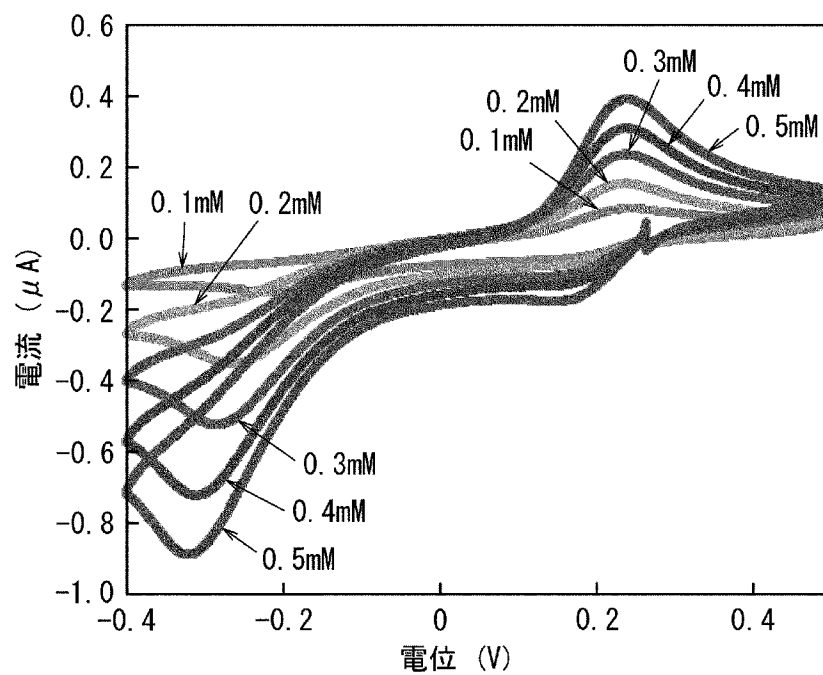
[図5]



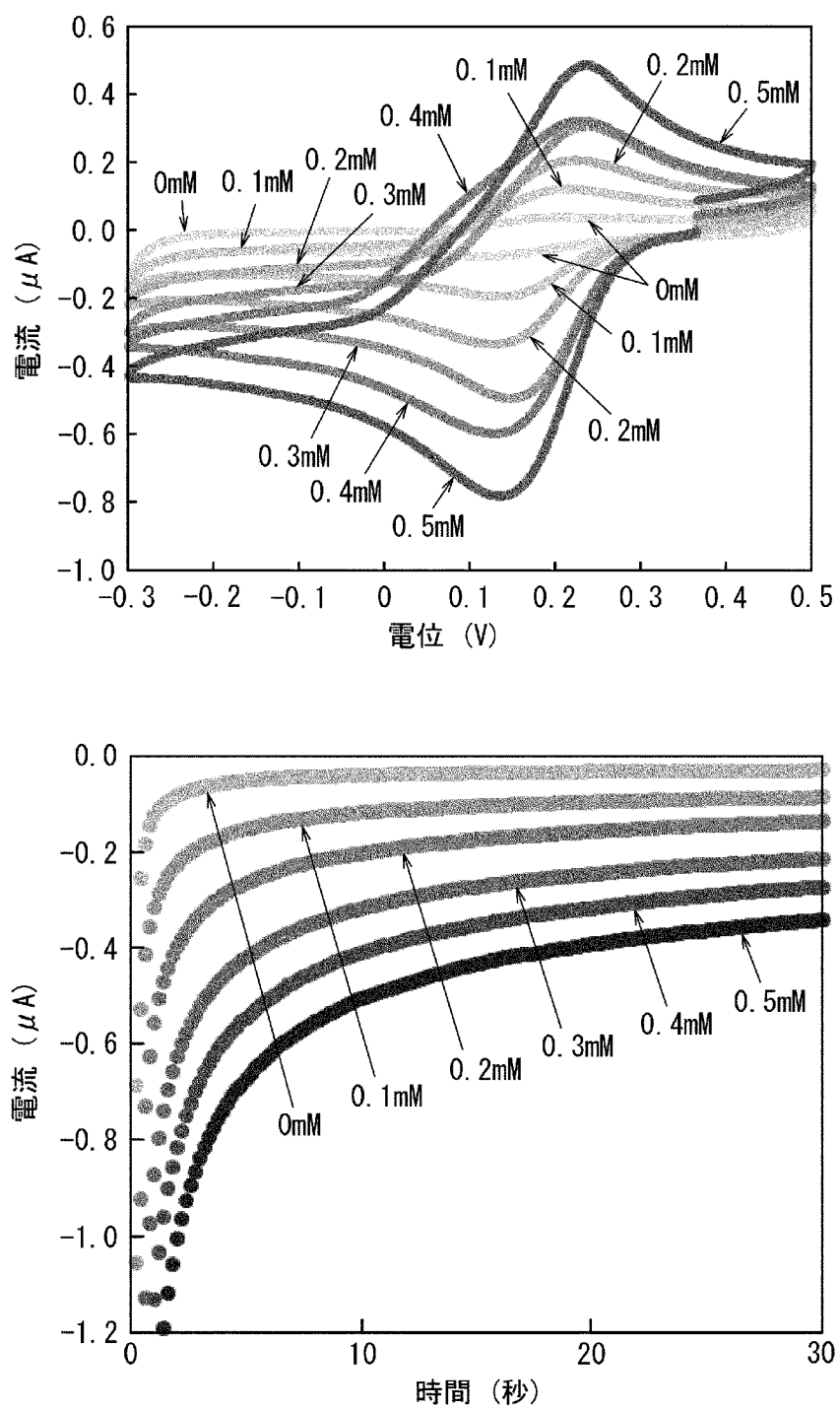
[図6]



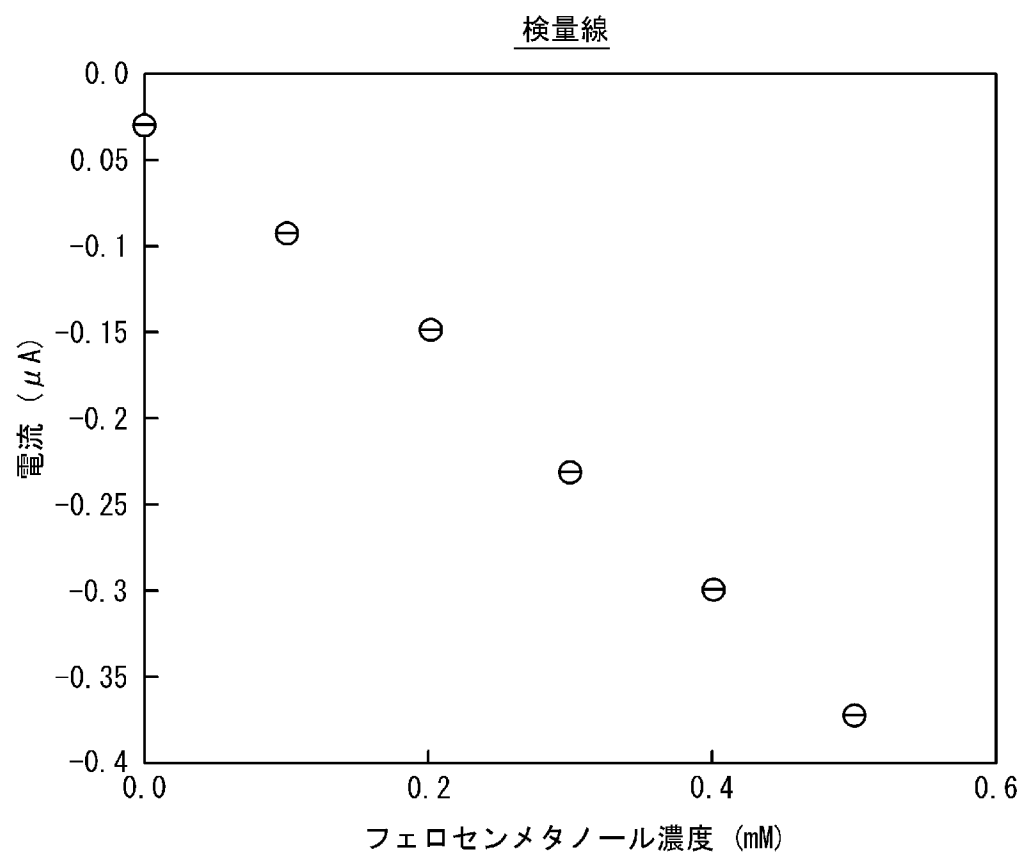
[図7]



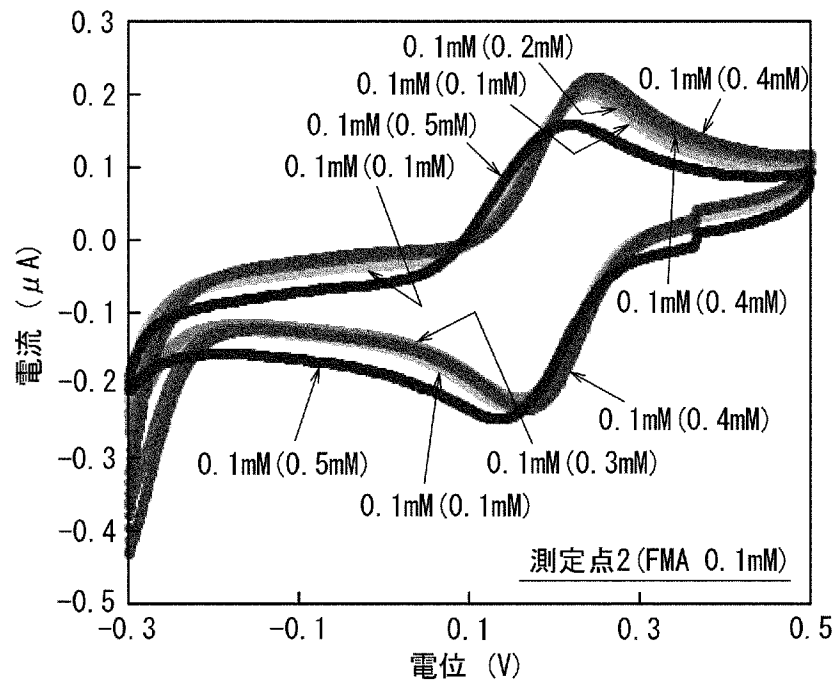
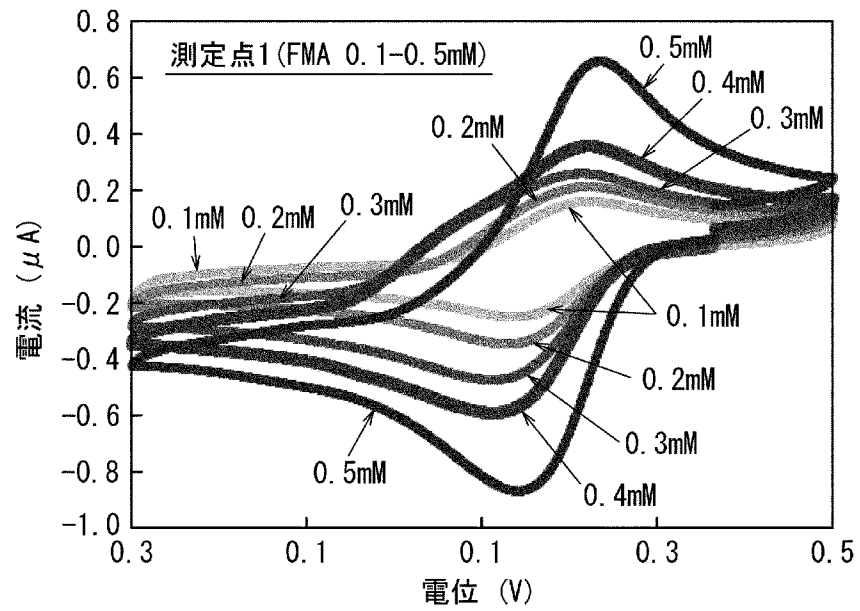
[図8]



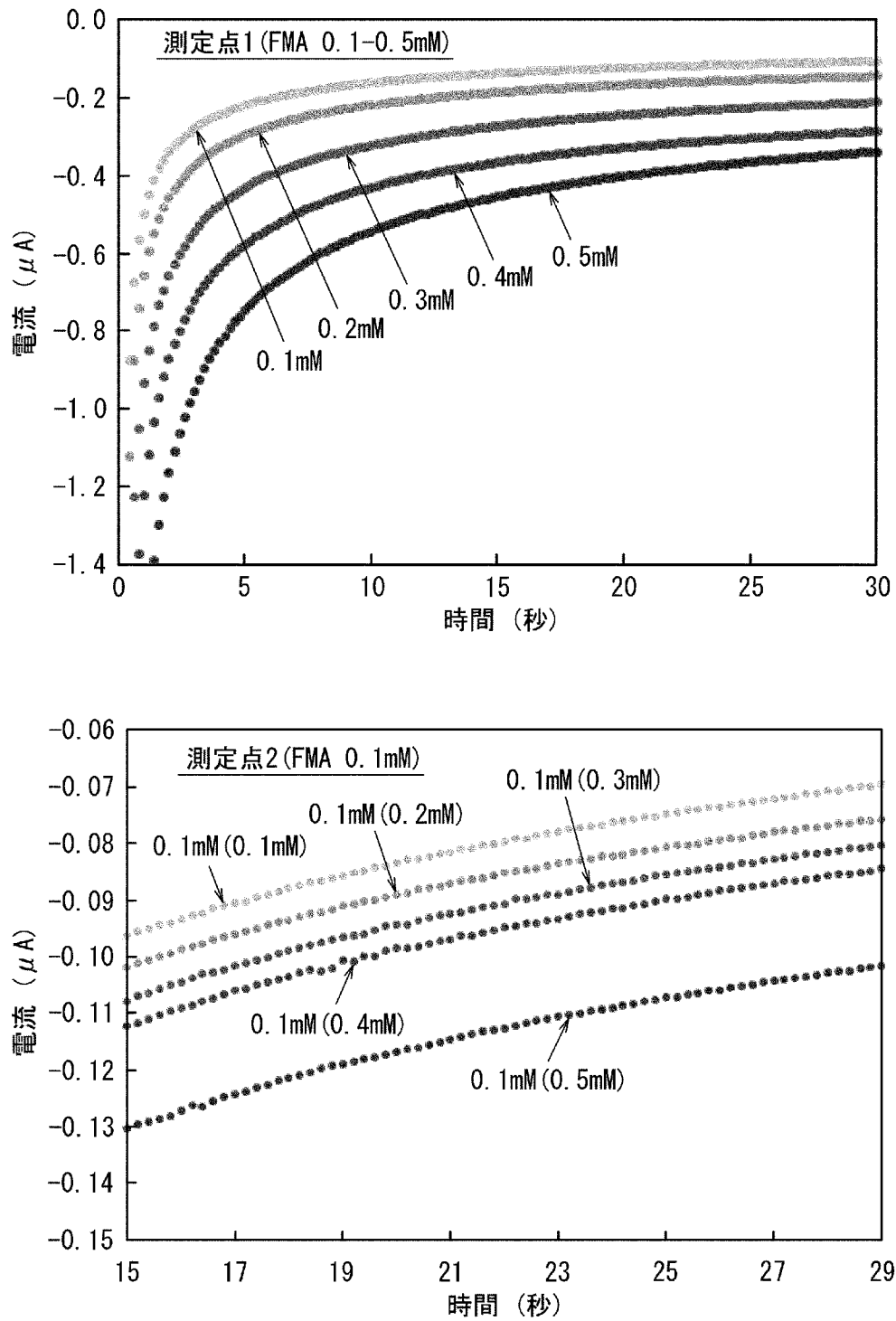
[図9]



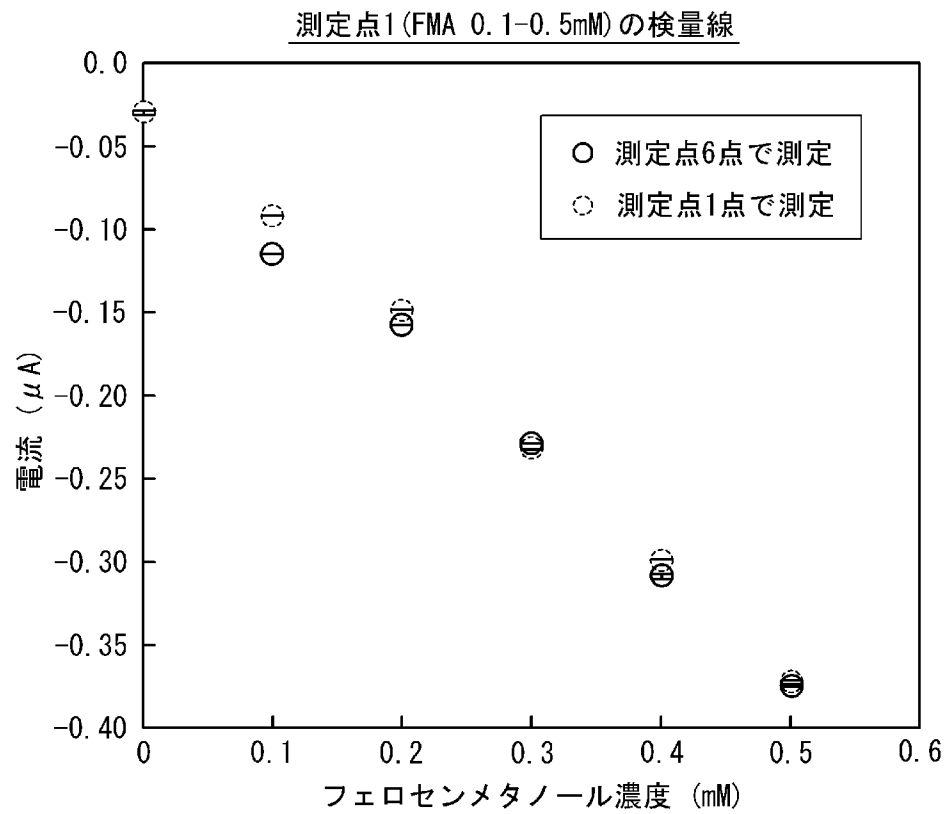
[図10]



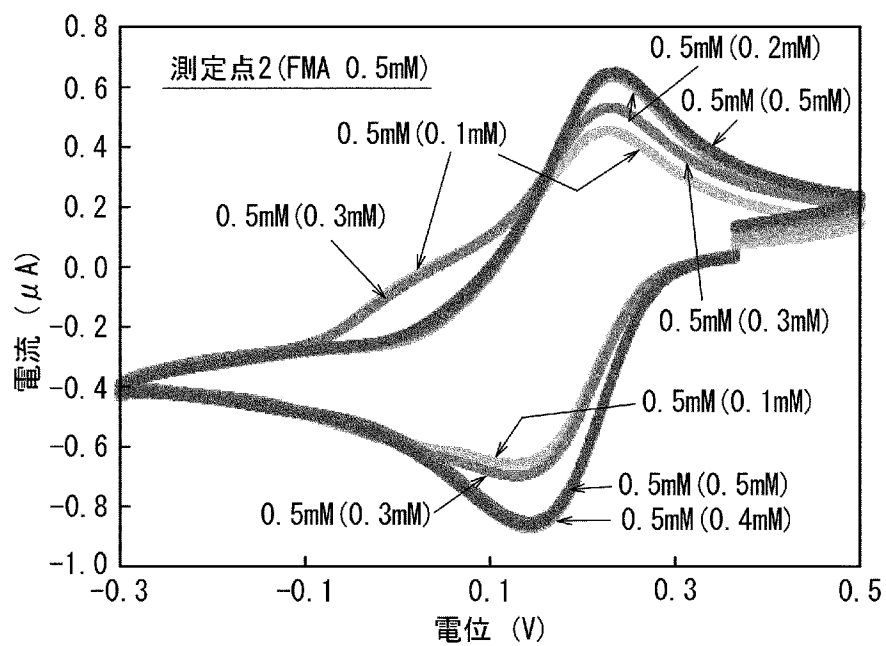
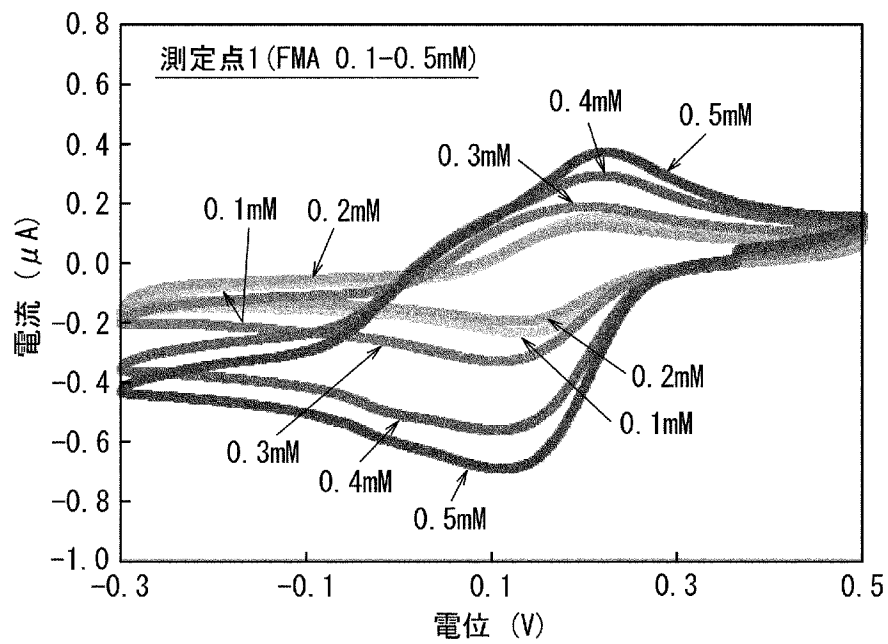
[図11]



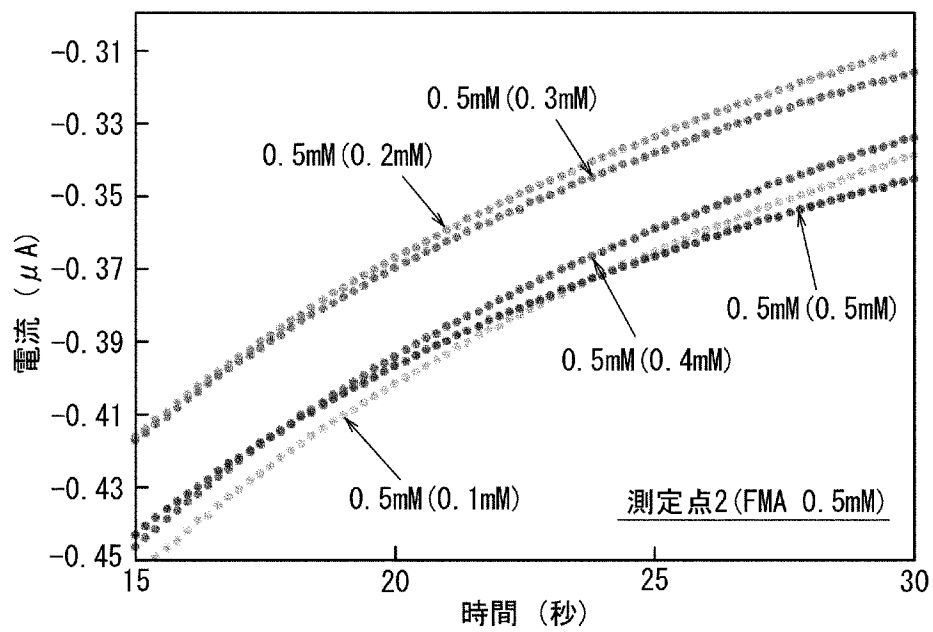
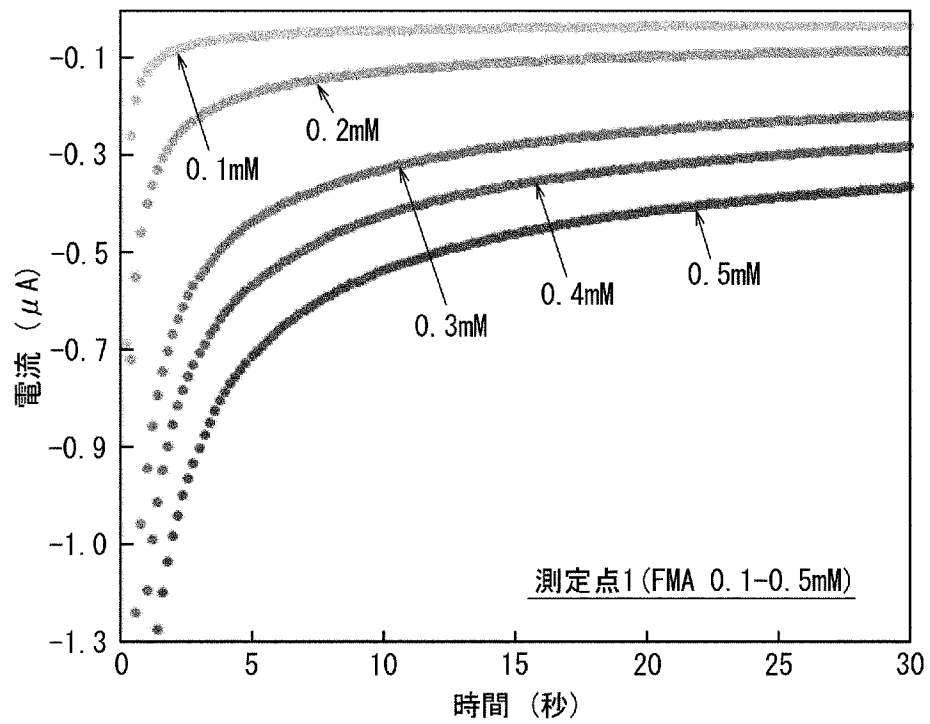
[図12]



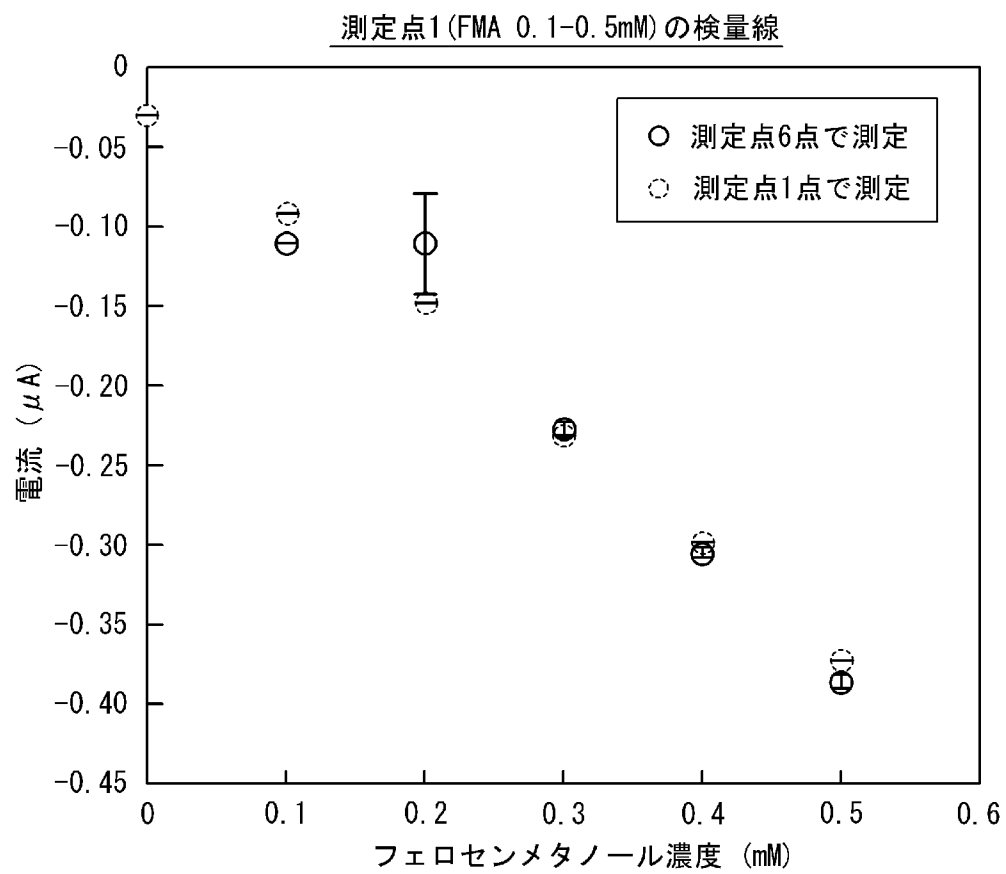
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/403(2006.01)i, G01N27/30(2006.01)i, G01N27/416(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)

G01N27/26-27/49

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Kumi INOUE(YASUDA) et al., "A Study for Amperometric Measurement Using a Closed Bipolar Electrode System", Chemical Sensors, 2015, vol.31 Supplement B, pages 49 to 51	1-9
A	Kumi INOUE et al., "Close-gata Bipolar Denkyoku System o Mochiita Ekiraku Fuyo no Henkan Stripping Voltammetry-ho no Kento", Review of Polarography, 2015, vol.61, no.3, page 234	1-9
A	TAKANO Shinichiro et al., Liquid-junction-free system for substitutional stripping voltammetry using a closed bipolar electrode system, Electrochemistry Communications, 2016.02.27, Vol.66, p.34-37	1-9

☒ 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
29 March 2017 (29.03.17)

Date of mailing of the international search report
11 April 2017 (11.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004452

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FOSDICK, Stephen E et al., Bipolar Electrochemistry, Angew.Chem.Int.Ed, 2013, Vol.52, p.10438-10456	1-9
A	JP 2005-530179 A (Becton, Dickinson and Co.), 06 October 2005 (06.10.2005), paragraph [0021]; fig. 2c & WO 2004/001404 A1 paragraph [0025]; fig. 2c & US 2004/0040868 A1	1-9
P,X	Kumi INOUE(YASUDA) et al., "Close-gata Bipolar Denkyoku System o Mochiiru Sansho Denkyoku no Ekiraku o Hitsuyo to shinai Taten Amperometric Kenshutsuho no Kaihatsu", The 62nd Annual Meeting of the Polarographic Society of Japan Koen Yoshishu, Laid-open: 01 November 2016 (01.11.2016), page 57	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N27/403(2006.01)i, G01N27/30(2006.01)i, G01N27/416(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. G01N27/26-27/49

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 (JDreamIII)

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
A	井上（安田）久美 他, バイポーラ電極と駆動電極を用いたアンペロメトリー計測に関する検討, Chemical Sensors, 2015, Vol.31 Supplement B, p.49-51	1-9
A	井上久美 他, Close 型バイポーラ電極システムを用いた液絡不要の変換ストリップングボルタンメトリ法の検討, Review of Polarography, 2015, Vol.61, No.3, p.234	1-9

☒ 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

29.03.2017

国際調査報告の発送日

11.04.2017

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）

黒田 浩一

2 J

9218

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

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	TAKANO Shinichiro et al., Liquid-junction-free system for substitutional stripping voltammetry using a closed bipolar electrode system, Electrochemistry Communications, 2016.02.27, Vol.66, p.34-37	1-9
A	FOSDICK, Stephen E et al., Bipolar Electrochemistry, Angew. Chem. Int. Ed, 2013, Vol. 52, p. 10438-10456	1-9
A	JP 2005-530179 A (ベクトン・ディキンソン・アンド・カンパニー) 2005.10.06, [0021]、図2c & WO 2004/001404 A1, [0025], Fig.2c & US 2004/0040868 A1	1-9
P, X	井上 (安田) 久美 他、Close 型バイポーラ電極システムを用いる参照電極の液絡を必要としない多点アンペロメトリック検出法の開発、第62回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会講演要旨集、公開日：2016年11月1日、p.57	1-9