

(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
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



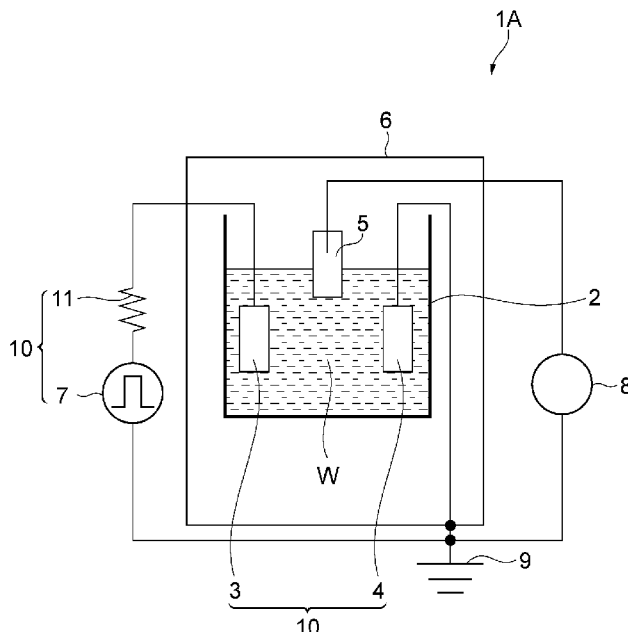
(10) 国際公開番号
WO 2016/140354 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/30 (2006.01) *G01N 27/414* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056871
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 4 日(04.03.2016)
- (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 2015-042629 2015 年 3 月 4 日(04.03.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人静岡大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION SHIZUOKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4228529 静岡県静岡市駿河区大谷 8 3 6 Shizuoka (JP). ラピスセミコンダクタ株式会社(LAPIS SEMICONDUCTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2228575 神奈川県横浜市港北区新横浜二丁目 4 番地 8 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 二川 雅登(FUTAGAWA Masato); 〒4328561 静岡県浜松市中区城北 3 丁目 5-1 国立大学法人静岡大学大学院工学研究科内 Shizuoka (JP). 清水 裕太(SHIMIZU Yuta); 〒4328561 静岡県浜松市中区城北 3 丁目 5-1 国立大学法人静岡大学工学部内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーラシア (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),

[続葉有]

(54) Title: ELECTRIC POTENTIAL CONTROL DEVICE, ELECTRIC POTENTIAL CONTROL METHOD, MEASUREMENT DEVICE, AND MEASUREMENT METHOD

(54) 発明の名称: 電位制御装置、電位制御方法、計測装置及び計測方法



(57) Abstract: This electric potential control device 10 is used for electrochemical measurement of a liquid or a substance W (substance to be measured) containing a liquid. The device is provided with the following: a first electrode 3 which is in contact with the substance W to be measured; a second electrode 4 which is in contact with the substance W to be measured and is grounded; and a voltage generating unit 7 which supplies a pulsed voltage to the first electrode 3 that is for setting the electrochemical measurement reference-potential in the substance W to be measured.

(57) 要約: 電位制御装置 10 は、液体若しくは液体を含有する物質 (計測対象物質) W の電気化学的計測に用いられる装置であって、計測対象物質 W に接触する第一の電極 3 と、計測対象物質 W に接触するとともに接地された第二の電極 4 と、計測対象物質 W に電気化学的計測の基準電位を設定するための第一の電極 3 にパルス状電圧を供給する電圧発生部 7 とを備える。

WO 2016/140354 A1

WO 2016/140354 A1



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：

電位制御装置、電位制御方法、計測装置及び計測方法

技術分野

[0001] 本発明は、電位制御装置、電位制御方法、計測装置及び計測方法に関するものである。

背景技術

[0002] 特許文献 1 には、電気化学反応の制御方法及びその装置が開示されている。この方法及び装置では、パルス状の高電圧を水溶液に印加することにより、水溶液に電気化学反応を生じさせている。この文献には、パルスの時間幅が、電極と水溶液との界面に電気二重層が形成される時間以下であること、及び、パルスのデューティ比が 80～98%であることが記載されている。

[0003] 特許文献 2 には、交流電流を印加して試料の電気伝導度を検出する電気伝導度検出部と、同じ試料に直流電圧を印加してその pH を測定する pH 検出部とを一つのチップに集積したマルチモーダルセンサが開示されている。このマルチモーダルセンサでは、pH 検出部の参照電極に直流電圧が印加されている。

[0004] 非特許文献 1 には、物理的または化学的な物質の状態を変化させるために、物質に高電圧パルスを印加することが記載されている。この文献において、印加されている電圧は 10 kV 以上である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開 2004-223455 号公報

特許文献 2：国際公開第 2011/040244 号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献 1：Ohshima et al., “Physical and chemical modifications of high-voltage pulse sterilization”, Journal of Electrostatics, Volum

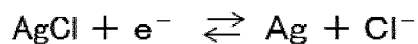
e 42, Issues 1-2, October 1997, Pages 159-166

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 液体若しくは液体を含有する物質（例えば土壌、種々の溶液など。以下、液体等という）の電位を制御するため、様々な方式が用いられている。そのような手法の多くにおいて、ガラス参照電極が用いられる。ガラス参照電極とは、例えば、多孔質の液洛部を有するガラス容器に収められたC l濃度の濃い溶液（例えば飽和K C l溶液）にA g C l電極が浸されて成る。このガラス参照電極では、A g C l電極の電位とガラス容器の外部の液体等の電位とが平衡になるように、プラスイオンもしくはマイナスイオンが液洛部から放出される。ガラス参照電極の主な用途は電圧計を接続して液体等の電位を読み取ることであるが、電圧を印加することにより液体等の電位を変化させることも可能である。ガラス参照電極は、電極における化学反応が

[化1]



という可逆性である点、及び、多孔質の液洛部を介して少量のイオンの授受が可能な点において有益であり、m Vオーダーといった極めて小さな電位の読み取り及び制御を可能としている。

[0008] 例えばp H計測や酸化還元電位計測といった電気化学的な計測においては、計測対象である液体等の電位を制御する必要があるので、上述したガラス参照電極が一般に用いられる。しかしながら、ガラス容器内の溶液濃度の変動、液洛部の詰まり、定期的に溶液の交換が必要となることなどを考慮すれば、ガラス参照電極を使用し難い場合がある。例えば、加圧状態の地下水に電極を挿入して計測する場合、土壌に電極を直接挿入して成分分析を行う場合、長期間の計測を必要とする場合などである。分野としては、土木分野、環境分野、農業分野、医療・バイオ分野、海洋分野などが挙げられる。

[0009] このような問題を解決するための方式として、A u、P t、若しくはCな

どの導電性材料からなる電極を液体等に直接挿入して、水イオンに電子の授受をさせる方式がある。しかしながら、この方式では、液体等と電極との間に電気二重層と呼ばれる高抵抗体が生じる。従って、上記の化学式のような可逆的な反応とはならないことから、電極と液体等との間で電位が平衡にならないため、液体等の電位に数100 mVオーダーの誤差が生じてしまう。また、液体等の電位と電極電位との差が或る程度（例えば0.5 V～1 V）よりも大きくなった場合、水の電気分解が発生し、液体等の環境を乱す、或いは電位の読み取り精度が低下する等の問題が生じる。

[0010] 本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであり、導電性材料からなる電極を液体等の計測対象物質に直接挿入して計測対象物質の電位を精度良く制御することが可能な電位制御装置、電位制御方法、計測装置及び計測方法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

[0011] 上述した課題を解決するために、本発明の一形態による電位制御装置は、計測対象物質に接触させる第一の電極と、接地するとともに計測対象物質に接触させる第二の電極と、計測対象物質に電気化学的計測の基準電位を設定するための第一の電極にパルス状電圧を供給する電圧発生部とを備える。

[0012] また、本発明の一形態による電位制御方法は、計測対象物質の電気化学的計測に用いられる電位制御方法であって、第一の電極と、接地された第二の電極とを計測対象物質に接触させるステップと、第一の電極にパルス状電圧を供給することにより、計測対象物質の基準電位を制御するステップとを含む。

[0013] 上記の電位制御装置及び電位制御方法では、第一の電極にパルス状の電圧を供給する。上記の電気二重層は等価的にはコンデンサであるため、第一の電極に直流電圧を印加した場合には高インピーダンスとなるが、間欠的に電圧を印加するとインピーダンスが低下し、第一の電極と液体等との間の電圧差が軽減される。また、これにより水の電気分解も抑制される。従って、このようにパルス状の電圧を印加することで、電気二重層の影響を軽減し、計

測対象物質の電位を精度良く制御することができる。故に、例えば加圧状態の地下水に電極を挿入して計測する場合、土壌に電極を直接挿入して成分分析を行う場合、或いは長期間の計測を必要とする場合などにおいても、精度の良い参照電極を実現できる。

[0014] また、上記の電位制御装置及び電位制御方法において、パルス状電圧のデューティ比は0.02以上0.5以下であってもよい。本発明者の研究によれば、デューティ比をこのような値をすることによって、電気二重層による影響を効果的に抑えつつ、液体等の電位を好適に制御することができる。

[0015] また、上記の電位制御装置及び電位制御方法において、パルス状電圧の振幅は±1Vの範囲内であってもよい。本発明の装置及び方法は、液体等の改質（殺菌等）を目的としたものではない。従って、例えば±1Vの範囲内といった小さい電圧を印加することが好ましい。これにより、pH計測や酸化還元電位計測といった電気化学的計測を好適に行うことができる。

[0016] また、本発明による計測装置は、計測対象物質に接触させる第一の電極と、計接地するとともに測対象物質に接触させる第二の電極と、計測対象物質に電気化学的計測の基準電位を設定するための第一の電極にパルス状電圧を供給する電圧発生部と、計測対象物質に接触し、基準電位と計測対象物質の電気化学的性質に基づく電気信号とを計測する計測用電極と、計測用電極によって計測された電気信号を検出する検出手段と、を備える。

[0017] また、上記の計測装置において、検出手段はイオン選択性電界効果トランジスタ（ISFET）を含んでもよい。

[0018] また、上記の計測装置において、計測用電極は第一の電極と第二の電極との間に配置されてもよい。

[0019] また、上記の計測装置において、計測用電極は第一の電極と第二の電極との間の距離から鉛直方向に2倍以内の距離に配置されてもよい。この配置によれば、安定した計測を行うことができる。

[0020] また、上記の計測装置において、パルス状電圧のデューティ比が、0.02以上0.5以下であってもよい。本発明者の研究によれば、デューティ比

をこのような値をすることによって、電気二重層による影響を効果的に抑えつつ、液体等の電位を好適に制御することができる。

[0021] また、本発明の一形態に係る計測方法は、第一の電極と、接地された第二の電極とを計測対象物質に接触させた状態で、第一の電極よりパルス状電圧を供給する工程と、パルス状電圧が供給された状態で、計測対象物質に接触した計測用電極から入力される電位に基づきpH計測をする工程と、を有する。

[0022] また、上記の計測方法において、pH計測はイオン選択性電界効果トランジスタ（ISFET）を流れる電流値に基づき行われてもよい。

[0023] また、上記の計測方法において、パルス状電圧のデューティ比が0.02以上0.5以下であってもよい。本発明者の研究によれば、デューティ比をこのような値をすることによって、電気二重層による影響を効果的に抑えつつ、液体等の電位を好適に制御することができる。

発明の効果

[0024] 本発明による電位制御装置、電位制御方法、計測装置及び計測方法によれば、導電性材料からなる電極を液体等の計測対象物質に直接挿入して計測対象物質の電位を精度良く制御することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る電位制御装置を含む計測装置の構成を概略的に示す図である。

[図2]図2は、電気化学的計測方法を示すフローチャートである。

[図3]図3は、本実施例において得られた、制御電圧のオン時間の割合（デューティ比）と液体等の電位との関係を示すグラフである。

[図4]図4は、デジタルマルチメータのロギングデータを示すグラフである。

[図5]図5は、液体等の電位のばらつきを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、添付図面を参照しながら本発明による電位制御装置及び電位制御方法の実施の形態を詳細に説明する。なお、図面の説明において同一の要素に

は同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

[0027] 図1は、本発明の一実施形態に係る電位制御装置を含む計測装置の構成を概略的に示す図である。図1に示されるように、この計測装置1Aは、容器2内に收容された液体若しくは液体を含有する物質等といった計測対象物質Wの電気化学的計測（例えばpH計測、酸化還元電位計測など）を行うための装置であって、電位制御装置10と、計測用電極5と、金属遮蔽箱6と、検出器8とを備えている。また、電位制御装置10は、電極3（第一の電極）及び電極4（第二の電極）と、電圧発生部7とを備えている。

[0028] 電極3、4は、計測対象物質W中に挿入されて計測対象物質Wに接触する固体電極である。電極3、4は、例えばAu、Pt、若しくはCなどの導電性材料からなる。電極3は、計測対象物質Wに制御電圧を印加することにより、電気化学的計測における計測対象物質Wの基準電位を制御する。そのために、一方の電極3は抵抗11（必ずしも必須でない）を介して電圧発生部7に電氣的に接続されている。他方の電極4は接地電位線（GND）9に電氣的に接続（すなわち接地）されている。

[0029] 電圧発生部7は、電極3に周期的なパルス状の制御電圧を供給するパルス発振器である。制御電圧のパルス形状は、好ましくは矩形波であるが、短時間に急峻な変化をする信号であれば、その形状は問わない。電圧発生部7の一方の端子は抵抗11を介して電極3に電氣的に接続されており、他方の端子は接地電位線9を介して電極4に電氣的に接続されている。制御電圧のデューティ比は、パルス状の電圧及び電流が印加できれば小さくてもよく、かつ、パルス幅による電位の変動が少ない範囲、例えば0.02以上0.5以下であり、より好ましくは0.1である。また、制御電圧の振幅は、例えば±1Vの範囲内であることが好ましい。また、制御電圧のパルス幅は、後述する実施例では10～100マイクロ秒を使用した、パルス状の電圧及び電流が印加できればそれより小さなパルス幅でもよい。

[0030] 計測用電極5は、計測対象物質Wの電気化学的計測を行うための電極であって、計測対象物質W中の電極3と電極4との間に挿入されて計測対象物質

Wに接触している。pH計測の場合、計測用電極5は、基準電位と、計測対象物質WのpH値に応じた電気信号を出力する。また、酸化還元電位計測の場合、計測用電極5は、計測対象物質Wの酸化還元電位に応じた直流の電気信号を出力する。計測用電極5は検出器8と電氣的に接続されており、検出器8は、計測用電極5からの電圧若しくは電流等の電気信号を検出する。

[0031] pH計測において、計測用電極5は例えばISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) 等のセンサである。ISFETは、計測対象物質WのpH値をゲート電圧として捉え、ソースドレイン間を流れる電流値の変動を検出することにより、pH値を計測するものである。ここで、ISFETのゲート電圧 V_G は、 $V_G = V_{ref} + V_{pH}$ として表される。 V_{ref} は計測対象物質Wの基準電圧であって、本実施形態では電極3によって制御される。また、 V_{pH} は計測対象物質WのpH値（すなわち H^+ イオン濃度）に依存する電圧である。 V_{pH} は、例えば1pHあたり59mV変動する。

[0032] 金属遮蔽箱6は、電磁ノイズが電極3、4及び計測用電極5に混入することを防ぐ為に、容器2を覆っている。金属遮蔽箱6は、その一部分において接地電位線9に電氣的に接続されている。

[0033] 続いて、本実施形態による電位制御方法を含む、上記の計測装置1Aを用いた計測対象物質Wの電気化学的計測方法について説明する。図2は、この電気化学的計測方法を示すフローチャートである。まず、電極3、4を計測対象物質Wに挿入して接触させる（ステップS1）。次に、電圧発生部7から電極3に周期的なパルス状の制御電圧を印加することにより、計測対象物質Wの基準電位を制御する（ステップS2）。このときの、制御電圧のデューティ比及び振幅は前述した通りである。続いて、計測用電極5を計測対象物質Wに挿入して接触させる。このとき、土壌や地下水などの外乱ノイズが発生する場所では、電気力線の関係から、電極間もしくは電極間距離から鉛直方向に2倍の離れた地点以下に計測用電極5を配置することで、安定して計測を行うことができる。ただし、密閉空間であれば、電極3、4の間隔、および計測用電極5と電極3、4との距離に制限はない。従って、計測用電

極 5 が電極 3, 4 間に位置する必要は必ずしもない。その後、計測用電極 5 からの電気信号を検出することにより、計測対象物質 W の性質 (pH 値、酸化還元電位等) を計測する (ステップ S 3)。

[0034] 以上に説明した電位制御装置 10 及び電位制御方法によって得られる効果について説明する。上記の電位制御装置 10 及び電位制御方法では、電極 3 にパルス状の制御電圧を供給する。電極 3 と計測対象物質 W との間に生じる電気二重層は等価的にはコンデンサであるため、電極 3 に直流電圧を印加した場合には高インピーダンスとなるが、間欠的に電圧を印加するとインピーダンスが低下し、電極 3 と計測対象物質 W との間の電圧差が軽減される。また、これにより水の電気分解も抑制される。従って、このようにパルス状の制御電圧を印加することで、電気二重層の影響を軽減し、計測対象物質 W の基準電位を精度良く、長期間にわたり一定値に制御することができる。故に、例えば加圧状態の地下水に電極を挿入して計測する場合、土壤に電極を直接挿入して成分分析を行う場合、或いは長期間の計測を必要とする場合などにおいても、精度の良い参照電極を実現できる。

[0035] また、後述する実施例に示されるように、制御電圧のデューティ比は 0.02 以上 0.5 以下であることが好ましい。デューティ比をこのような値をすることによって、電気二重層による影響を効果的に抑えつつ、計測対象物質 W の基準電位を好適に制御することができる。

[0036] また、本実施形態の電位制御装置 10 及び電位制御方法は、計測対象物質 W の改質 (殺菌等) を目的としたものではない。従って、制御電圧の振幅は ± 1 V の範囲内といった比較的小さい電圧であることが好ましい。これにより、pH 計測や酸化還元電位計測といった電気化学的計測を好適に行うことができる。

[0037] なお、本実施形態のように、電位制御装置 10 によって設定された計測対象物質 W の基準電位と、計測対象物質 W の電気化学的性質に基づく電圧または電流等の電気信号とを計測する計測用電極 5、及び計測された電気信号を検出する検出器 8 (検出手段) が設けられることにより、計測装置 1A を構

成することができる。この計測装置 1 A によれば、電位制御装置 10 を備えることによって、計測対象物質 W の電気化学的性質を精度良く計測することができる。

[0038] また、この計測装置 1 A を計測対象物質 W としての土壌や海洋などに設置しておき、検出器 8 により出力された電気信号を遠隔地でモニターするモニター手段が更に設けられてもよい。これにより、計測装置 1 A を備える計測システムを構成することができる。

[0039] (実施例)

上記実施形態の一実施例として、計測対象物質 W としての水道水の電位を制御した結果について説明する。なお、本実施例では、上述した計測用電極 5 に代えてガラス参照電極を計測対象物質 W に挿入し、検出器 8 としてデジタルマルチメータを用いて計測対象物質 W の電位を検出した。

[0040] まず、制御電圧として、電圧発生部 7 から電極 3 に 100 マイクロ秒間隔のパルス電圧を印加した。このとき、回路に流れる電流を計測するためにオシロスコープを使用した。また、計測対象物質 W の電位はデジタルマルチメータのロギング機能を使用し、連続時間での計測を行った。なお、比較例として、電極 3 に直流電圧を印加し、上記と同様の計測を行った。

[0041] 図 3 は、本実施例において得られた、制御電圧のオン時間の割合（デューティ比）と計測対象物質 W の電位との関係を示すグラフである。図 3 において、横軸はデューティ比を示し、縦軸は計測対象物質 W の電位（単位：mV）を示す。デューティ比 1.0 は直流電圧に相当する。また、図中の四角形のプロット P1 はパルス幅が 10 マイクロ秒である場合、円形のプロット P2 はパルス幅が 50 マイクロ秒である場合、三角形のプロット P3 はパルス幅が 100 マイクロ秒である場合をそれぞれ示す。なお、制御電圧の振幅は 500 mV である。

[0042] 図 3 に示されるように、デューティ比が比較的小さい領域 A1 では計測対象物質 W の電位の変化が小さく、また、デューティ比が比較的大きい領域 A3 ではパルス幅による電位のばらつきが大きくなる。従って、デューティ比

が領域 A 2 すなわち 0.02 以上 0.5 以下であることが好ましく、0.1 であることがより好ましい。これにより、計測対象物質 W の電位を効率良く変化させ、且つ、パルス幅による電位のばらつきを抑制できる。

[0043] 図 4 は、デジタルマルチメータのロギングデータを示すグラフである。図 4 の縦軸は計測対象物質 W の電位を示し、横軸は時間（単位：分）を示す。また、図中の数値は制御電圧の振幅（単位：mV）を示す。なお、パルス幅は 100 マイクロ秒である。この実施例では、1 分毎に制御電圧の振幅を非連続的に大きく変化させたが、その振幅変化にかかわらず、計測対象物質 W の電位を再現性良く安定して制御できていることがわかる。

[0044] 図 5 は、計測対象物質 W の電位のばらつきを示すグラフである。（a）は比較例であって電極 3 に直流電圧を印加した場合を示す。縦軸は計測対象物質 W の電位（単位：mV）を表し、横軸は印加された直流電圧（単位：mV）を表す。また、（b）は本実施例であって電極 3 に周期的なパルス状の電圧を印加した場合を示す。縦軸は計測対象物質 W の電位（単位：mV）を表し、横軸は印加されたパルス電圧の振幅（単位：mV）を表す。なお、それぞれの印加時間は 1 分であった。また、（b）におけるパルス幅は 100 マイクロ秒であり、デューティ比は 0.1 であった。

[0045] 図 5（a）に示されるように、電極 3 に直流電圧を印加した場合、最大の電位変動幅 W_{MAX} は 22.8 mV であり、計測対象物質 W の電位は大きくばらついていた。これに対し、図 5（b）に示されるように、電極 3 に周期的なパルス電圧を印加した場合、最大の電位変動幅は 1.5 mV と僅かであった。更に、周波数 1 kHz の正弦波状の電圧を電極 3 に印加したところ、最大の電位変動幅は 6.6 mV であった。このことから、周期的なパルス電圧を印加する方式によれば、直流電圧を印加する方式と比較して、計測対象物質 W の電位のばらつきを格段に低減できることがわかる。

[0046] 例えば、計測対象物質 W の pH 計測において用いられる I S F E T の pH 感度は 59 mV / pH である。上記の図 5（b）のように電位変動幅が極めて小さいことにより、このような感度の pH 計測において極めて高い精度（

例えば最小計測単位 0.1 pH) を実現することができる。

符号の説明

[0047] 1 A…計測装置、2…容器、3, 4…電極、5…計測用電極、6…金属遮蔽箱、7…電圧発生部、8…検出器、9…接地電位線、10…電位制御装置、11…抵抗。

請求の範囲

- [請求項1] 計測対象物質に接触させる第一の電極と、
接地するとともに前記計測対象物質に接触させる第二の電極と、
前記計測対象物質に電気化学的計測の基準電位を設定するため前記第一の電極にパルス状電圧を供給する電圧発生部と、
を備える、電位制御装置。
- [請求項2] 前記パルス状電圧のデューティ比が、0.02以上0.5以下である請求項1記載の電位制御装置。
- [請求項3] 前記パルス状電圧の振幅が、 $\pm 1\text{ V}$ の範囲内である請求項1または2に記載の電位制御装置。
- [請求項4] 計測対象物質の電気化学的計測に用いられる電位制御方法であって、
第一の電極と、接地された第二の電極とを計測対象物質に接触させるステップと、
前記第一の電極にパルス状電圧を供給することにより、前記計測対象物質の基準電位を制御するステップと、
を含む、電位制御方法。
- [請求項5] 前記パルス状電圧のデューティ比が、0.02以上0.5以下である請求項4に記載の電位制御方法。
- [請求項6] 前記パルス状電圧の振幅が、 $\pm 1\text{ V}$ の範囲内である請求項4または5に記載の電位制御方法。
- [請求項7] 計測対象物質に接触させる第一の電極と、
接地するとともに前記計測対象物質に接触させる第二の電極と、
前記計測対象物質に電気化学的計測の基準電位を設定するため前記第一の電極にパルス状電圧を供給する電圧発生部と、
前記計測対象物質に接触し、前記基準電位と前記計測対象物質の電気化学的性質に基づく電気信号とを計測する計測用電極と、
前記計測用電極によって計測された電気信号を検出する検出手段と

、
を備える、計測装置。

[請求項8] 前記計測対象物質に接触し、前記基準電位と前記計測対象物質の電気化学的性質に基づく電気信号とを計測する計測用電極と、
前記計測用電極によって計測された電気信号を検出する検出手段と、
、
前記検出手段により出力された電気信号をモニターするモニター手段と、
を備える請求項7に記載の計測装置。

[請求項9] 前記検出手段は、イオン選択性電界効果トランジスタ（ISFET）を含む、請求項7または請求項8に記載の計測装置。

[請求項10] 前記計測用電極は、前記第一の電極と前記第二の電極との間に配置されている、請求項7～9の何れか一項に記載の計測装置。

[請求項11] 前記計測用電極は、前記第一の電極と前記第二の電極との間の距離から鉛直方向に2倍以内の距離に配置されている、請求項7～9の何れか一項に記載の計測装置。

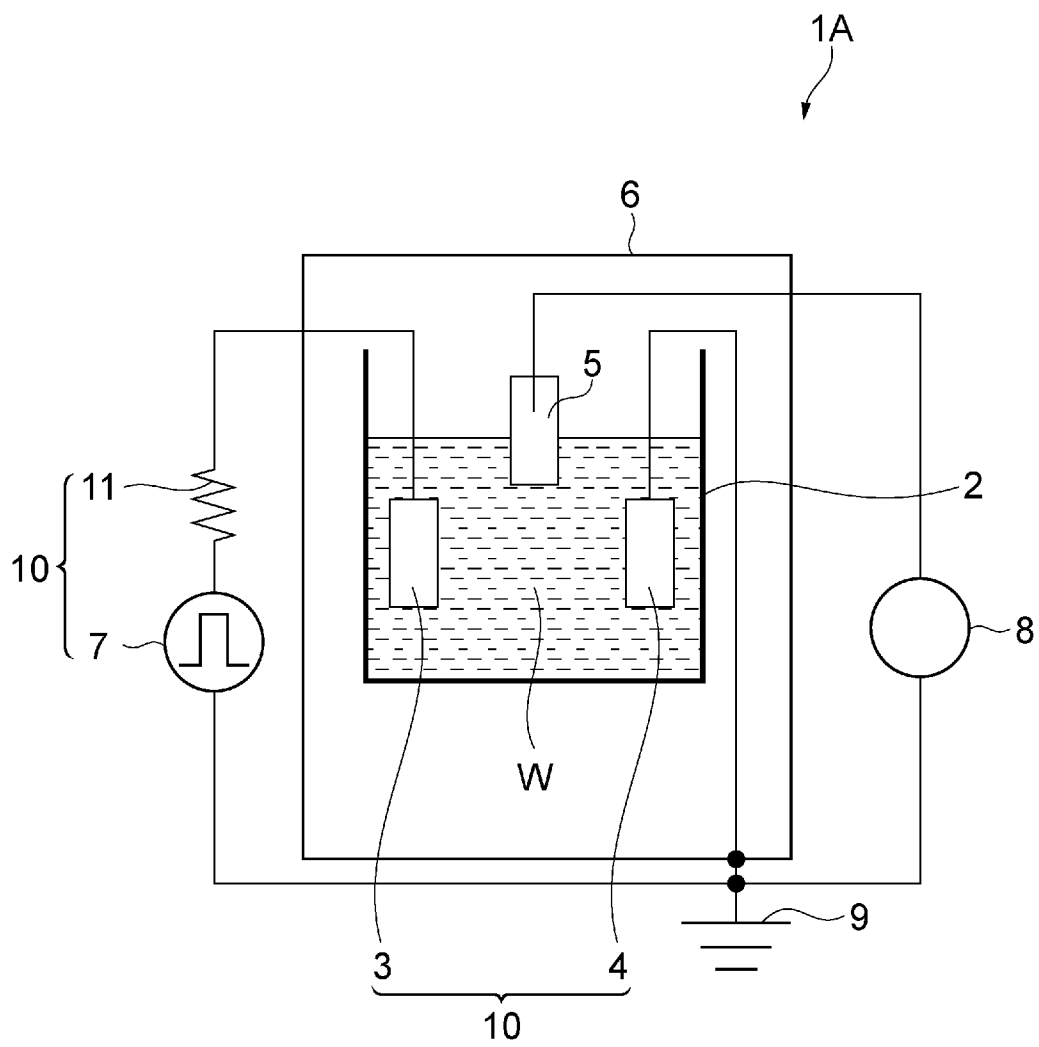
[請求項12] 前記パルス状電圧のデューティ比が、0.02以上0.5以下である、請求項7～11の何れか一項に記載の計測装置。

[請求項13] 第一の電極と、接地された第二の電極とを計測対象物質に接触させた状態で、前記第一の電極よりパルス状電圧を供給する工程と、
前記パルス状電圧が供給された状態で、前記計測対象物質に接触した計測用電極から入力される電位に基づきpH計測をする工程と、を有する、計測方法。

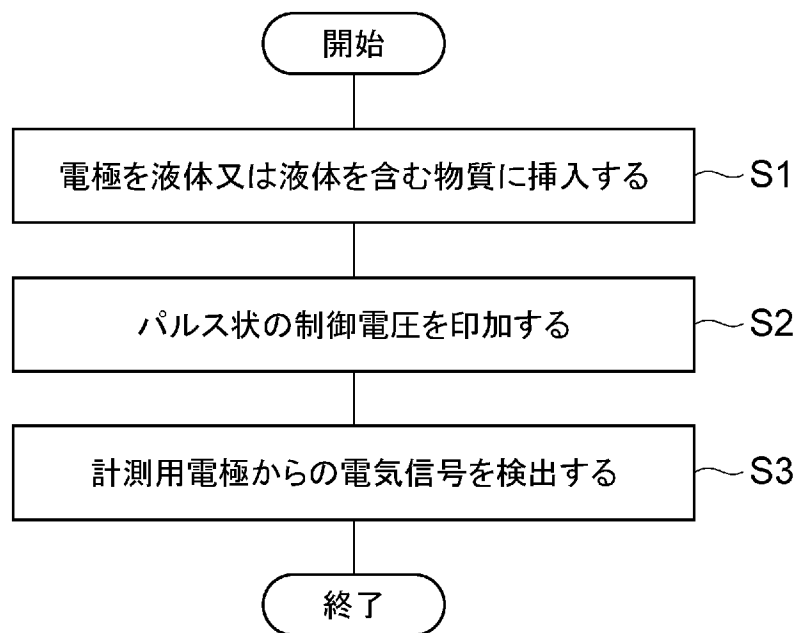
[請求項14] 前記pH計測は、イオン選択性電界効果トランジスタ（ISFET）を流れる電流値に基づき行われる、請求項13に記載の計測方法。

[請求項15] 前記パルス状電圧のデューティ比が、0.02以上0.5以下である、請求項13または請求項14に記載の計測方法。

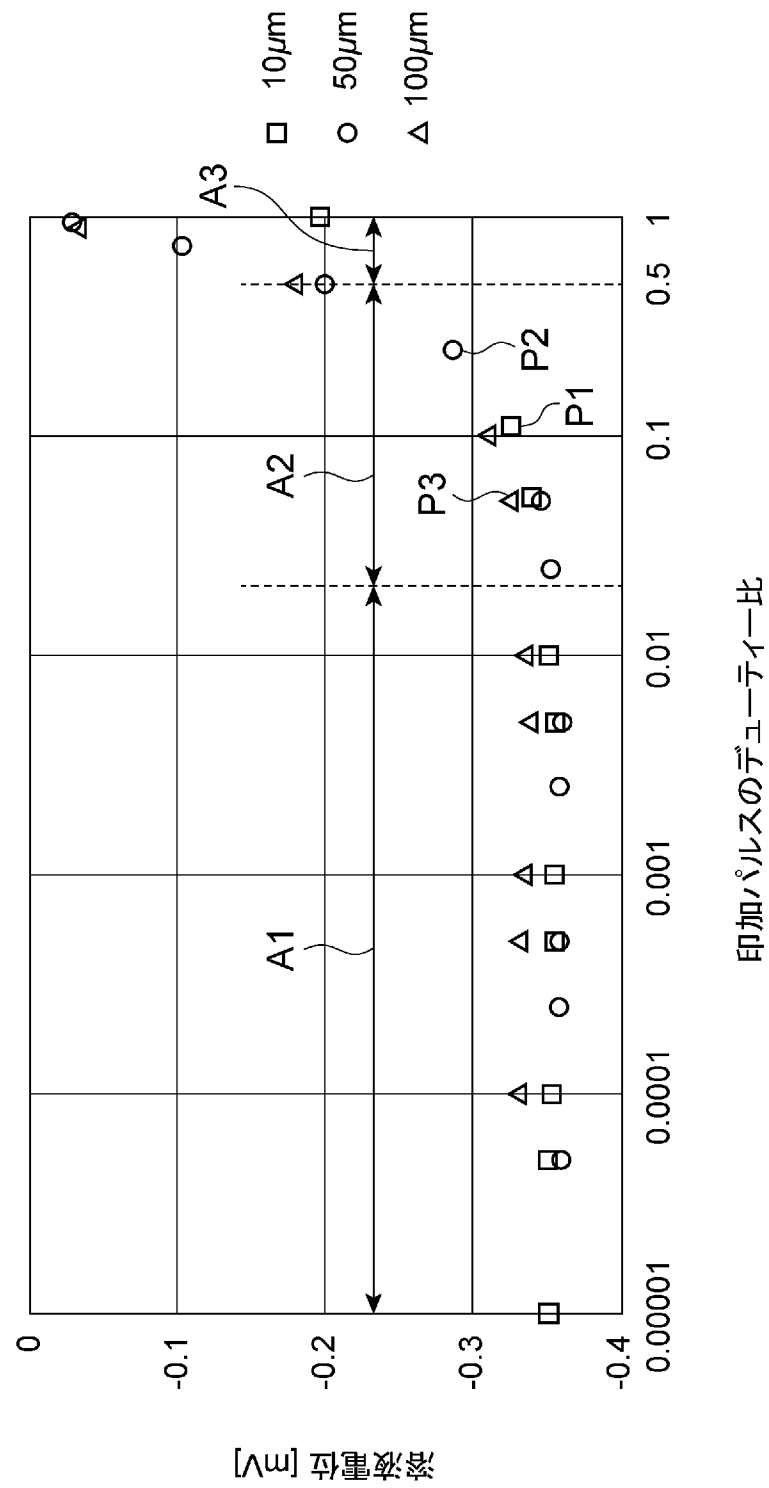
[図1]



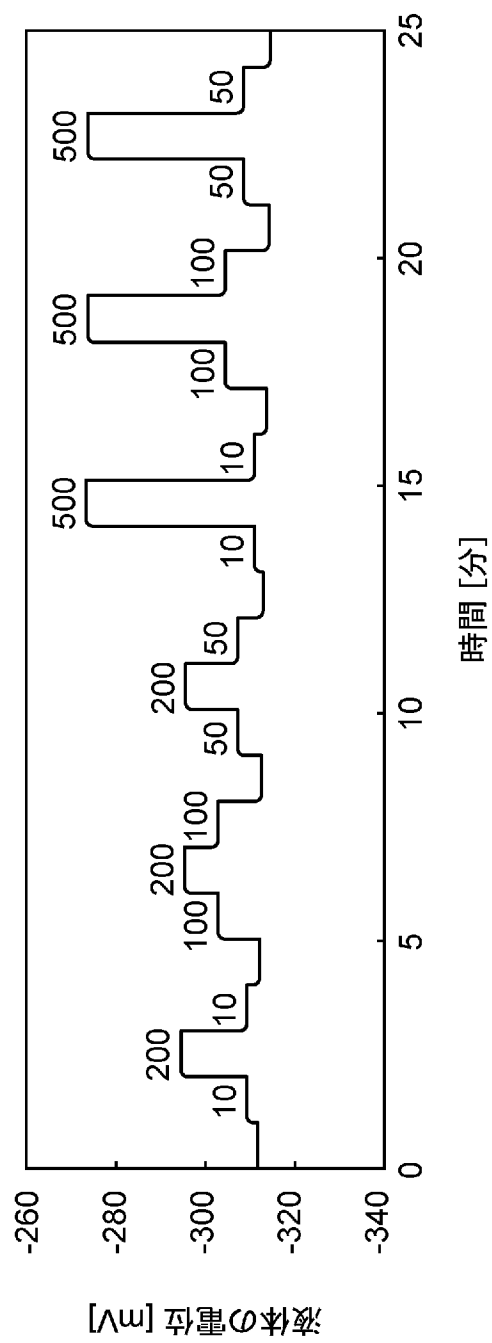
[図2]



[図3]

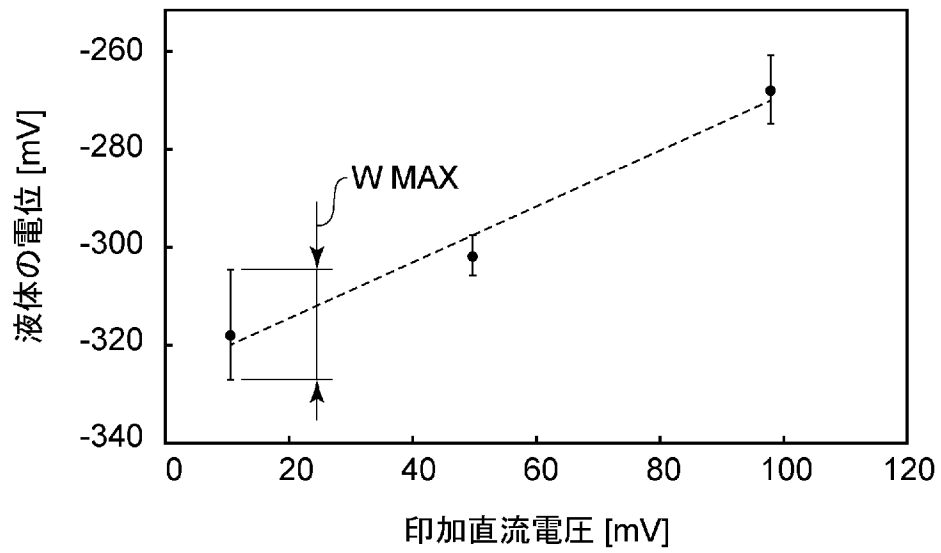


[図4]

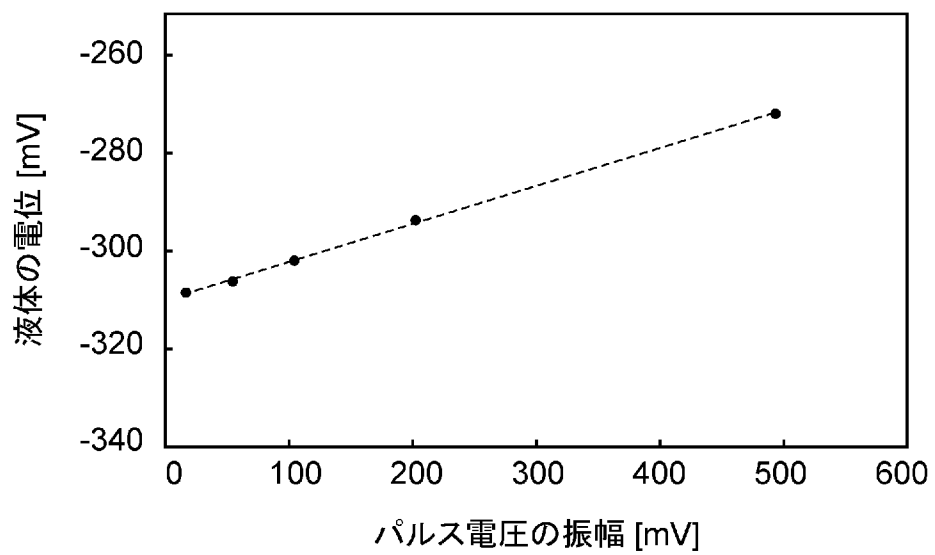


[図5]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/30(2006.01) i, G01N27/414(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)

G01N27/30, G01N27/414

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-139468 A (Hitachi, Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), paragraphs [0007] to [0009], [0011], [0041]; fig. 2 (Family: none)	1-15
Y	WO 2011/040244 A1 (National University Corporation Toyohashi University of Technology), 07 April 2011 (07.04.2011), paragraph [0014]; fig. 4 (Family: none)	1-15
Y	JP 2008-134255 A (Hitachi, Ltd.), 12 June 2008 (12.06.2008), paragraphs [0010], [0015], [0022], [0036] to [0038]; fig. 2, 10 (Family: none)	1-15

☒ 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
20 May 2016 (20.05.16)

Date of mailing of the international search report
31 May 2016 (31.05.16)

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/JP2016/056871

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-521996 A (Medtronic MiniMed, Inc.), 11 June 2009 (11.06.2009), paragraphs [0046], [0051] & US 2007/0170073 A1 paragraphs [0068], [0073] & WO 2007/079008 A2 & EP 1968430 A2 & CA 2633669 A1	1-15
A	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 47442/1991 (Laid-open No. 131764/1992) (DKK Corp.), 04 December 1992 (04.12.1992), entire text; all drawings (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N27/30(2006.01)i, G01N27/414(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. G01N27/30, G01N27/414

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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/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
Y	JP 2007-139468 A (株式会社日立製作所) 2007.06.07, 段落[0007]-[0009], [0011], [0041], 図2 (ファミリーなし)	1-15
Y	WO 2011/040244 A1 (国立大学法人豊橋技術科学大学) 2011.04.07, 段落[0014], 図4 (ファミリーなし)	1-15

☒ 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

20.05.2016

国際調査報告の発送日

31.05.2016

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)

櫃本 研太郎

2 J

4 4 1 1

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
Y	JP 2008-134255 A (株式会社日立製作所) 2008.06.12, 段落[0010], [0015], [0022], [0036]-[0038], 図 2, 10 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2009-521996 A (メトロニック・ミニメッド・インコーポレー テッド) 2009.06.11, 段落[0046], [0051] & US 2007/0170073 A1, 段落[0068], [0073] & WO 2007/079008 A2 & EP 1968430 A2 & CA 2633669 A1	1-15
A	日本国実用新案登録出願 3-47442 号(日本国実用新案登録出願公開 4-131764 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録した CD-ROM (電気化学計器株式会社) 1992.12.04, 全文全図 (ファミリーなし)	1-15