

(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  
2011年6月3日(03.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/065324 A1

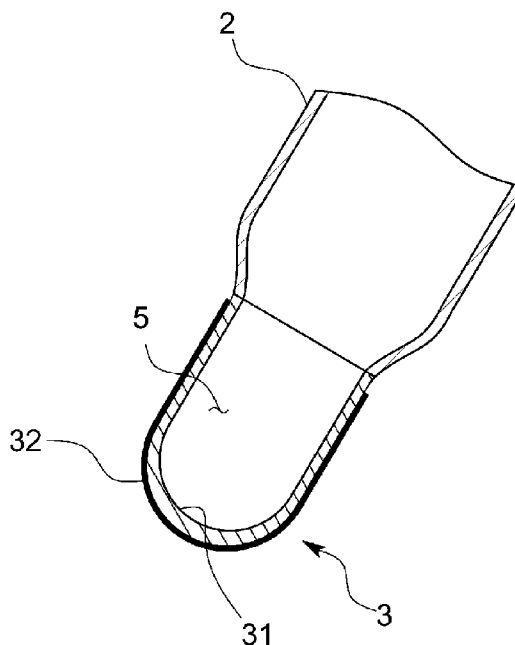
- (51) 国際特許分類:  
G01N 27/36 (2006.01) G01N 27/416 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/070793
- (22) 国際出願日: 2010年11月22日(22.11.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2009-268560 2009年11月26日(26.11.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人三重大学(MIE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5148507 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,

[続葉有]

(54) Title: ION SELECTIVE ELECTRODE

(54) 発明の名称: イオン選択性電極

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is an ion selective electrode which has improved alkali resistance and excellent durability, while being not susceptible to alkaline errors. Specifically disclosed is an ion selective electrode (1) which comprises a responsive glass membrane (3) that is configured of a glass membrane (31) that is responsive to ions and a thin film (32) that is formed on the surface of the glass membrane and contains zirconium dioxide.

(57) 要約: 本発明は、耐アルカリ性が向上し耐久性に優れるとともに、アルカリ誤差が生じにくいイオン選択性電極に関するものであり、イオン応答するガラス膜31と、前記ガラス膜の表面に形成された二酸化ジルコニウムを含有する薄膜32と、から構成された応答ガラス膜3を備えているイオン選択性電極1を提供するものである。

WO 2011/065324 A1



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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

(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,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称：** イオン選択性電極

**技術分野**

[0001] この発明は、耐アルカリ性が向上し耐久性に優れるとともに、アルカリ誤差が生じにくいイオン選択性電極に関するものである。

**背景技術**

[0002] 例えば pH 電極等の応答ガラス膜に用いられる  $\text{SiO}_2$  系、 $\text{Li}_2\text{O}$  系のガラスには、アルカリ誤差、酸誤差が小さいこと、応答性がよいこと、耐アルカリ性をはじめとする化学的耐久性に優れること等の諸性質が要求される。

[0003] このようなガラスとして、特許文献 1 には、ケイ酸塩系ガラスからなるイオン感応性ガラス薄膜にジルコニアを含有させたものが記載されており、ケイ酸塩系ガラスにジルコニアを添加することにより、当該ガラスの耐アルカリ性が向上して耐久性が高まることが開示されている。

**先行技術文献**

**特許文献**

[0004] 特許文献 1：特開昭 64-35356 号公報

**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、特許文献 1 に記載のジルコニアを含有するケイ酸塩系ガラスは、アルカリ誤差が生じやすいという問題点を有する。

[0006] そこで本発明は、耐アルカリ性が向上し耐久性に優れるとともに、アルカリ誤差が生じにくい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] 本発明者が鋭意検討したところ、イオン選択性電極の応答ガラス膜表面に二酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ 、ジルコニア) を含有する薄膜を形成することにより、応答ガラス膜の耐アルカリ性が向上するとともに、アルカリ誤差も生じにくくなることが判明した。更に、予期せぬことに、このような二酸化

ジルコニウムを含有する薄膜が形成された応答ガラス膜では、二酸化ジルコニウムが奏する光触媒作用に起因する、応答ガラス膜上への汚れ付着防止効果や、付着した汚れの除去効果も確認された。本発明は、このような新規な知見に基づき完成されたものである。

[0008] すなわち本発明に係るイオン選択性電極は、イオン応答するガラス膜と、前記ガラス膜の表面に形成された二酸化ジルコニウムを含有する薄膜と、から構成された応答ガラス膜を備えていることを特徴とする。

[0009] このようなものであれば、イオン応答するガラス膜の表面に、二酸化ジルコニウムを含有する薄膜が形成されていることにより、アルカリ誤差を生じずに、応答ガラス膜の耐アルカリ性を向上することができる。更に、本発明によれば、前記応答ガラス膜に紫外線等を照射して前記薄膜中の二酸化ジルコニウムに光触媒作用を発現させることにより、応答ガラス膜上への汚れの付着を防止するとともに、付着した汚れを除去することができる。

[0010] 前記薄膜は、多孔質からなることが好ましい。

[0011] 前記薄膜は、また、二酸化チタンを含有していてもよい。当該二酸化チタンは、アナターゼやルチル等の結晶構造を有するものであってもよく、アモルファスであってもよい。

[0012] 本発明に係るイオン選択性電極は、前記ガラス膜と前記薄膜との間に、二酸化チタンを含有する薄膜が介在しているものであってもよい。すなわち、前記ガラス膜に二酸化チタンを含有する薄膜を形成し、その上に、更に二酸化ジルコニウムを含有する薄膜を形成してもよい。

### 発明の効果

[0013] このように本発明によれば、アルカリ誤差を生じずに、応答ガラス膜の耐アルカリ性を向上できるとともに、応答ガラス膜上への汚れの付着を防止し、かつ、付着した汚れを除去することができる。

### 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]  $ZrO_2$  からなる薄膜が形成された pH 電極による電位測定の結果を示すグラフ。

[図4] 各種組成の薄膜が形成された pH 電極における、 $ZrO_2$  含有量と不斉電位との関係を示すグラフ。

[図5] 各種組成の薄膜が形成された pH 電極における、 $ZrO_2$  含有量と pH 感度との関係を示すグラフ。

[図6]  $ZrO_2$  薄膜コート pH 電極のセルフクリーニング効果（不斉電位）を示すグラフ。

[図7]  $ZrO_2$  薄膜コート pH 電極のセルフクリーニング効果（pH 感度）を示すグラフ。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下に本発明の一実施形態について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、塩化物イオン、フッ化物イオン、硝酸イオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、シアニ化物イオン、硫化物イオン、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、銅イオン、カドミウムイオン、鉛イオン、チオシアン酸イオン、銀イオン等のイオン種に対して選択的に応答するものである。

[0017] 以下に各部を説明する。

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、例えば銀／塩化銀（ $Ag/AgCl$ ）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（ $KCl$ ）溶液等が用いられる。

- [0019] 応答ガラス膜 3 は、イオン応答するガラス膜 3 1 と、当該ガラス膜 3 1 の表面に形成された薄膜 3 2 と、から構成されるものである。
- [0020] ガラス膜 3 1 の素材ガラスとしては、十分な起電力を発生させることが可能なものであれば特に限定されず、例えば、ケイ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス等にリチウム (Li) を配合した多成分ガラスや、チタノリン酸塩ガラス等が挙げられる。
- [0021] ガラス膜 3 1 は、これら素材ガラスを先端部が略半球状をなすようにブロー成形してなる円筒状のものである。このガラス膜 3 1 を支持管 2 に接合するには、ガラス膜 3 1 に用いられる素材ガラスを、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るといった方法がとられる。次いで、ブロー成形を行うことによりガラス膜 3 1 の先端部を略半球状とすることができる。
- [0022] 薄膜 3 2 は、二酸化ジルコニウムを含有するものであり、ガラス膜 3 1 の略半球状の先端部表面に形成されている。薄膜 3 2 の膜厚としては、200～600 nm であるのが好ましく、より好ましくは 200～300 nm であるが、薄膜 3 2 が 1000 nm 以上であると不斉電位が大きくなり、感度が悪くなる傾向がある。当該薄膜 3 2 は、膜全体が隙間なくガラス膜 3 1 表面を覆っていてもよいが、部分的に隙間が形成された網目状のものであってもよい。
- [0023] ガラス膜 3 1 の表面に、当該薄膜 3 2 が形成されていると、アルカリ誤差が生じずに、応答ガラス膜 3 の耐アルカリ性を向上することができる。更に、薄膜 3 2 中の酸化ジルコニウムが光触媒として機能して、応答ガラス膜 3 上への汚れの付着を防止するとともに、付着した汚れを除去することができる。
- [0024] 薄膜 3 2 は、膜全体が連続して一体となっていることが好ましい。二酸化ジルコニウムは負の電荷を帯びているので、ガラス膜 3 1 表面に不連続に二酸化ジルコニウム膜が形成されていると、応答ガラス膜 3 に電氣的なむらが生じて、不斉電位が発生し、正確な測定が阻害されることがある。これに対

して、薄膜 3 2 が、膜全体が連続して一体となっているものであると、膜全体が二酸化ジルコニウム等を介して電氣的にも連絡するので、二酸化ジルコニウムが局所的に負に帯電していても、薄膜 3 2 全体としては電荷が局在せずに拡散する。このため、イオン選択性電極 1 では不斉電位が生じにくく、イオン濃度の測定も精度良く行うことができる。

[0025] 薄膜 3 2 は、緻密なものであってもよいが、空隙又は空孔が形成された多孔質から形成されていてもよい。ここで、前記多孔質とは、水分子やイオンが通過可能な、 $1 \sim 10 \text{ \AA}$  以上の空隙又は空孔を備えたものを意味する。薄膜 3 2 に空隙や空孔が形成されていると、ガラス膜 3 1 と試料溶液との接触を確保することが容易となる。

[0026] 薄膜 3 2 は、膜構造を形成する二酸化ジルコニウムとは別個に二酸化ジルコニウム微粒子を含有していてもよい。薄膜 3 2 中に二酸化ジルコニウム微粒子が分散していると、薄膜 3 2 の光触媒活性を調節又は増強することが可能となる。また、例えば、薄膜 3 2 がゾルゲル法により形成されたものである場合は、その焼成工程において、不純物が混入することがあるが、このような場合に別途二酸化ジルコニウム微粒子が配合されていると、光触媒活性を補完することができる。なお、配合する二酸化ジルコニウム微粒子の粒径や結晶密度は、イオン選択性電極 1 の用途に合わせて適宜選択することができる。

[0027] 薄膜 3 2 は、二酸化ジルコニウムのみからなるものであってもよいが、更に、二酸化チタンを含有していてもよい。二酸化チタンは強力な光触媒作用を奏するので、酸化ジルコニウムとともに二酸化チタンを配合すれば、光触媒活性を相乗的に増強しうることが予測される。なお、二酸化チタンは、二酸化ジルコニウムとともに渾然一体となって膜構造（ネットワーク構造）を形成していてもよいが、二酸化チタン微粒子として添加されていてもよい。

[0028] 二酸化ジルコニウム微粒子や二酸化チタン微粒子を添加する場合、その粒径としては、 $10 \sim 100 \text{ nm}$  であるのが好ましく、より好ましくは  $20 \sim 40 \text{ nm}$  である。粒径が  $10 \text{ nm}$  未満であると凝集しやすくなり、一方、

粒径が100nmを超えると沈殿しやすくなる。

[0029] 薄膜32は、また、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、タングステン(W)等の遷移金属を含有していてもよい。これらの遷移金属を薄膜32に配合することにより、応答ガラス膜3のアルカリ誤差がより減少したり、二酸化ジルコニウム等の奏する光触媒活性が増強されたりする可能性がある。

[0030] 薄膜32は、更に、銅(Cu)、白金(Pt)、金(Au)、銀(Ag)等の貴金属を含有していてもよい。これらの貴金属を薄膜32に配合することにより、薄膜32内に酸化還元サイトが形成され、二酸化ジルコニウム等の奏する光触媒活性が増強される可能性がある。また、鉄(Fe)等の遷移金属を配合することにより、二酸化ジルコニウム等が可視光まで分解応答する可能性がある。

[0031] ガラス膜31の略半球状の先端部に薄膜32を形成する方法としては特に限定されないが、例えば、ゾルゲル法を用いることができ、必要に応じて、チタンアルコキシドや、コバルト等の金属、二酸化ジルコニウム微粒子、二酸化チタン微粒子等の付加的成分を添加したジルコニウムアルコキシドの溶液を未処理のガラス膜31に塗布し、次いで焼成することにより、ガラス膜31表面上に薄膜32を形成することができる。

[0032] より具体的には、まず、 $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ や $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 等のジルコニウム塩や、 $Zr(OC_3H_7)_4$ や $Zr(OC_4H_9)_4$ 等のジルコニウムアルコキシドにアルコールを添加して混合溶液を調製し、次に、この混合溶液に加水分解に必要な水、触媒として硝酸等を加えて出発溶液を調製する。この出発溶液を一定温度で攪拌してアルコキシドの加水分解と重縮合反応とを行い、ジルコニウムの水酸化物微粒子を生成しジルコニアゾルを得る。得られたジルコニアゾルを、ディップコーティング法等を用いてガラス膜31表面に塗布した後、乾燥し、焼成することにより、二酸化ジルコニウムからなる薄膜32を形成することができる。そして、ディップコーティング条件(速度、回数)や焼成条件(温度、時間)を制御することにより、薄膜32を多孔質にすることができる。

- [0033] 薄膜 3 2 を多孔質にするには、ジルコニウムアルコキシド溶液にポリビニルピロリドン（PVP）等の樹脂を添加してもよい。そして、PVPを含むジルコニウムアルコキシド溶液をガラス膜 3 1 に塗布し、焼成すると、焼成工程においてPVP等が分解して除去される。このようにPVPを分解・除去することにより、空隙又は空孔が形成された薄膜 3 2 を形成することができる。なお、ジルコニウムアルコキシド溶液へのPVPの添加量は、イオン選択性電極 1 の用途に応じて適宜調節すればよい。
- [0034] 薄膜 3 2 にコバルト等の金属や二酸化ジルコニウム微粒子を配合する場合にも、同様にジルコニウムアルコキシド溶液に添加すればよい。
- [0035] 薄膜 3 2 に二酸化チタンを配合する場合は、ジルコニウムアルコキシド溶液にチタンアルコキシドを添加するか、又は、二酸化チタン微粒子を添加すればよい。
- [0036] このようにして得られた、ガラス膜 3 1 表面に薄膜 3 2 が形成されてなる応答ガラス膜 3 に対し、LED、水素放電管、キセノン放電管、水銀ランプ、ルビーレーザ、YAGレーザ、エキシマレーザ、色素レーザ等を光源として、紫外線等の光を照射すると、二酸化ジルコニウム等の光触媒作用が誘起され、その酸化作用により付着した有機物等が分解され、かつ、超親水作用により付着物が剥離しやすい状態になる、いわゆるセルフクリーニング機能が発現する。
- [0037] 本実施形態に係るイオン選択性電極 1 を用いて試料溶液のイオン濃度を測定する際には、イオン選択性電極 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、イオン選択性電極 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] このように構成した本実施形態に係るイオン選択性電極 1 によれば、イオン応答するガラス膜 3 1 の表面に、二酸化ジルコニウムを含有する薄膜 3 2 が形成されていることにより、アルカリ誤差を生じずに、応答ガラス膜の耐アルカリ性を向上することができる。更に、本実施形態に係るイオン選択性電極 1 によれば、応答ガラス膜 3 に紫外線等を照射して薄膜 3 2 中の二酸化ジルコニウム等に光触媒作用を発現させることにより、応答ガラス膜 3 上への汚れの付着を防止するとともに、付着した汚れを除去することができる。
- [0039] なお、本発明は前記実施形態に限られるものではない。
- [0040] 例えば、ガラス膜 3 1 表面に、二酸化チタンからなる薄膜が形成され、その薄膜上に、二酸化ジルコニウムからなる薄膜 3 2 が形成されていてもよい。このようなものであれば、二酸化ジルコニウムからなる薄膜 3 2 は硬度が高いため、二酸化チタンからなる薄膜を保護することもできる。
- [0041] 本発明に係る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。
- [0042] ガラス膜 3 1 の先端部は略半球状に限定されず、イオン濃度測定機能を発揮しうる形状であればいずれの形状に成形されていてもよい。
- [0043] 紫外線等の光源は、イオン選択性電極 1 とは別個に設けてあってもよいが、イオン選択性電極 1 自体が紫外線等の光源を備えていてもよい。
- [0044] またイオン選択性電極 1 と比較電極とイオン濃度計本体と紫外線等の光源とを組み合わせ、イオン濃度測定装置を構成してもよい。
- [0045] その他、前述した実施形態や変形実施形態の一部又は全部を適宜組み合わせてもよく、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のは言うまでもない。

## 実施例

- [0046] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。
- [0047] <薄膜コート pH 電極の作製>

堀場製作所製 pH 電極（# 9 6 2 1）の応答ガラス膜表面に、ゾルゲルデ  
ィップコーティング法を用いて、表 1 に示すように組成を変えて、各種薄膜  
を形成した。当該薄膜の形成は、以下に示す条件下で行った。

[0048] 原料：ZrCl<sub>2</sub>O・8H<sub>2</sub>O

Ti[OHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(TIP)

CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH

HNO<sub>3</sub>

H<sub>2</sub>O

コーティング速度：6 cm/min

コーティング回数：1 回

焼成温度：500℃

焼成時間：24 時間 10 分

[0049] [表1]

| 薄膜組成                                   | モル比                                   |     |                                                     |                  |                  |
|----------------------------------------|---------------------------------------|-----|-----------------------------------------------------|------------------|------------------|
|                                        | ZrCl <sub>2</sub> O・8H <sub>2</sub> O | TIP | CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH | H <sub>2</sub> O | NHO <sub>3</sub> |
| 50ZrO <sub>2</sub> -50TiO <sub>2</sub> | 0.5                                   | 0.5 | 50                                                  | 1                | 0.1              |
| 70ZrO <sub>2</sub> -30TiO <sub>2</sub> | 0.7                                   | 0.3 | 50                                                  | 1                | 0.1              |
| 90ZrO <sub>2</sub> -10TiO <sub>2</sub> | 0.9                                   | 0.1 | 50                                                  | 1                | 0.1              |
| ZrO <sub>2</sub>                       | 1                                     | 0   | 50                                                  | 0                | 0                |

[0050] <薄膜コート pH 電極の評価 1>

表 1 に示す各種組成の薄膜が形成された薄膜コート pH 電極を、水に 48  
時間浸漬し、pH 7→pH 4→pH 9 の順で電位測定を 3 回行なった。電位  
は約 3 分で安定するので、3 回目の測定開始から 3 分経過後の値を用いて、  
pH 7 における不斉電位と pH 4-9 間の pH 感度をそれぞれ求めた。この  
際、比較電極としては堀場製作所製（# 2 5 6 5）を使用した。更に、0.  
01 M NaOH に 30 時間浸漬した後で、同様に電位測定を 3 回行った。  
電位測定の結果（ZrO<sub>2</sub> からなる薄膜のもののみ）を図 3 のグラフに示し、  
アルカリ溶液浸漬前後の不斉電位と pH 感度の測定結果を、それぞれ図 4 及  
び図 5 に示した。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。

[0051] 一般的に応答ガラス膜中に不純物が混入している場合はpH応答性が低下するが、図3のグラフに示すように、表面に $ZrO_2$ からなる薄膜が形成されていても、pH応答時間は従来のpH電極と遜色なかった。また、この $ZrO_2$ からなる薄膜が形成されている電極のアルカリ誤差を、JIS Z 8805に準拠して算出したところ、 $11.0\text{ mV}$ であった。この値は、JIS規格( $18\text{ mV}$ )を十分に満たす値であり、当該電極のアルカリ誤差は十分に小さいことが確認された。

[0052] また、図4に示すように、薄膜中の $ZrO_2$ の含有量が高いほど、pH7における不斉電位が減少した。また、薄膜中の $ZrO_2$ の含有量が高いほど、アルカリ溶液浸漬前後における不斉電位の差が小さかった。このことから、 $ZrO_2$ の含有量が $50\text{ mol}\%$ 以上である場合は、薄膜中の $ZrO_2$ の含有量が高いものほど、不斉電位や耐アルカリ性の観点から優れていることが確認された。

[0053] 更に、図5に示すように、全てのサンプルにおいて優れたpH応答性が確認され、また、アルカリ溶液浸漬後もpH応答性は低下せず、耐アルカリ性にも優れていることが確認された。

[0054] <薄膜コートpH電極の評価2>

薄膜コートpH電極( $ZrO_2$ 薄膜)を、水又はアルブミン水溶液 $200\text{ g/L}$ に所定の時間浸漬し、その後、必要に応じてXeランプを用いて紫外線照射( $6\text{ mW/cm}^2$ )を行い、pH7→pH4→pH9の順で電位測定を3回行ない、3回目の測定開始から3分経過後の値を用いて、pH7における不斉電位とpH4-9間のpH感度をそれぞれ求めた。また、比較のために、未処理のpH電極(#9621)を用いて、同様の測定を行った。得られた結果を表2に示した。また、薄膜コートpH電極( $ZrO_2$ 薄膜)と未処理のpH電極(#9621)とについて、水に48時間浸漬した場合(a s - p r e p.)と、アルブミン水溶液 $200\text{ g/L}$ に72時間浸漬した場合(BSA)と、その後、Xeランプを用いて紫外線照射( $6\text{ mW/cm}^2$ )を行った場合(UV、薄膜コートpH電極( $ZrO_2$ 薄膜)のみ)とにおける、p

H 7における不斉電位を図 6 に示し、p H 4－9 間の p H 感度を図 7 に示した。

[0055] [表2]

|      | アルブミン浸漬時間(h) | 不斉電位(mV) | 感度(%) |
|------|--------------|----------|-------|
| 未処理  | 水48h         | -4.1     | 98.2  |
|      | 24           | -11.8    | 99.5  |
|      | 48           | -7.1     | 99.9  |
|      | 72           | 50.5     | 90.7  |
| 薄膜形成 | 水48h         | -15.8    | 98.1  |
|      | 24           | -24.5    | 99.3  |
|      | 48           | -18.2    | 99.5  |
|      | 72           | 59.1     | 83    |
|      | 72h浸漬後、UV照射  | -14      | 99.4  |

[0056] 表 2 並びに図 6 及び 7 に示すように、応答ガラス膜表面に二酸化ジルコニウム薄膜をゾルゲル法で作製した p H 電極は、不斉電位や感度に関し、未処理の p H 電極と遜色がなかった。また、7 2 時間アルブミン水溶液に浸漬することにより、不斉電位が上昇し、かつ、感度が大幅に低下した薄膜コート p H 電極に、紫外線を照射することにより、その不斉電位や感度が劇的に回復した。これより、応答ガラス膜表面に二酸化ジルコニウム薄膜を形成することにより、不斉電位の上昇や感度の低下をもたらさずに、優れた防汚機能を付与しうることが確認された。

### 産業上の利用可能性

[0057] 本発明によれば、耐アルカリ性に優れるとともに、アルカリ誤差が生じにくく、加えて、汚れにくい応答ガラス膜を備えたイオン選択性電極を提供することができる。

### 符号の説明

[0058] 1…ガラス電極  
 2…支持管  
 3…応答ガラス膜  
 3 1…ガラス膜  
 3 2…薄膜

4…内部電極

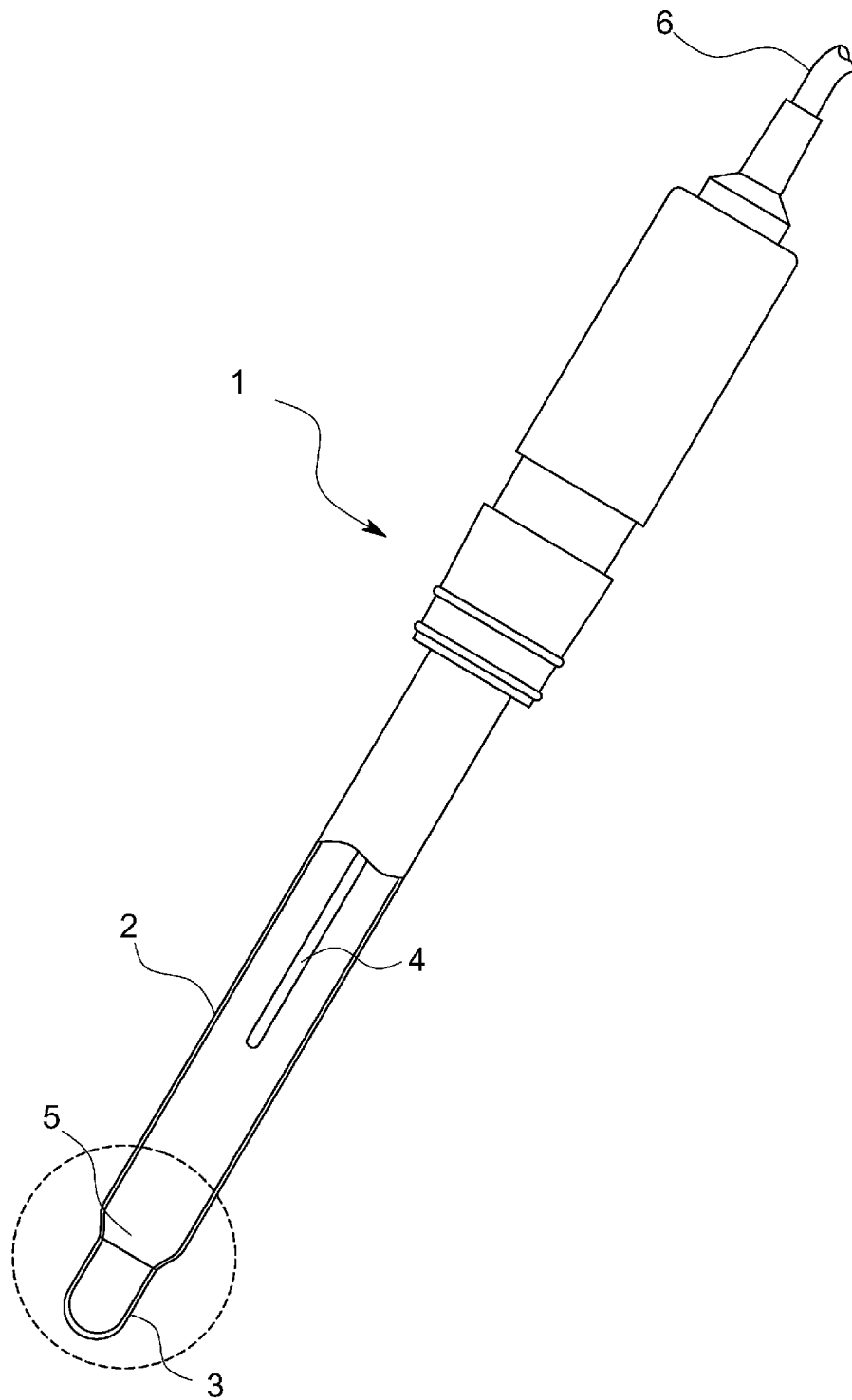
5…内部液

6…リード線

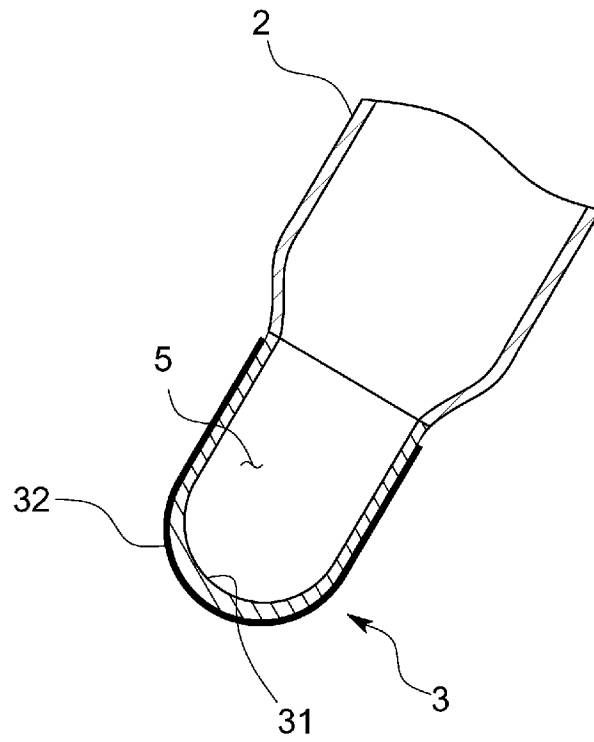
### 請求の範囲

- [請求項1]       イオン応答するガラス膜と、前記ガラス膜の表面に形成された二酸化ジルコニウムを含有する薄膜と、から構成された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。
- [請求項2]       前記薄膜は、多孔質からなる請求項 1 記載のイオン選択性電極。
- [請求項3]       前記薄膜は、二酸化チタンを含有している請求項 1 記載のイオン選択性電極。
- [請求項4]       前記ガラス膜と前記薄膜との間に、二酸化チタンを含有する薄膜が介在している請求項 1 記載のイオン選択性電極。

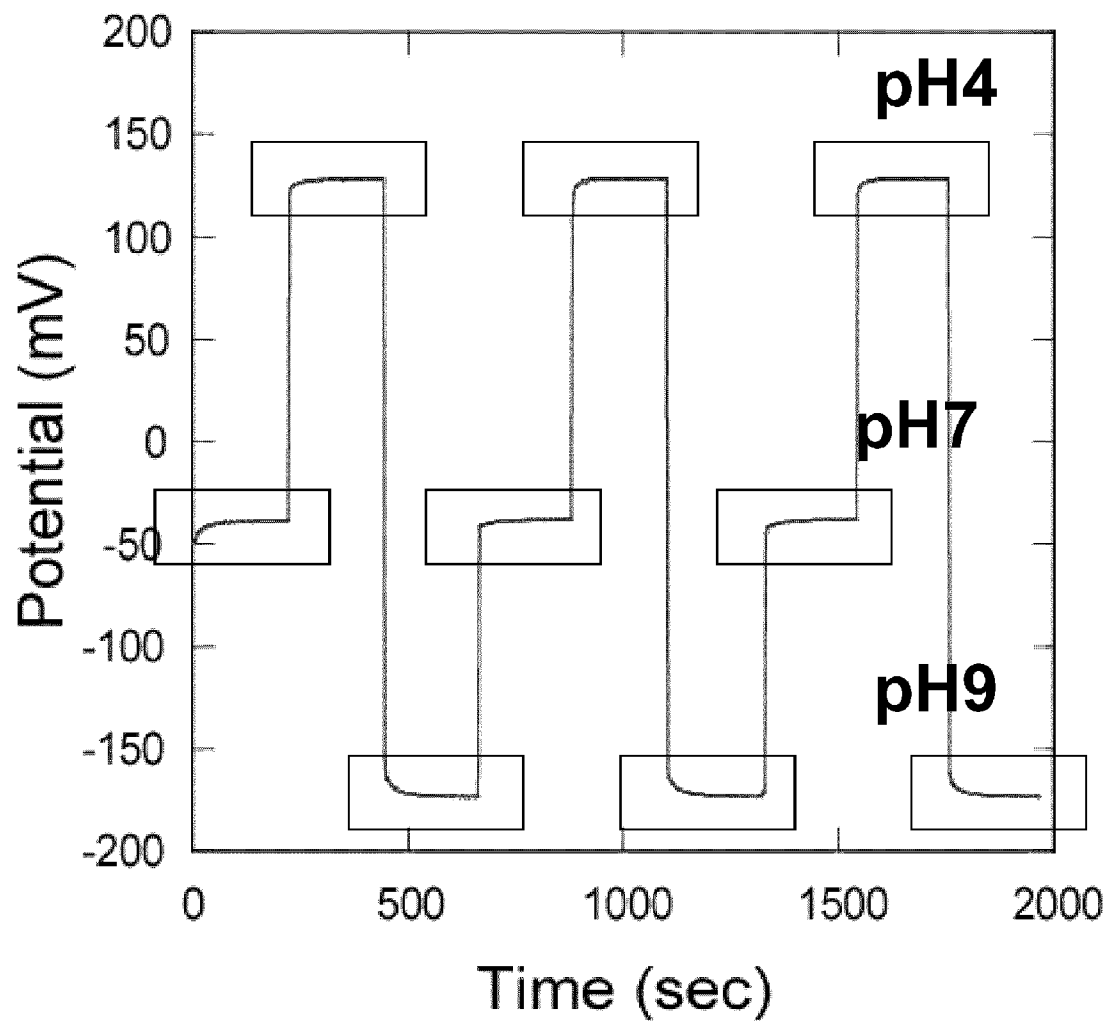
[図1]



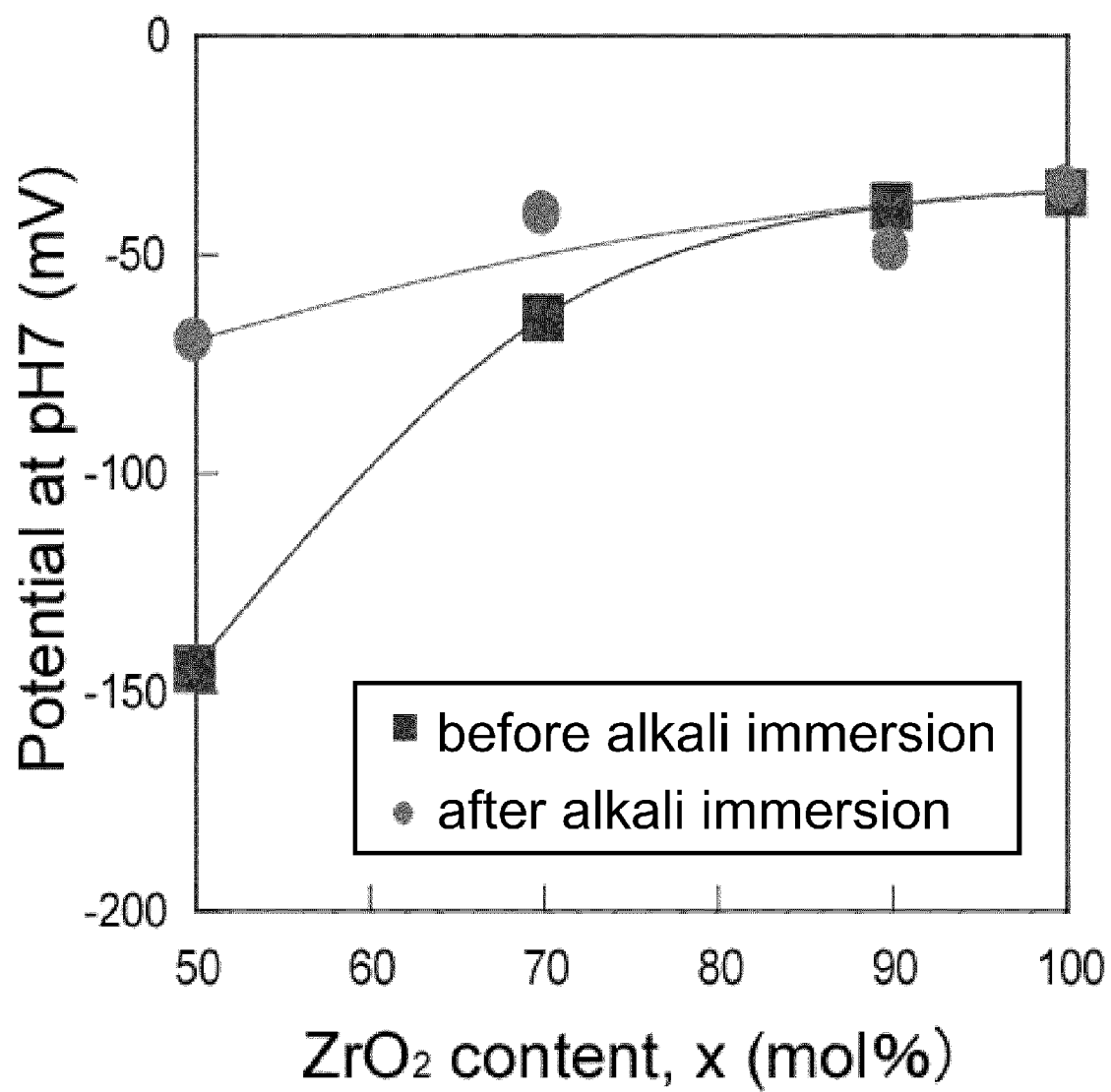
[図2]



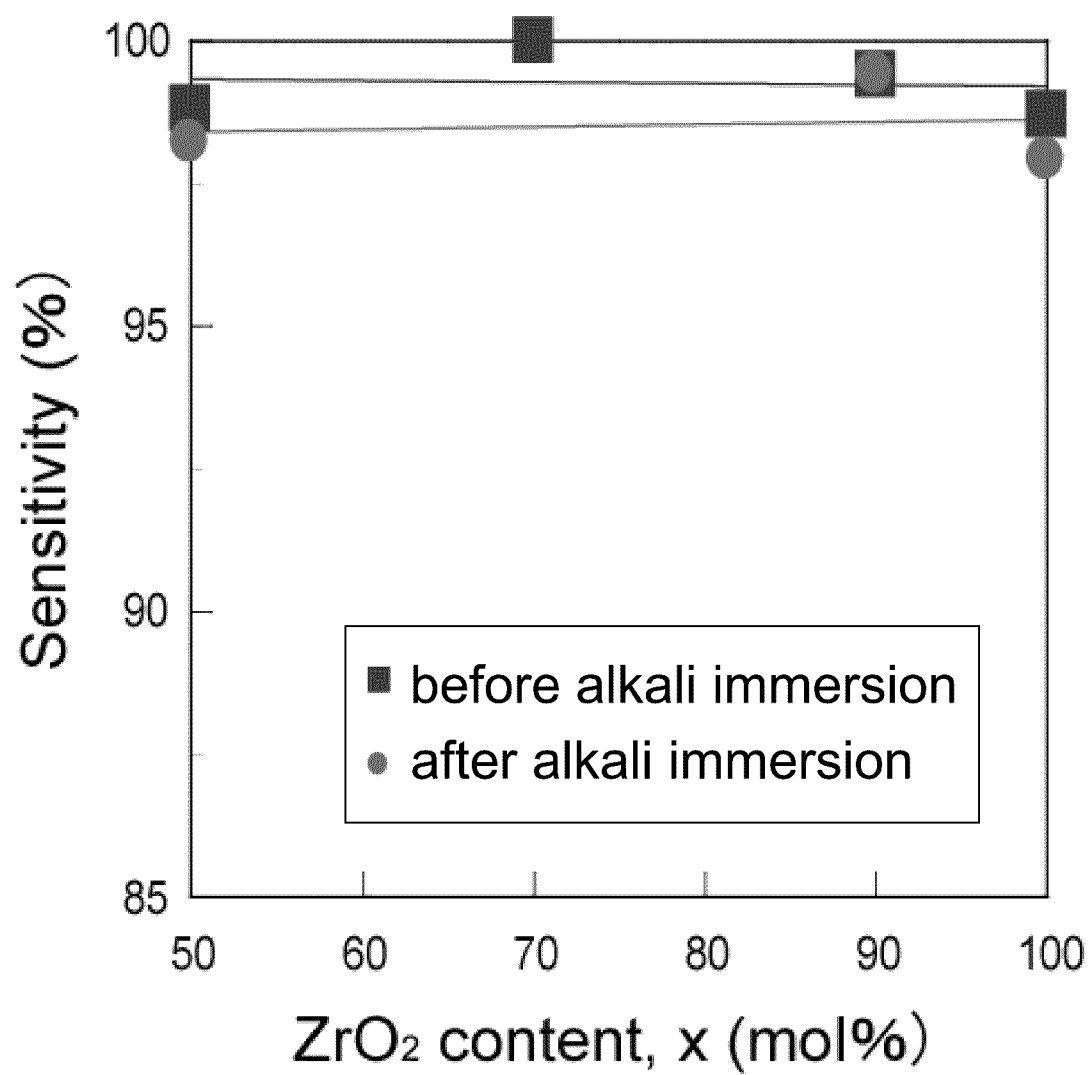
[図3]



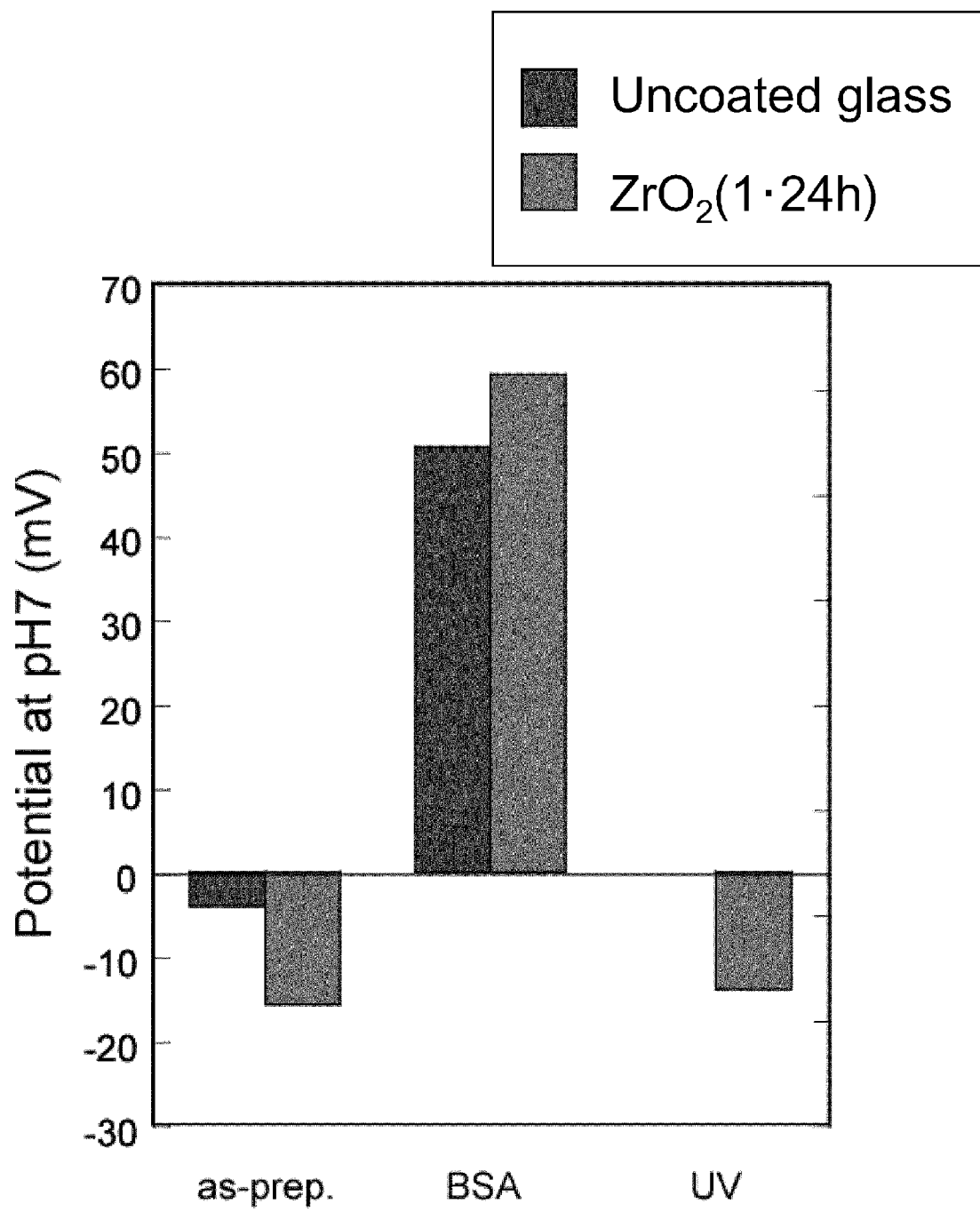
[図4]



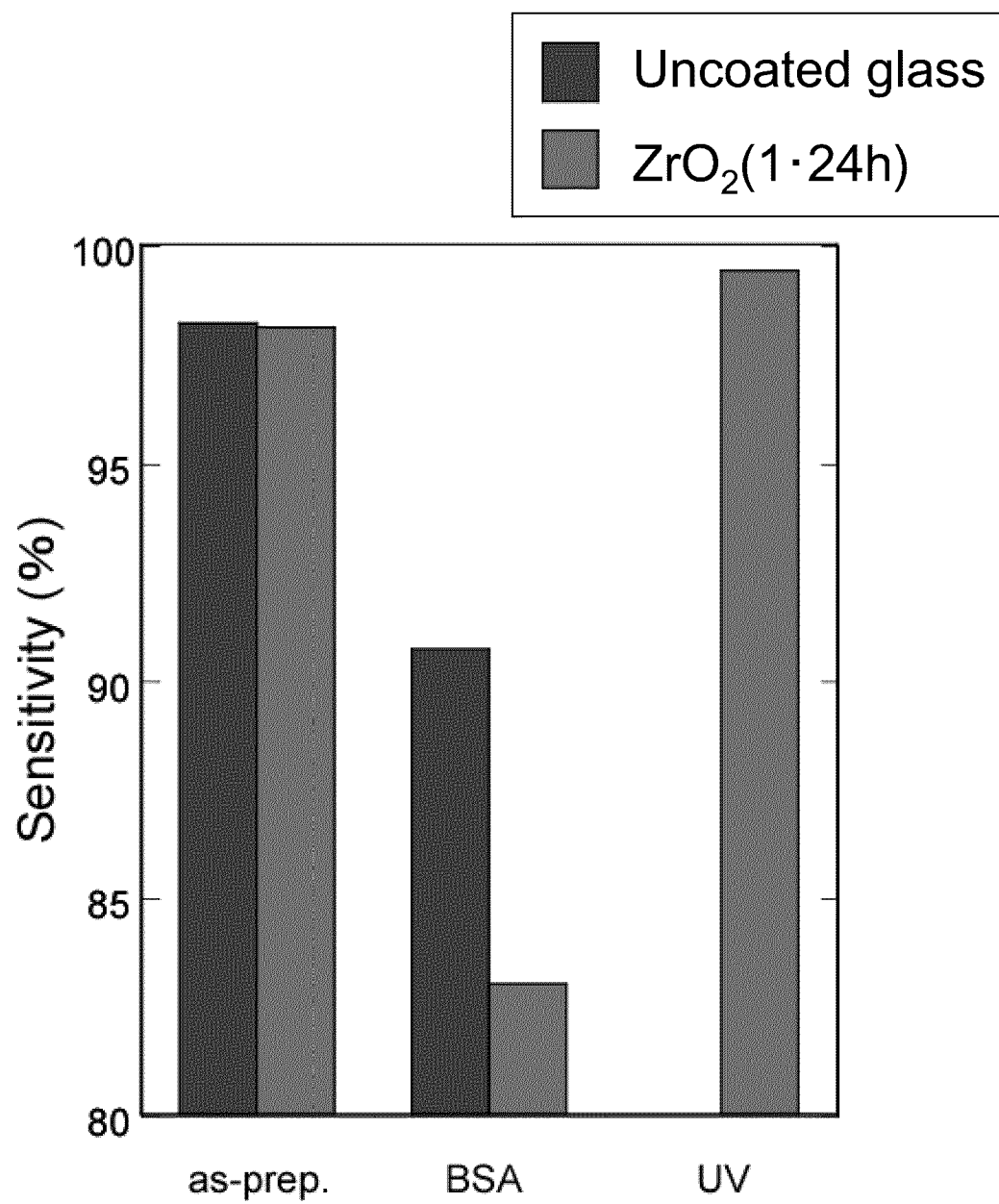
[図5]



[図6]



[図7]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/070793

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/36(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)

G01N27/36, G01N27/416

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2011 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2011 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2011 |

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2008-241697 A (Mie University et al.),<br>09 October 2008 (09.10.2008),<br>entire text; all drawings<br>& US 2008/0206547 A1 & EP 1965202 A2<br>& CN 101255016 A | 1-4                   |
| A         | WO 2008/072612 A1 (Horiba, Ltd. et al.),<br>19 June 2008 (19.06.2008),<br>entire text; all drawings<br>& US 2010/0025235 A & CN 101573611 A                         | 1-4                   |
| A         | JP 2000-356617 A (Matsushita Electric<br>Industrial Co., Ltd.),<br>26 December 2000 (26.12.2000),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                    | 1-4                   |

☒ 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  
01 February, 2011 (01.02.11)

Date of mailing of the international search report  
15 February, 2011 (15.02.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/070793

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 10-081541 A (Horiba, Ltd.),<br>31 March 1998 (31.03.1998),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)      | 1-4                   |
| A         | JP 64-035356 A (Shimadzu Corp.),<br>06 February 1989 (06.02.1989),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none) | 1-4                   |
| A         | JP 59-032858 A (Terumo Corp.),<br>22 February 1984 (22.02.1984),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)   | 1-4                   |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））  
Int.Cl. G01N27/36(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（I P C））

Int.Cl. G01N27/36, G01N27/416

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

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2008-241697 A（国立大学法人三重大学（外 1 名））2008.10.09, 全文全図 & US 2008/0206547 A1 & EP 1965202 A2 & CN 101255016 A | 1 - 4          |
| A               | WO 2008/072612 A1（株式会社堀場製作所（外 1 名））2008.06.19, 全文全図 & US 2010/0025235 A & CN 101573611 A                  | 1 - 4          |
| A               | JP 2000-356617 A（松下電器産業株式会社）2000.12.26, 全文全図（ファミリーなし）                                                     | 1 - 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

0 1 . 0 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 2 . 2 0 1 1

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）

大竹 秀紀

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

2 J

4 0 7 4

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                       |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 10-081541 A (株式会社堀場製作所) 1998.03.31, 全文全図 (ファミリーなし) | 1 - 4          |
| A                     | JP 64-035356 A (株式会社島津製作所) 1989.02.06, 全文全図 (ファミリーなし) | 1 - 4          |
| A                     | JP 59-032858 A (テルモ株式会社) 1984.02.22, 全文全図 (ファミリーなし)   | 1 - 4          |