

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2010年8月5日(05.08.2010)

PCT

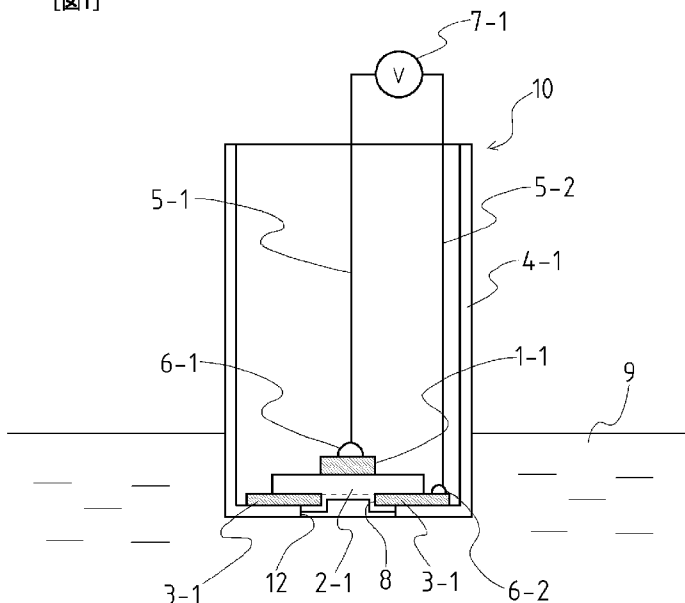
(10) 国際公開番号  
WO 2010/087383 A1

- (51) 国際特許分類:  
G01N 27/333 (2006.01) G01N 27/416 (2006.01)  
G01N 27/28 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051087
  - (22) 国際出願日: 2010年1月28日(28.01.2010)
  - (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 2009-019940 2009年1月30日(30.01.2009) JP
  - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人岡山大学(National University Corporation Okayama University) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 Okayama (JP).
  - (72) 発明者; および
  - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塚田 啓二 (TSUKADA Keiji) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号国立大学法人岡山大学大学院自然科学研究科内 Okayama (JP).
  - (74) 代理人: 矢野 寿一郎(YANO Juichiro); 〒5406134 大阪府大阪市中央区城見二丁目1番61号 ツイン21 MIDタワー34階 矢野内外国特許事務所 Osaka (JP).
  - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
一 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ION SENSOR

(54) 発明の名称: イオンセンサ

[図1]



(57) Abstract: Provided is an ion sensor with which the concentration of ions in a solution can be determined without any reference electrode. The ion sensor is equipped with: a first electrode plate; a second electrode plate which has been disposed opposite the first electrode plate and has one or multiple openings; an ion-sensitive film continuously formed so that the film is interposed between the first electrode plate and the second electrode plate, blocks up one side of each opening of the second electrode plate, and extends from the end of that side of the opening to the outer surface of the second electrode plate through the inner wall surface of the opening; and a sensor support which supports the second electrode plate so that when the ion concentration of a test solution to be examined is determined, the ion-sensitive film comes into contact with the test solution only in the portions thereof that have been formed in each opening and on the outer surface of the second electrode plate. The ion sensor is configured so that the thickness of the ion-sensitive film interposed between the first electrode plate and the second electrode plate is different from the thickness of the ion-sensitive film formed on the outer surface of the

second electrode plate. A difference in potential between the first electrode plate and the second electrode plate is measured.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/087383 A1



---

【課題】参照電極なしで溶液中のイオン濃度を計測できるイオンセンサを提供する。【解決手段】第一電極板と、前記第一電極板に対向して配置され、一つあるいは多数個の開口部を有する第二電極板と、前記第一電極板と前記第二電極板との間に介装されるとともに、前記第二電極板が有する前記開口部の一側を塞いで、さらに当該開口部一側の端部から前記開口部の内壁面を介して前記第二電極板の外側面に亘って連続して形成されるイオン感応膜と、被測定溶液のイオン濃度を測定する際に、前記開口部内及び前記第二電極板の外側面に形成されたイオン感応膜のみが前記被測定溶液と接触するように第二電極板を支持するセンサ支持体と、を備え、前記第一電極板と前記第二電極板との間に介装されたイオン感応膜の厚さと、前記第二電極板の外側面に形成されたイオン感応膜の厚さとが異なるように構成して、前記第一電極板と前記第二電極板との間の電位差を測定する。

## 明 細 書

発明の名称： イオンセンサ

### 技術分野

[0001] 本発明は、溶液中のイオン濃度を測定するイオンセンサに関する。

### 背景技術

[0002] 溶液中のイオン濃度を計測するイオンセンサとしてイオン選択性電極があげられ、これは電気化学の分野でも重要かつ広く知られている。20世紀初期からガラスをpH感応膜としたpH電極が知られており、現在では非常に広く使われている。また、イオン感応物質をPVC（ポリ塩化ビニル）などの高分子と可塑剤とともに分散した液膜型イオン選択性電極などが1960年代から使われている。このイオン選択性電極は血液中の $K^+$ や $Na^+$ のイオン濃度測定をするセンサとして臨床検査用分析機器などに使われている。これらのイオンセンサについては多くの文献で報告されている（非特許文献1参照）。

[0003] イオン選択性電極50は、図10に示すように、被測定溶液51にイオン感応膜52を介して接し、イオン選択性電極50内部には基準の内部溶液53があり、電位を計測する電極54が内部に設けられている。内部電極としてはAg/AgCl電極が使われている。

また、内部溶液をなくして直接Ag/AgCl電極にイオン感応膜を形成したイオン選択性電極としてcoated wireが報告されている（非特許文献2参照）。

[0004] また、内部溶液を固体化してすべてシート状にしたドライケミストリーがあり、たとえば富士写真フイルム株式会社の富士ドライケム（ドライケムは登録商標）などが報告されている（特許文献1参照）。

[0005] さらにイオンセンサの小型化の試みが多くなされており、FET（電界効果型トランジスタ）のゲートの上にイオン感応膜を形成したISFET（イオン感応性電界型トランジスタ）が報告されている。これにより、各種イオ

ン感応膜を一つのセンサ基板に集積化して多項目のイオンを同時計測できるマルチセンサなどが報告されている（非特許文献3参照）。

[0006] また、特に近年では *coated wire* などの完全個体型のイオンセンサにおける不安定性を改善するために、導電性高分子膜をイオン感応膜と複合化したイオンセンサが多く報告されている（非特許文献4）。これは電極材料とイオン感応膜との間でイオンと電子を変換するもので、長期的な電位を安定化するのに効果があることが報告されている。導電性高分子膜には *polypyrrole* や、*polythiophene*、*polyaniline*、*poly(3,4-ethylenedioxythiophene)* : PEDOT、*poly(3-octylthiophene)* : POT などが知られていて、銀や、金、白金、グラシーカーボンなどの電極材料との接触電位を安定化している。ここで、この導電性高分子膜の使い方としては、電極材料とイオン感応膜の間に形成する方法や、イオン感応膜の中に混ぜて用いる方法などがある。

[0007] これらのイオンセンサは溶液中の測定対象のイオン濃度によって変化するイオン感応膜の電位を測定するものであるが、電位計測にはかならず基準の電位が必要となり、図10のように電位差計55を介して接続される参照電極56が使われる。このため、イオンセンサの小型化には参照電極の小型化が課題となり、参照電極を小型化したものがいくつか報告されてきた（非特許文献5参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開平7-35747号公報

### 非特許文献

[0009] 非特許文献1：「Electrochemical Sensors」Eric Bakker and Yu Oin, Anal. Chem. Vol. 78 (2006) pp. 3965-3983

非特許文献2：「Coated wire ion-selective el

electrodes] R.W. Cattrall and H. Freiser, Anal. Chem., Vol. 43 (1971) pp. 1905-1906

非特許文献3: 「Long-life multiple-ISFETs with polymeric gates」 K. Tsukada, M. Sebata, Y. Miyahara, and H. Miyagi, Sensors and Actuators, Vol. 18 (1989) pp. 329-336

非特許文献4: 「Conducting Polymer-Based Solid-State Ion-Selective Electrodes」 Johan Bobacka, Electroanalysis, Vol. 18 (2006) pp. 7-18

非特許文献5: 「Evaluation of miniaturized solid state reference electrodes on a silicon based component」 D. Desmond, et. Al., Sensors and Actuators, B44 (1997) pp. 389-396

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] イオンセンサを小型化するためには、上述したように参照電極も一緒に小型化する必要があった。しかし、参照電極として現在信頼性よく使われているものは、内部電極としてAg/AgCl電極を用い、被測定溶液と参照電極の内部溶液とが微量にイオン交換できるように多孔質のセラミック57（図10参照）やピンホールを用いた液間接続の構造を有するものである。このように参照電極は内部溶液を保持する構造が必要なため、小型化の例として高分子材料によって液間接続を小型化したものやMEMS構造などがとられていた。

[0011] しかし、上述したような内部溶液を有する参照電極においては、現在のところ信頼性のあるものがなく、また量産化を行うには難しい構造であった。このため、イオンセンサと参照電極を含めた全体が、小型化できないという

問題があった。

[0012] そこで、本発明は、参照電極及び内部溶液が不要であり、小型化が可能であるイオンセンサ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

[0013] 本発明は、  
第一電極板と、  
前記第一電極板に対向して配置され、一つあるいは多数個の開口部を有する第二電極板と、  
前記第一電極板と前記第二電極板との間に介装されるとともに、前記第二電極板が有する前記開口部の一侧を塞いで、さらに当該開口部一侧の端部から前記開口部の内壁面を介して前記第二電極板の外側面に亘って連続して形成されるイオン感応膜と、  
被測定溶液のイオン濃度を測定する際に、前記開口部内及び前記第二電極板の外側面に形成されたイオン感応膜のみが前記被測定溶液と接触するように第二電極板を支持するセンサ支持体と、を備え、  
前記第一電極板と前記第二電極板との間に介装されたイオン感応膜の厚さと、前記第二電極板の外側面に形成されたイオン感応膜の厚さとが異なるように構成して、前記第一電極板と前記第二電極板との間の電位差を測定するイオンセンサである。

[0014] 本発明は、前記第二電極板が有する一つあるいは多数個の開口部の総面積を、前記第一電極板における前記第二電極板との対向面の面積の半分以上としたイオンセンサである。

[0015] 本発明は、前記第一電極板と前記第二電極板の間に介装された前記イオン感応膜の厚さを、前記第二電極板の外側面に形成された前記イオン感応膜の厚さの少なくとも倍以上としたイオンセンサである。

[0016] 本発明は、前記イオンセンサを、共通の前記センサ支持体に複数個配設するとともに、当該複数個のイオンセンサがそれぞれ有する各第二電極板間を配線することにより電位が共通となるようにしたこと、あるいは前記各第二

電極板を連続した電極板により一体的に形成したイオンセンサである。

[0017] 本発明は、前記第一電極板及び前記第二電極板のそれぞれと前記イオン感応膜との間に導電性高分子膜を設けたイオンセンサである。

### 発明の効果

[0018] 本発明によれば、2つの電極板上に形成されたイオン感応膜を被測定溶液に接触させた際に、2つの電極板上でのイオン感応膜の厚さの違いにより、2つの電極板間で電位差が生じるので、この電位差を測定することにより、従来イオンセンサに必要であった参照電極及び内部溶液を使わずに、溶液中のイオン濃度を計測することが可能となる。

[0019] 本発明によれば、第二電極板の一つあるいは多数個の開口部の総面積を、第一電極板における第二電極板との対向面の面積の半分以上としているので、第二電極板が有する開口部内のイオン感応膜において溶液に接触している部分の面積が大きくなる。これにより第一電極板と第二電極板との間の電位差を大きくすることができ、測定イオン濃度変化によるイオンセンサ出力であるセンサ感度を大きくすることができる。

[0020] 本発明によれば、第一電極板と第二電極板の間に介装されるイオン感応膜の厚さを、被測定溶液と接触する側の第二電極板上に形成したイオン感応膜の厚さの少なくとも倍以上としている。これにより、第一電極板と第二電極板との間の電位差を大きくすることができ、測定イオン濃度変化によるイオンセンサ出力であるセンサ感度を大きくすることができる。

[0021] 本発明によれば、複数のイオンセンサを一つのセンサ支持体を実装することができるので、測定イオン毎にセンサを複数設置することが可能となり、溶液中の多種類のイオンを同時計測することが可能となる。また、第二電極板を配線あるいは連続体として共通化することにより各イオンセンサの配線を減らすことが可能となる。

[0022] 本発明によれば、前記第一電極板及び前記第二電極板のそれぞれと前記イオン感応膜との間に導電性高分子膜を設けたことにより、電極板とイオン感応膜との間の電位を安定化させることができるので、電極板間の電位を高S

N比で計測が可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の一実施形態であるイオンセンサの基本構造を示す概略断面図である。

[図2]イオンセンサの先端の構造を示す概略断面図である。

[図3]イオンセンサのカリウムイオン濃度変化に対するセンサ出力変化のグラフを示す図である。

[図4]イオンセンサの第二電極板の開口部の直径を変化させた時の、カリウムイオン濃度変化に対するセンサ出力変化のグラフを示す図である。

[図5]イオンセンサの第二電極板の外側面に形成したイオン感応膜の厚みを変化させた時の、カリウムイオン濃度変化に対するセンサ出力変化のグラフを示す図である。

[図6]図1における第二電極板において開口部を複数設けた場合を示す概略図である。

[図7]本発明の第二の実施形態である複数の開口部を有した第二電極板を設けたイオンセンサの先端の構造を示す概略断面図である。

[図8]本発明の第三の実施形態である複数のイオンセンサを集積化したイオンセンサの基本構造を示す概略断面図である。

[図9]本発明の第四の実施形態である第一電極板とイオン感応膜及び、第二電極板とイオン感応膜の間に導電性高分子膜を形成したイオンセンサの基本構造を示す概略断面図である。

[図10]従来のイオンセンサを示す概略断面図である。

### 符号の説明

- [0024]
- |     |        |
|-----|--------|
| 1-1 | 第一電極板  |
| 1-2 | 第一電極板  |
| 1-3 | 第一電極板  |
| 2-1 | イオン感応膜 |
| 2-2 | イオン感応膜 |



- 2-3 イオン感応膜
- 3-1 第二電極板
- 3-2 第二電極板
- 3-3 第二電極板
- 4-1 センサ支持体
- 4-2 センサ支持体
- 5-1 配線
- 5-2 配線
- 5-3 配線
- 5-4 配線
- 6-1 半田
- 6-2 半田
- 6-3 半田
- 6-4 半田
- 6-5 半田
- 7-1 電位差計
- 7-2 電位差計
- 7-3 電位差計
- 8、18、28 開口部
- 9 被測定溶液
- 9-1 導電性高分子膜
- 9-2 導電性高分子膜
- 10、20、30、40 イオンセンサ

### 発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施形態を、添付する図面を参照して詳細に説明する。

また、同様の用途及び機能を有する部材には同符号を付してその説明を省略する。

### 実施例 1

[0026] 次に、本発明の実施例 1 に係るイオンセンサの構成について図 1、図 2 を用いて説明する。

図 1 は、本発明の一実施形態であるイオンセンサの基本構造を示す概略断面図である。図 2 は、イオンセンサの先端の構造を示す概略断面図である。

イオンセンサ 10 は、被測定溶液 9 中に存在する所定のイオンのイオン濃度を測定するセンサであり、図 1 に示すように、第一電極板 1-1、第二電極板 3-1、イオン感応膜 2-1 及びセンサ支持体 4-1 を主に具備している。

[0027] 第一電極板 1-1 は、円板状の電極であり、銀板の表面を塩化銀にした  $Ag/AgCl$  電極である。

[0028] 第二電極板 3-1 は、円板状の電極であり、第一電極板 1-1 に対向して配置され、その中央部に円形状の貫通孔である一つの開口部 8 を有する。第二電極板 3-1 は、銀板の表面を塩化銀にした  $Ag/AgCl$  電極である。

なお、開口部の開口数や開口部の形状は、特に限定するものではなく、例えば多数個の開口部を設けたり、また、円形状以外の形状にしたりして、開口部を適宜構成とすることが可能である。

また、上記第一電極板 1-1 及び第二電極板 3-1 の電極材料としては、 $Ag/AgCl$  電極に特に限定するものではなく、例えば白金、金、グラシーカーボンなどを用いることができる。

[0029] イオン感応膜 2-1 は、被測定溶液 9 と接触した際に溶液中の測定イオン濃度に応じて電位差が生じる膜である。イオン感応膜 2-1 は、図 2 に示すように、第一電極板 1-1 と第二電極板 3-1 との間に介装されるとともに、第二電極板 3-1 が有する開口部 8 の一側を塞いで、さらに当該開口部 8 一側の端部から開口部 8 の内壁面を介して第二電極板 3-1 の外側面 11 に亘って連続して形成される。また、第一電極板 1-1 と第二電極板 3-1 との間に介装されたイオン感応膜 2-1 であるイオン感応膜内層 2-1 (a) の厚さ  $t_1$  と、第二電極板 3-1 の外側面 11 に形成されたイオン感応膜外層 2-1 (b) の厚さ  $t_2$  とが、異なる厚さとなるように構成されている。

本実施例においては、イオン感応膜外層 2-1 (b) の厚さ  $t_2$  よりもイオン感応膜内層 2-1 (a) の厚さ  $t_1$  が厚くなっている。

[0030] センサ支持体 4-1 は、被測定溶液 9 のイオン濃度を測定する際に、開口部 8 内及び第二電極板 3-1 の外側面 11 に形成されたイオン感応膜 2-1 のみが被測定溶液 9 と接触するように第二電極板 3-1 を支持するものであり、その一端に開口部 12 を有する円筒状部材である。また、センサ支持体 4-1 は、開口部 8 内及び第二電極板 3-1 の外側面 11 に形成されたイオン感応膜外層 2-1 (b) のみを被測定溶液 9 に接触可能とするものであり、第一電極板 1-1 等のその他の部分がセンサ支持体 4-1 内に収納されて被測定溶液 9 に接触しないように保護するための保護部材である。

なお、センサ支持体は、本実施例のように円筒状部材に限定するものではなく、例えばシート状のセンサ支持体であってもかまわない。

[0031] 次に、イオンセンサ 10 の製作工程について図 1、図 2 を用いて説明する。

図 1 に示すように、第一電極板 1-1 と第二電極板 3-1 との間には、所定厚さ  $t_1$  のイオン感応膜 2-1 (イオン感応膜内層 2-1 (a)) が介装されている。第一電極板 1-1 の大きさとしては、その直径  $D_1$  を 2.5 mm とした。また、第二電極板 3-1 の大きさとしては、その直径を 6 mm として開口部 8 の直径 (穴径)  $D_2$  を 2.5 mm とした。

なお、これらの電極板の大きさや形状は、特に限定されるものでなく、本発明に係るイオンセンサの機能を発揮することが可能である構成条件において、自由な形状を適宜選択することができる。

[0032] また、イオン感応膜 2-1 としては、カリウムイオンに応答する膜として、ポリ塩化ビニル (PVC) と、可塑剤としてアジピン酸ジオクチル (DOA) と、カリウムイオン感応物質であるバリノマイシンを溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) に混合溶解して、溶媒を蒸発させて固化したものをを用いた。これらの重量比としてはバリノマイシンを 2%、PVC を 31%、可塑剤を 67% とした。もちろん、これらの重量比に関しては適宜重量比を

変化させることができるとともに、さらに添加剤としてテトラフェニルほう酸カリウムなどを添加して他のイオンに対する選択性を変えることもできる。また、測定イオンとしては本実施例におけるカリウムイオンだけでなく、ナトリウムや塩素、カルシウム等、様々なイオンに応じる各種イオン感応膜の材料を適用することで、適宜変更することができる。

[0033] カリウムイオン用のイオン感応膜 2-1 は、いくつかの製作工程を経て図 2 に示す断面視の形状になる。具体的には、まず、THF を蒸発させて成膜した膜の厚さ  $t_1$  が  $200\ \mu\text{m}$  であるイオン感応膜（イオン感応膜内層 2-1 (a) となる部分）をあらかじめ円形に切り取り、このイオン感応膜の一侧の表面に少量の THF につけて、それを第一電極板 1-1 の一侧にのせて乾燥させ接着した。さらに円形状の開口部 8 を有した第二電極板 3-1 をイオン感応膜（イオン感応膜内層 2-1 (a)）の他側に、第一電極板 1-1 にイオン感応膜 2-1 を接着した方法と同様にして貼り付けた。また、第二電極板 3-1 は、その他側を円筒状であるセンサ支持体 4-1 の内部の底部に接着して、第二電極板 3-1 の開口部 8 及びその周縁部をセンサ支持体 4-1 の開口部 12 から臨むようにすることで、被測定溶液 9 に接触させる部分以外はセンサ支持体 4-1 外部に面して配置されないようにしている。ここで、センサ支持体 4-1 の材料としては、イオン感応膜 2-1 の主材料である PVC を用いた。センサ支持体 4-1 に第二電極板 3-1 を接着した後、第二電極板 3-1 の開口部 8 から臨むイオン感応膜内層 2-1 (a) と、開口部 8 の内壁面と、第二電極板 3-1 の外側面 11 における開口部 8 周縁部と、センサ支持体 4-1 の開口部 12 の内壁面とにより形成されている凹部分に、上述した THF で溶解している状態のイオン感応膜溶液を滴下して乾燥させて、図 2 に示すように、イオン感応膜 2-1 において被測定溶液 9 と接触する部分となるイオン感応膜外層 2-1 (b) を形成した。このイオン感応膜外層 2-1 (b) の厚さ  $t_2$  としては  $13\ \mu\text{m}$  とした。このように幾つかの工程を経て、前半の工程にて形成したイオン感応膜内層 2-1 (a) と後半の工程にて形成したイオン感応膜外層 2-1 (b) とが連続した一

体的なイオン感応膜構造であるイオン感応膜 2-1 を形成することができる。すなわち、第一電極板 1-1 と第二電極板 3-1 との間にイオン感応膜内層 2-1 (a) が介装されるとともに、イオン感応膜内層 2-1 (a) が第二電極板 3-1 が有する開口部 8 の一側を塞いで、さらに、イオン感応膜外層 2-1 (b) が開口部 8 一側の端部から開口部 8 の内壁面を介して第二電極板 3-1 の外側面 11 に亘って連続して形成される。このような構造により、被測定溶液 9 のイオン濃度測定時において、センサ支持体 4-1 の開口部 12 近傍に形成されたイオン感応膜 2-1 におけるイオン感応膜外層 2-1 (b) の外側面が被測定溶液 9 に接触する部分となる。

[0034] また、第一電極板 1-1 の他側と第二電極板 3-1 の一端には、それぞれ半田 6-1 と半田 6-2 によって配線 5-1 と配線 5-2 とが接続されており、第一電極板 1-1 と第二電極板 3-1 の間には、電位差計 7-1 が接続されている。これにより、第一電極板 1-1 と第二電極板 3-1 の間の電位差は、電位差計 7-1 により測定可能となる。この電位差計 7-1 により測定した電位差（センサ出力変化）によって被測定溶液 9 中に含まれるカリウムイオンのイオン濃度を計測することができる。

[0035] 次に、以上のように構成したイオンセンサ 10 の動作原理について詳細に説明する。

被測定溶液 9 中のカリウムイオンのイオン濃度を測定する際に、被測定溶液 9 と接触する第二電極板 3-1 の外側面 11 に形成されたイオン感応膜外層 2-1 (b) により、第二電極板 3-1 と被測定溶液 9 の間には、溶液中の測定イオン濃度に応じたイオン感応膜外層 2-1 (b) の電位差が生じている。

一方、第二電極板 3-1 には開口部 8 が設けられているので、イオン濃度測定時において開口部 8 の内部に形成されたイオン感応膜外層 2-1 (b) に被測定溶液 9 が接触し、当該被測定溶液 9 はイオン感応膜外層 2-1 (b) 及びイオン感応膜内層 2-1 (a) を介して第一電極板 1-1 と面することになる。このため、溶液中の測定イオン濃度に応じたイオン感応膜内層 2

− 1 ( a ) の電位差は、第一電極板 1 − 1 と溶液間の電位差となる。ここで、第一電極板 1 − 1 と第二電極板 3 − 1 の間に介装されるイオン感応膜内層 2 − 1 ( a ) の厚さ  $t_1$  と、第二電極板 3 − 1 の外側面 1 1 上のイオン感応膜外層 2 − 1 ( b ) の厚さ  $t_2$  とは異なる厚さであるとともに、イオン感応膜内層 2 − 1 ( a ) の厚さ  $t_1$  は第二電極板 3 − 1 の外側面 1 1 上のイオン感応膜外層 2 − 1 ( b ) の厚さ  $t_2$  より厚くなっている。この 2 つの電極板 1 − 1、3 − 1 上でのイオン感応膜 2 − 1 の厚さの違いにより、2 つの電極板 1 − 1、3 − 1 間で電位差が生じる。この電位差を測定する（イオンセンサ 1 0 の出力変化 ( m V ) を測定する）ことにより、溶液中のイオン濃度を計測することが可能となる。すなわち、従来イオンセンサに必要であった参照電極及び内部溶液を使わずに、溶液中のイオン濃度を計測することが可能となる。

[0036] (イオン濃度の測定例)

図 3 は本発明に係る実施例 1 におけるイオンセンサ 1 0 を用いてカリウムイオン濃度によるセンサ出力変化 ( m V ) を示した図である。被測定溶液 9 としては、トリス−ホウ酸緩衝液中に異なる K C l 濃度を溶解してカリウムイオン濃度が  $10^{-5} \text{mol/l}$  から  $10^{-1} \text{mol/l}$  までのものを用いた。図 3 からわかるように  $10^{-5} \text{mol/l}$  では少し感度が落ちているが、 $10^{-4} \text{mol/l}$  以上のカリウムイオン濃度に対しては、直線性が良く、センサ感度として  $36 \text{mV/decade}$  が得られた。このように本発明に係るイオンセンサ 1 0 が、参照電極や内部溶液を使わずにイオンセンサとして適用可能であることが分かった。

## 実施例 2

[0037] 次に、本発明に係るイオンセンサの別実施例について図 6、図 7 を用いて説明する。

なお、本実施例にて説明するイオンセンサ 2 0 を構成する第一電極板 1 − 1、イオン感応膜 2 − 1、センサ支持体 4 − 1 のそれぞれについては実施例 1 と同様のものであるためそれらの説明を省略し、実施例 1 にて説明したイ

オンセンサ 10 の第二電極板 3-1 の別形態である第二電極板 3-2 についてのみ説明する。

[0038] 第二電極板 3-2 は、図 6 に示すように、円形状の板状の電極であり、実施例 1 における第二電極板 3-1 と同じ外形であり、円形状の貫通孔である開口部 18 を、複数個有している。また、実施例 1 にて説明した開口部 8 の代わりに複数個の開口部 18 を形成した第二電極板 3-2 を用いて、実施例 1 と同様にして、図 7 に示すイオンセンサ 20 を構成した。

このように、実施例 1 の第二電極板 3-1 の代わりに複数個の開口部 18 を有する第二電極板 3-2 を適用することにより、例えば柔軟性を有するイオン感応膜などを電極板間に介装する場合においても、イオン感応膜の下側部分の保持が容易になり、イオンセンサとしての機械的強度が増すことができる。

なお、開口部 18 の形状としては複数個の円でも、格子状のものでもよく、任意の形状をとることができる。

[0039] 以上のように、

第一電極板 1-1 と、

前記第一電極板 1-1 に対向して配置され、一つの開口部 8 を有する第二電極板 3-1 あるいは多数個の開口部 18 を有する第二電極板 3-2 と、

前記第一電極板 1-1 と前記第二電極板 3-1 あるいは前記第二電極板 3-2 との間に介装されるとともに、前記第二電極板 3-1 (3-2) が有する前記開口部 8 (18) の一側を塞いで、さらに当該開口部 8 (18) 一側の端部から前記開口部 8 (18) の内壁面を介して第二電極板 3-1 あるいは第二電極板 3-2 の外側面 11 に亘って連続して形成されるイオン感応膜 2-1 と、

被測定溶液 9 のイオン濃度を測定する際に、前記開口部 8 (18) 内及び前記第二電極板 3-1 (3-2) の外側面 11 に形成されたイオン感応膜 2-1 のみが前記被測定溶液 9 と接触するように第二電極板 3-1 (3-2) を支持するセンサ支持体 4-1 と、を備え、

前記第一電極板 1-1 と前記第二電極板 3-1 (3-2) との間に介装されたイオン感応膜 2-1 の厚さ  $t_1$  と、前記第二電極板 3-1 (3-2) の外側面 11 に形成されたイオン感応膜 2-1 の厚さ  $t_2$  とを異なるように構成して、前記第一電極板 1-1 と前記第二電極板 3-1 (3-2) との間の電位差を測定するイオンセンサ 10 (20) を構成したことにより、2つの電極板 1-1、3-1 (あるいは、1-1、3-2) 上に形成されたイオン感応膜 2-1 を被測定溶液 9 に接触させた際に、2つの電極板 1-1、3-1 (あるいは、1-1、3-2) 上でのイオン感応膜 2-1 の厚さの違いにより、2つの電極板 1-1、3-1 (あるいは、1-1、3-2) 間で電位差が生じるので、この電位差を測定することにより、従来イオンセンサに必要であった参照電極及び内部溶液を使わずに、溶液中のイオン濃度を計測することが可能となる。また、参照電極及び内部溶液を必要としないため、イオンセンサの小型化が可能であるとともに、測定溶液としては少量で良いため、微小検体の測定も容易になる。

[0040] 次に、上記実施例に係るイオンセンサにおいて感度を向上させる方法について説明する。

図 4 は第一電極板 1-1 の面積 (第二電極板 3-1 に対向する面の面積) に対する第二電極板 3-1 の開口部 8 の面積比を変えた時のイオンセンサ 10 の感度変化を示したものであり、第一電極板 1-1 の直径  $D_1$  が 2.5 mm である場合において、図 4 中の 4 本の感度曲線のそれぞれが、図 4 中に示す開口部 8 の各直径 ( $D_2$  : 1.0 mm、1.5 mm、2.0 mm、2.5 mm) に対応していることを示している。すなわち、開口部 8 の開口径である直径  $D_2$  としては最も大きいものが 2.5 mm で、最も小さいものが 1.0 mm として第二電極板 3-1 を作製してそれぞれをイオンセンサ 10 の第二電極板として適用して、前述した所定のカリウムイオン濃度の被測定溶液 9 の測定を行い、それぞれを比較した。測定結果としては、直径  $D_2$  が 2.5 mm のものは感度が 36 mV / decade であるが、径が小さくなるほど感度が小さくなり、直径  $D_2$  が 1.0 mm のものでは感度が 3 mV / de



c a d e しかなかった。このような結果から面積比が大きいほど感度を大きくすることができることが分かる。すなわち、第二電極板 3-1 の開口部 8 の直径はできるだけ大きいことが好適である。さらに、図 4 において、D 2 が 1.5 mm (面積比: 0.36) の場合には、イオンセンサの感度として十分でなく、D 2 が 2.0 mm (面積比: 0.64) の場合には、イオンセンサの感度として十分であり、これらの結果より、第二電極板 3-1 の開口部 8 の面積は第一電極板 1-1 の面積 (第一電極板 1-1 における第二電極板 3-1 との対向面の面積) の半分より大きいことがより好ましい。

なお、上述した実施例 2 における第二電極板 3-2 の開口部 18 のように多数個開口部が設けられている場合においても、第一電極板 1-1 の面積に対する第二電極板 3-2 の開口部 18 の面積比を大きくするほど感度を大きくすることができる。すなわち、第二電極板 3-2 の複数個の開口部 18 の各直径はできるだけ大きいことが好適であり、第二電極板 3-2 の開口部 18 の総面積は第一電極板 1-1 の面積 (第一電極板 1-1 における第二電極板 3-2 との対向面の面積) の半分より大きいことがより好ましい。

[0041] このように、前記第二電極板 3-1 が有する一つの開口部 8 (あるいは前記第二電極板 3-2 が有する多数個の開口部 18) の総面積を、前記第一電極板 1-1 における前記第二電極板 3-1 (3-2) との対向面の面積の半分以上としたイオンセンサ 10 (20) を構成したことにより、第二電極板 3-1 (3-2) が有する開口部 8 (18) 内のイオン感応膜 2-1 において被測定溶液 9 に接触している部分の面積が大きくなる。これにより第一電極板 1-1 と第二電極板 3-1 (3-2) との間の電位差を大きくすることができ、測定イオン濃度変化によるイオンセンサ出力であるセンサ感度を大きくすることができる。

[0042] 次に、上記実施例に係るイオンセンサにおいて感度を向上させる別の方法について説明する。

図 5 はイオンセンサ 10 における第一電極板 1-1 と前記第二電極板 3-1 の間に介装されたイオン感応膜 2-1 (イオン感応膜内層 2-1 (a))

の厚さを  $t_1$  として、被測定溶液 9 と接触する側の第二電極板 3-1 の外側面 11 上に形成したイオン感応膜 2-1 (イオン感応膜外層 2-1 (b)) の厚さを  $t_2$  とした場合において、 $t_1$  を固定して  $t_2$  を変化させた時の感度の変化を示している。ここで  $t_1$  は  $200 \mu\text{m}$  で一定にした。 $t_2$  としては  $13 \mu\text{m}$ 、 $40 \mu\text{m}$ 、 $120 \mu\text{m}$  の厚さを有するイオンセンサを作製して、前述した所定のカリウムイオン濃度の被測定溶液 9 の測定を行い、それぞれを比較した。ここで、前記第一電極板 1-1 の直径  $D_1$  としては  $2.5 \text{mm}$ 、前記第二電極板 3-1 の直径としては  $6 \text{mm}$  で開口部 8 の直径  $D_2$  (開口径) が  $2.5 \text{mm}$  のものを用いた。図 5 に示すように、 $t_2$  が  $13 \mu\text{m}$  である場合では感度は  $36 \text{mV}/\text{decade}$  であるが、 $t_2$  が厚くなるほど感度が小さくなり、 $t_2$  が  $120 \mu\text{m}$  では  $19 \text{mV}/\text{decade}$  であつた。このように  $t_1$  に対して  $t_2$  の膜厚を薄くするほど感度が大きくなること分かる。このような結果より、上記実施例に係るイオンセンサにおいて、感度を向上させるには、第一電極板 1-1 と前記第二電極板 3-1 の間に介装されたイオン感応膜内層 2-1 (a) の厚さ  $t_1$  に対して、前記被測定溶液 9 と接触する側の第二電極板 3-1 の外側面 11 に形成したイオン感応膜外層 2-1 (b) の厚さ  $t_2$  を小さくすることがあげられる。さらに、図 5 において、 $t_2$  が  $120 \mu\text{m}$  ( $t_1/t_2 = 1.7$ ) の場合では、イオンセンサの感度として十分でなく、 $t_2$  が  $40 \mu\text{m}$  ( $t_1/t_2 = 5.0$ ) の場合では、イオンセンサの感度として十分である。これらの結果より、前記第一電極板 1-1 と前記第二電極板 3-1 の間に介装されたイオン感応膜内層 2-1 (a) の厚さ  $t_1$  を、前記第二電極板 3-1 の外側面 11 に形成されたイオン感応膜外層 2-1 (b) の厚さ  $t_2$  の少なくとも倍以上とすること、すなわち、 $t_1/t_2 > 2$  とすることがより好ましい。

[0043] このように、前記第一電極板 1-1 と前記第二電極板 3-1 の間に介装されたイオン感応膜内層 2-1 (a) の厚さ  $t_1$  を、前記第二電極板 3-1 の外側面 11 に形成されたイオン感応膜外層 2-1 (b) の厚さ  $t_2$  の少なくとも倍以上としたイオンセンサを構成したことにより、第一電極板 1-1 と

第二電極板 3-1 との間の電位差を大きくすることができ、測定イオン濃度変化によるイオンセンサ出力であるセンサ感度を大きくすることができる。

### 実施例 3

[0044] 次に、本発明に係るイオンセンサの別実施例について図 8 を用いて説明する。

イオンセンサ 30 は、被測定溶液 9 中に存在する所定のイオンのイオン濃度を測定するセンサであり、図 8 に示すように、第一電極板 1-2、1-3、第二電極板 3-3、イオン感応膜 2-2、2-3 及びセンサ支持体 4-2 を主に具備している。

[0045] 第一電極板 1-2、1-3 は、円板状の電極であり、銀板の表面を塩化銀にした  $Ag/AgCl$  電極である。

[0046] 第二電極板 3-3 は、円板状の電極であり、第一電極板 1-2、1-3 に対向して配置され、所定位置に円形状の貫通孔である 2つの開口部  $28 \cdot 28$  を有する。第二電極板 3-3 は、銀板の表面を塩化銀にした  $Ag/AgCl$  電極である。

なお、開口部の開口数や開口部の形状は、特に上記に限定するものではなく、例えばさらに多数個の開口部を設けたり、また、円形状以外の形状にしたりして、開口部を適宜構成とすることが可能である。

[0047] イオン感応膜 2-2、2-3 は、被測定溶液 9 と接触した際に溶液中の測定イオン濃度に応じて電位差が生じる膜である。イオン感応膜 2-2、2-3 は、図 8 に示すように、第一電極板 1-2、1-3 と第二電極板 3-3 との間に介装されるとともに、第二電極板 3-3 が有する開口部  $28 \cdot 28$  の一側を塞いで、さらに当該開口部  $28 \cdot 28$  一側の端部から開口部  $28 \cdot 28$  の内壁面を介して第二電極板 3-3 の外側面 31 に亘って連続して形成される。また、第一電極板 1-2、1-3 と第二電極板 3-3 との間に介装されたイオン感応膜 2-2、2-3 であるイオン感応膜内層 2-2 (a)、2-3 (a) の厚さ  $t_3$ 、 $t_5$  と、第二電極板 3-3 の外側面 31 に形成されたイオン感応膜外層 2-2 (b)、2-3 (b) の厚さ  $t_4$ 、 $t_6$  とが、異

なる厚さとなるように構成されている。本実施例においては、厚さ  $t_3$  と厚さ  $t_5$  とが同一であり、かつ厚さ  $t_4$  と厚さ  $t_6$  とが同一である。また、イオン感応膜外層 2-2 (b)、2-3 (b) の厚さ  $t_4$ 、 $t_6$  よりもイオン感応膜内層 2-2 (a)、2-3 (a) の厚さ  $t_3$ 、 $t_5$  が厚くなっている。

[0048] センサ支持体 4-2 は、被測定溶液 9 のイオン濃度を測定する際に、開口部 28・28 内及び第二電極板 3-3 の外側面 31 に形成されたイオン感応膜 2-2、2-3 のみが被測定溶液 9 と接触するように第二電極板 3-3 を支持するものであり、一端に 2 つの開口部 32・32 を有する円筒状部材である。また、センサ支持体 4-2 は、開口部 28・28 内及び第二電極板 3-3 の外側面 31 に形成されたイオン感応膜外層 2-2 (b)、2-3 (b) のみを被測定溶液 9 に接触可能とするものであり、第一電極板 1-2、1-3 等のその他の部分がセンサ支持体 4-2 内に收容され被測定溶液 9 に接触しないように保護するための保護部材である。

なお、センサ支持体は、本実施例のように円筒状部材に限定するものではなく、例えばシート状のセンサ支持体であってもかまわない。

[0049] 次に、イオンセンサ 30 の製作工程について図 8 を用いて説明する。

図 8 に示すように、イオンセンサ 30 は、ひとつのセンサ支持体 4-2 に 2 つのイオンセンサ素子を集積化したもの（マルチイオンセンサ。ここでいうイオンセンサ素子とは、第一電極板と第二電極板とイオン感応膜との一組のユニットのことをいう。）である。図 8 に示す左側のイオンセンサ素子には実施例 1 と同じカリウムイオンに応答するイオン感応膜 2-2 を形成している。また図 8 に示す右側のイオンセンサ素子にはナトリウムイオンに応答するイオン感応膜 2-3 を形成している。このイオン感応膜 2-3 における膜の組成としては、カリウムイオン用のイオン感応膜 2-2 と同じ PVC と可塑剤 DOA を用いており、イオン感応物質としてビス（12-クラウン-4）を用いている。その重量比としてはビス（12-クラウン-4）を 7%、PVC を 27%、DOA を 66% とした。ここで、第二電極板 3-3 は両

方（図8で示す左右）のイオンセンサ素子に共通して用いられている。

また、第一電極板1-2、1-3の他側と第二電極板3-3の一端には、それぞれ半田6-3、半田6-4及び半田6-5によって配線5-3、配線5-4及び配線5-1とが接続されており、第二電極板3-3と、第一電極板1-2、電極板1-3との間にそれぞれ電位差計7-2と電位差計7-3とが接続されている。これにより、第一電極板1-2と第二電極板3-3の間の電位差、及び、第一電極板1-3と第二電極板3-3の間の電位差は、電位差計7-2、7-3により測定可能となる。この電位差計7-2、7-3により測定した電位差（センサ出力変化）によって、イオンセンサ30は被測定溶液9中に含まれるカリウムイオン及びナトリウムイオンの各イオン濃度を計測することができる。このように2つのイオンセンサ素子において第二電極板3-3を共通化することにより配線数を減らすことができる。すなわち、複数個のイオンセンサを集積化しても配線数は、イオンセンサ一個では2本必要であったものが、そのままイオンセンサ数でかけた数ではなく、イオンセンサ数を足した数になる。これにより、イオンセンサ30ではイオンセンサ素子個々に独立して配線する場合に比べて大幅に配線数を減らすことができる。また、イオンセンサ30は、イオンセンサを個々に独立して形成しないですむため、製造上容易な構造とすることができる。

なお、本実施例においては、連続した1つの第二電極板3-3により第二電極板を一体的に形成したが、例えば、複数の第一電極板に対応して、第二電極板を個々配設して、この第二電極板間をそれぞれ配線して、第二電極板における電位が共通となるように構成してもかまわない。この場合においても、イオンセンサ全体の構成として大幅に配線数を減らすことができる。

[0050] このように、上述したイオンセンサ（イオンセンサ素子）を、共通の前記センサ支持体4-2に複数個配設するとともに、当該複数個のイオンセンサ（イオンセンサ素子）がそれぞれ有する各第二電極板間を配線することにより電位が共通となるようにしたこと、あるいは前記各第二電極板を連続した第二電極板3-3により一体的に形成したイオンセンサ30を構成したこと

により、複数のイオンセンサを一つのセンサ支持体4-2に実装することができるので、測定イオン毎にセンサを複数設置することが可能となり、溶液中の多種類のイオンを同時計測することが可能となる。また、第二電極板を配線あるいは連続体として共通化することにより各イオンセンサの配線を減らすことが可能となる。

#### 実施例 4

[0051] 次に、本発明に係るイオンセンサの別実施例について図9を用いて説明する。

図9は、本発明の第四の実施形態であるイオンセンサの基本構造を示す概略断面図である。本実施例に係るイオンセンサ40は、図9に示すように、基本的には図1で示すイオンセンサ10と同じ構造をしており、イオンセンサ10と共通する部分については、説明を省略し、イオンセンサ10と異なる部分である導電性高分子膜について説明する。

[0052] イオンセンサ40は、実施例1に係るイオンセンサ10の第一電極板1-1とイオン感應膜2-1との界面及び第二電極板3-1とイオン感應膜2-1との界面のそれぞれに、導電性高分子膜9-1、9-2をそれぞれ設けたものである。すなわち、導電性高分子膜9-1は、イオンセンサ10における第一電極板1-1とイオン感應膜2-1との間に所定の厚さで形成されている。また、導電性高分子膜9-2は、イオンセンサ10における第二電極板3-1とイオン感應膜2-1の間に所定の厚さで形成されている。ここで、これら導電性高分子膜9-1と導電性高分子膜9-2は、どちらも同じ組成であり、poly(3,4-ethylenedioxythiophene)を1mLに0.1Mのpoly(4-styrenesulfonate)の溶液100 $\mu$ Lの混合比で調整した材料を用いて成膜した。この導電性高分子膜9-1、9-2をイオンセンサ10におけるイオン感應膜2-1と第一電極板1-1、イオン感應膜2-1と第二電極板3-1のそれぞれ間に形成することにより、電極板1-1、3-1とイオン感應膜2-1間の接触電位を安定化させ、イオンセンサ40の出力を長期的に安定にするこ

とができる。

[0053] このように、前記第一電極板 1-1 及び前記第二電極板 3-1 のそれぞれと前記イオン感応膜 2-1 との間に導電性高分子膜 9-1、9-2 を設けたイオンセンサ 40 を構成したことにより、導電性高分子膜 9-1、9-2 により電極材料である第一電極板及び第二電極板とイオン感応膜との間でイオンと電子を変換することで接触電位を安定化し、電極板とイオン感応膜との間の電位を安定化させることができるので、イオンセンサ 40 は電極板間の電位を高 S/N 比で計測することが可能となる。

[0054] また、上述した円筒状のセンサ支持体 4-1、4-2 の代わりに、シート状のセンサ支持体を適用することにより、センサ設置箇所の省スペース化が図れる。

このように、本発明は、前記センサ支持体の形状が、シート状であるイオンセンサであることにより、換言すれば、前記イオンセンサを配置するセンサ支持体の形状をシート状にすることで、センサ設置箇所の省スペース化が図れる。

[0055] 本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲における種々の変形例・設計変更などをその技術的範囲内に包含することは云うまでもない。

### 産業上の利用可能性

[0056] 本発明は、溶液中のイオン濃度を測定するイオンセンサに関する。従来の血液中の電解質濃度を測定する臨床用血液分析装置や、産業や環境などの溶液中のイオン濃度を測定装置とするとして使われる。また上記イオンセンサは、参照電極が必要でないためセンサの小型化や集積化に優れている。このため、従来のイオンセンサでは困難であった、生体中などの局所的なイオン濃度をモニタリングするなどのマイクロセンサとして使用することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 第一電極板と、  
前記第一電極板に対向して配置され、一つあるいは多数個の開口部を有する第二電極板と、  
前記第一電極板と前記第二電極板との間に介装されるとともに、前記第二電極板が有する前記開口部の一侧を塞いで、さらに当該開口部一侧の端部から前記開口部の内壁面を介して前記第二電極板の外側面に亘って連続して形成されるイオン感応膜と、  
被測定溶液のイオン濃度を測定する際に、前記開口部内及び前記第二電極板の外側面に形成されたイオン感応膜のみが前記被測定溶液と接触するように第二電極板を支持するセンサ支持体と、を備え、  
前記第一電極板と前記第二電極板との間に介装されたイオン感応膜の厚さと、前記第二電極板の外側面に形成されたイオン感応膜の厚さとが異なるように構成して、前記第一電極板と前記第二電極板との間の電位差を測定することを特徴とするイオンセンサ。
- [請求項2] 前記第二電極板が有する一つあるいは多数個の開口部の総面積を、前記第一電極板における前記第二電極板との対向面の面積の半分以上としたことを特徴とする請求項1に記載のイオンセンサ。
- [請求項3] 前記第一電極板と前記第二電極板の間に介装された前記イオン感応膜の厚さを、前記第二電極板の外側面に形成された前記イオン感応膜の厚さの少なくとも倍以上としたことを特徴とする請求項1または請求項2に記載のイオンセンサ。
- [請求項4] 請求項1または請求項2に記載のイオンセンサを、共通の前記センサ支持体に複数個配設するとともに、当該複数個のイオンセンサがそれぞれ有する各第二電極板間を配線することにより電位が共通となるようにしたこと、あるいは前記各第二電極板を連続した電極板により一体的に形成したことを特徴とするイオンセンサ。
- [請求項5] 請求項3に記載のイオンセンサを、共通の前記センサ支持体に複数



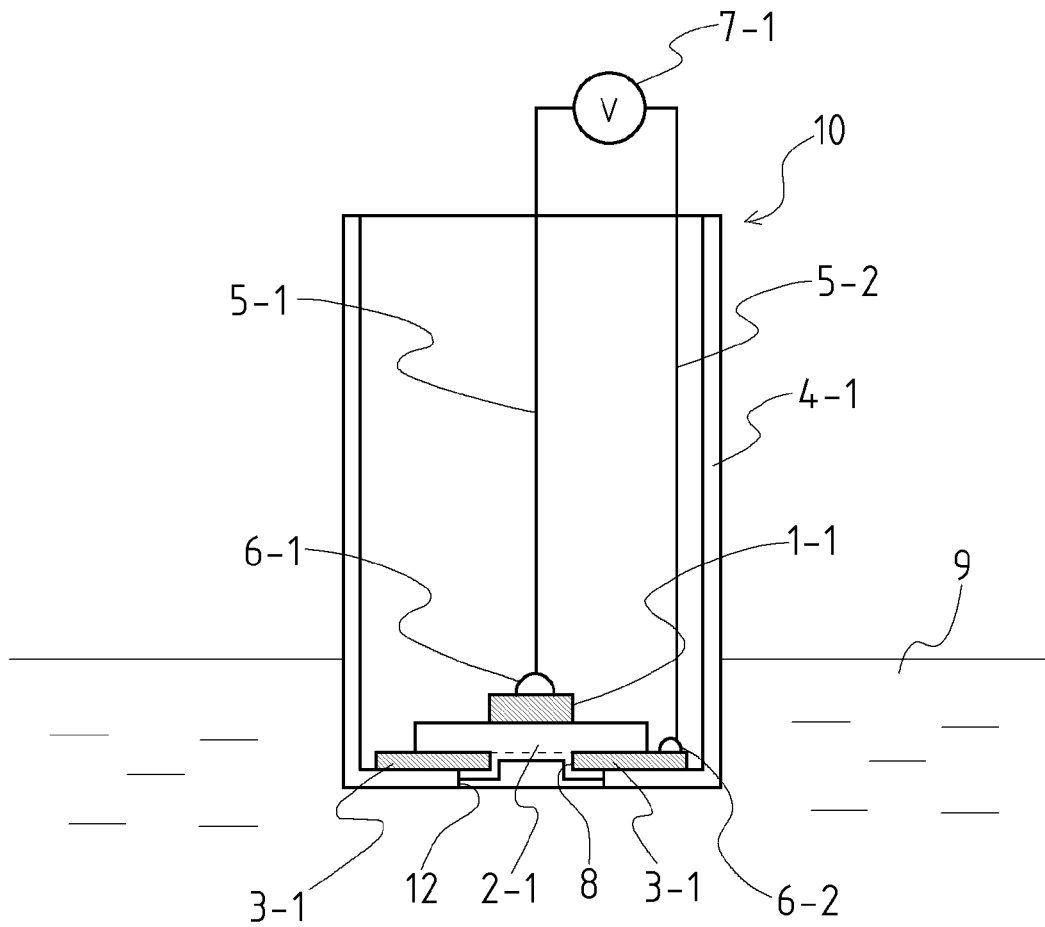
個配設するとともに、当該複数個のイオンセンサがそれぞれ有する各第二電極板間を配線することにより電位が共通となるようにしたこと、あるいは前記各第二電極板を連続した電極板により一体的に形成したことを特徴とするイオンセンサ。

[請求項6] 前記第一電極板及び前記第二電極板のそれぞれと前記イオン感応膜との間に導電性高分子膜を設けたことを特徴とする請求項1、請求項2、請求項5の何れか一項に記載のイオンセンサ。

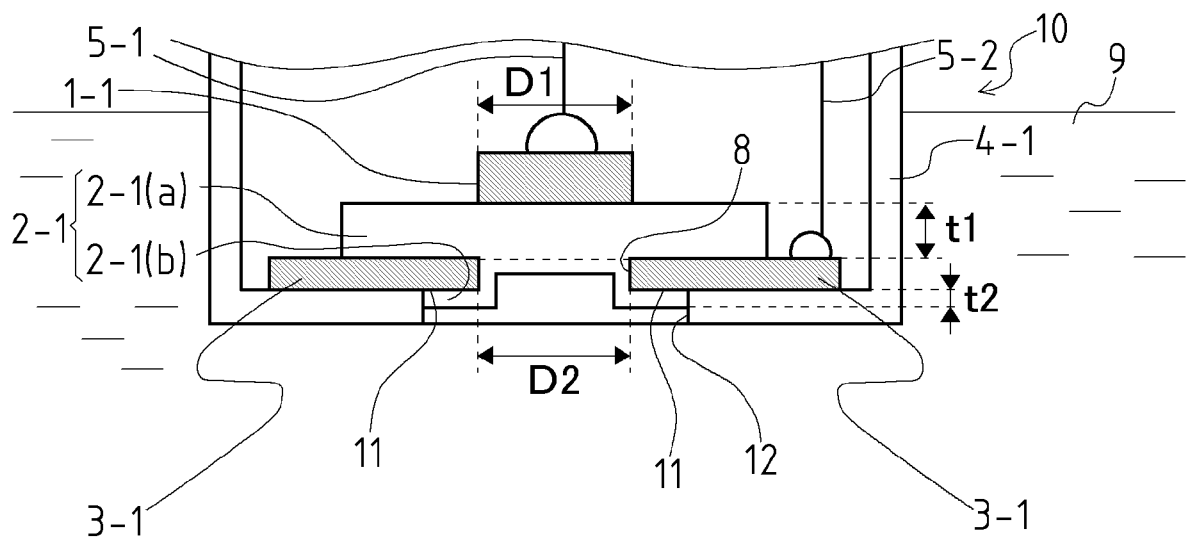
[請求項7] 前記第一電極板及び前記第二電極板のそれぞれと前記イオン感応膜との間に導電性高分子膜を設けたことを特徴とする請求項3に記載のイオンセンサ。

[請求項8] 前記第一電極板及び前記第二電極板のそれぞれと前記イオン感応膜との間に導電性高分子膜を設けたことを特徴とする請求項4に記載のイオンセンサ。

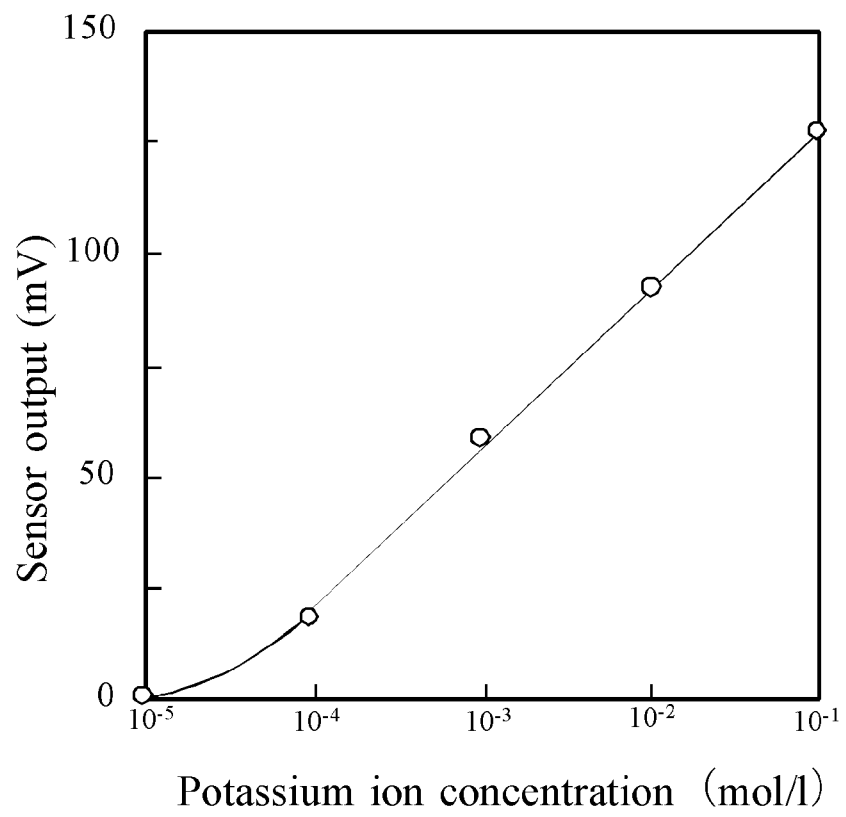
[図1]



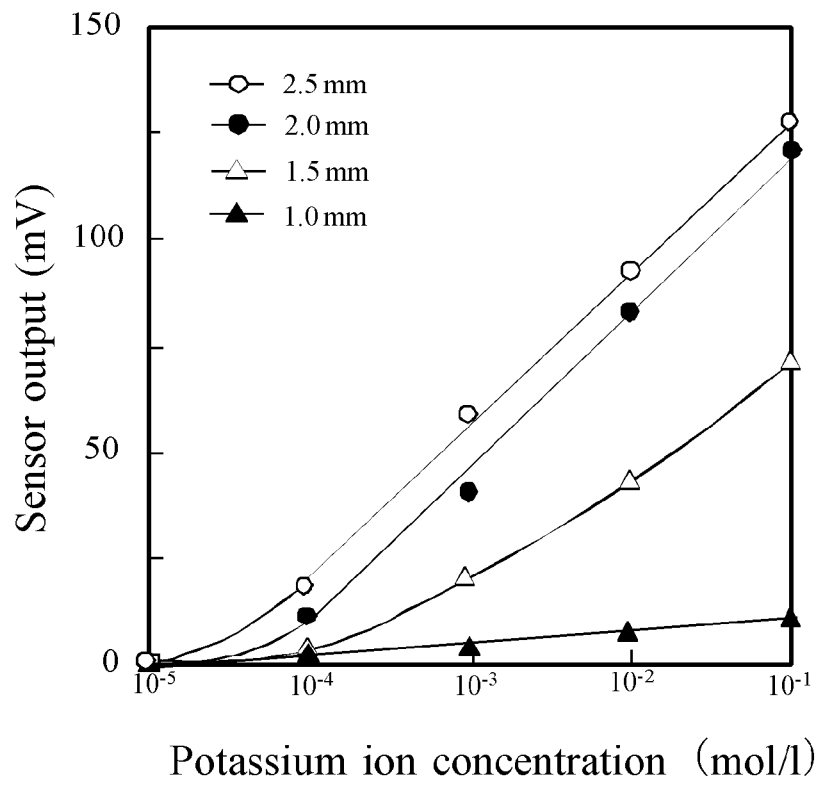
[図2]



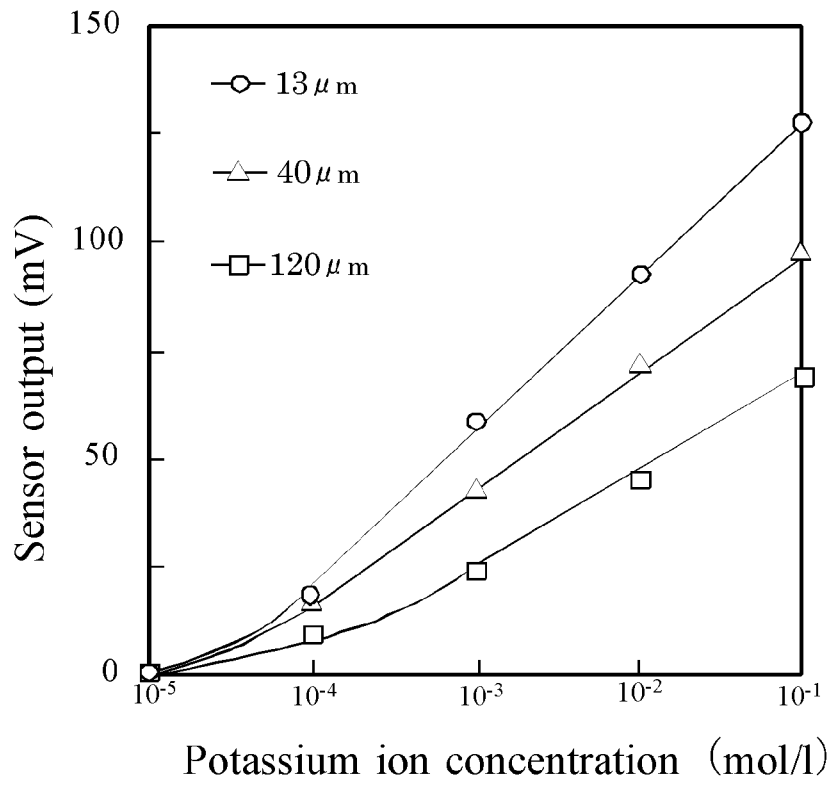
[図3]



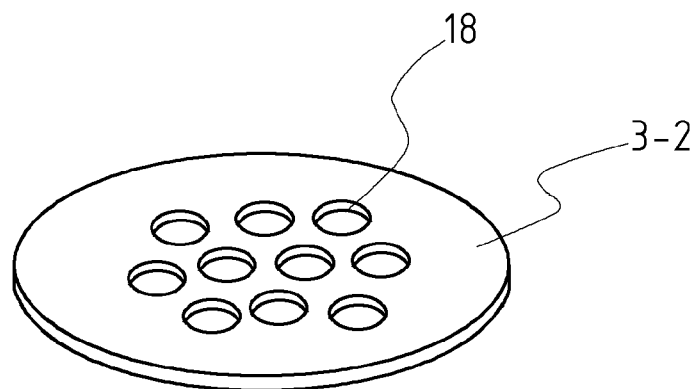
[図4]



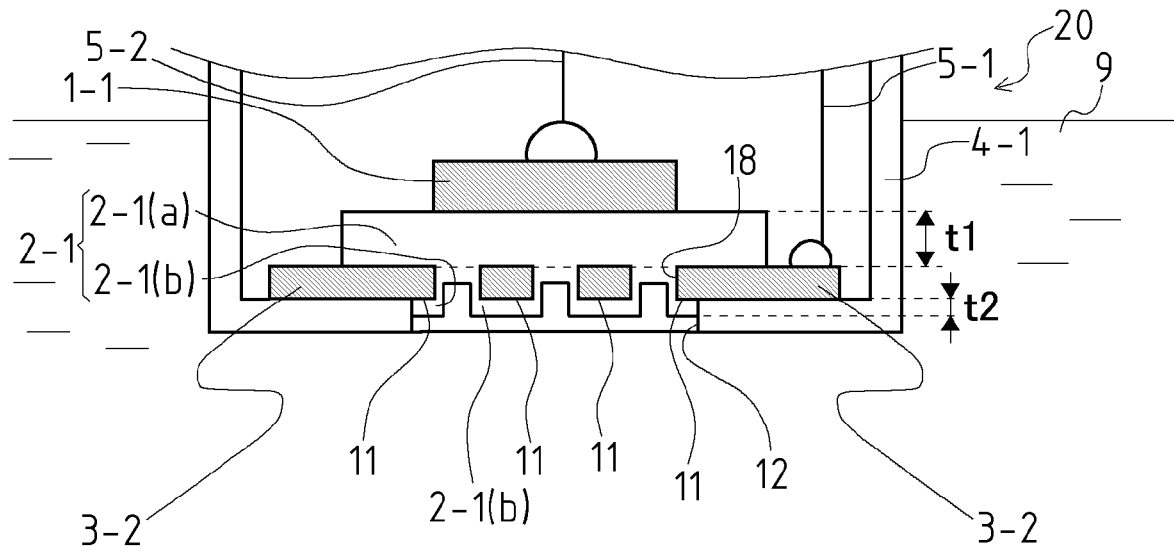
[図5]



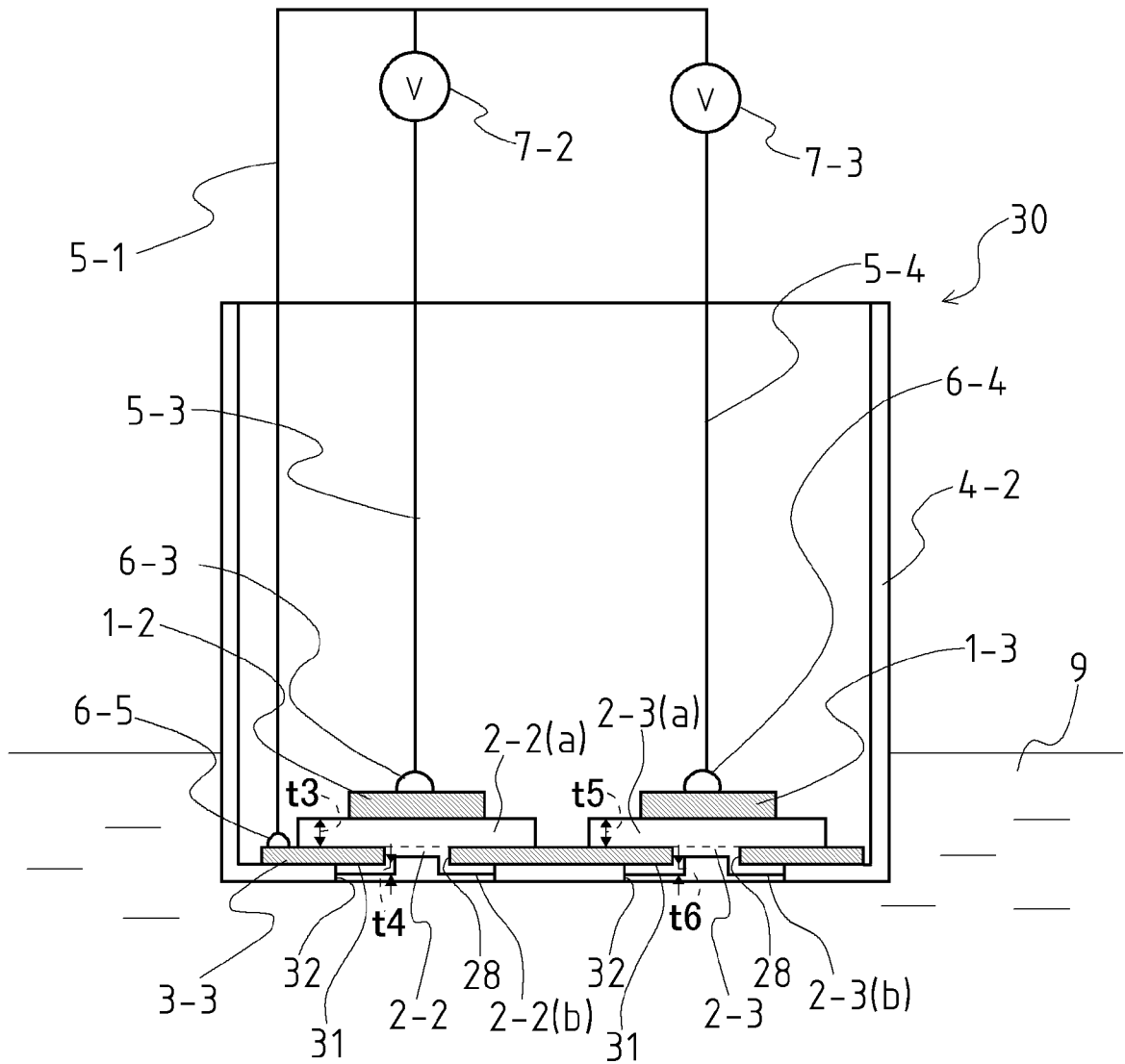
[図6]



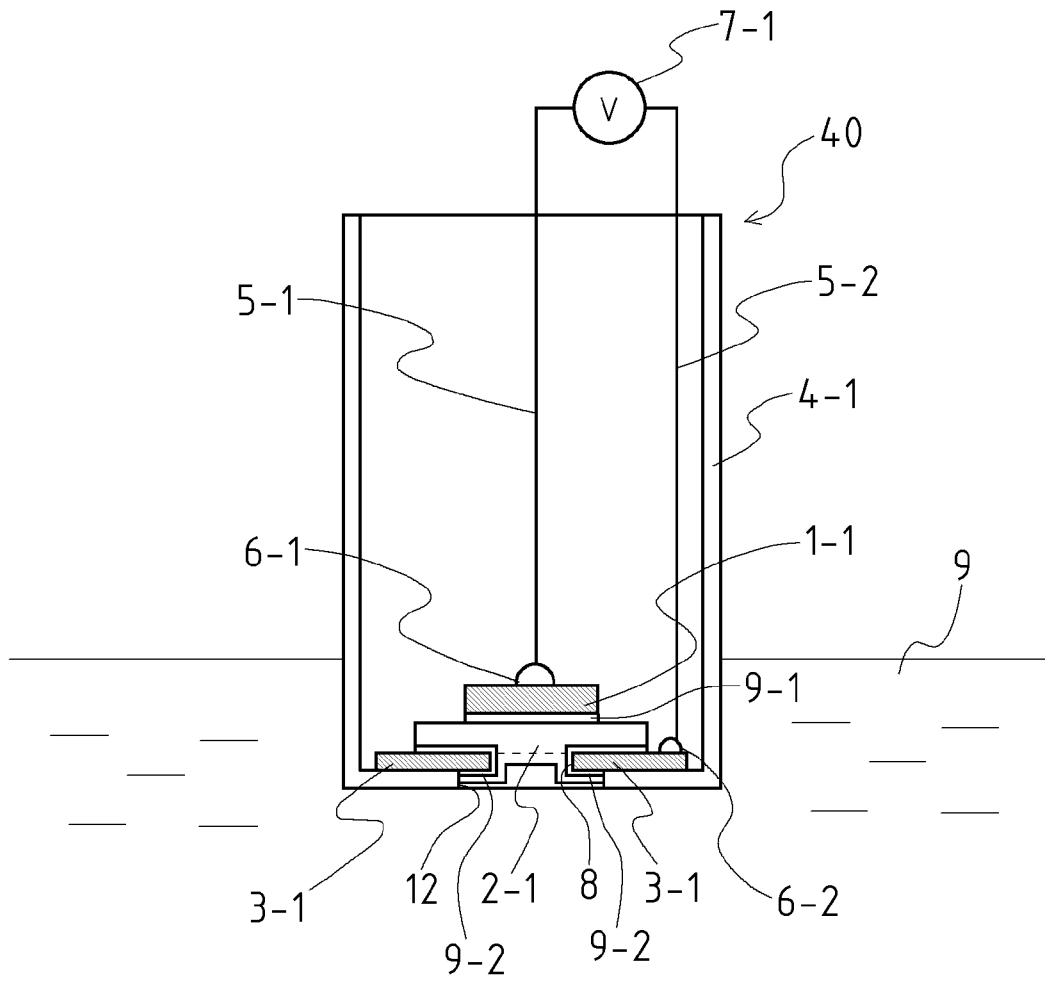
[図7]



[図8]

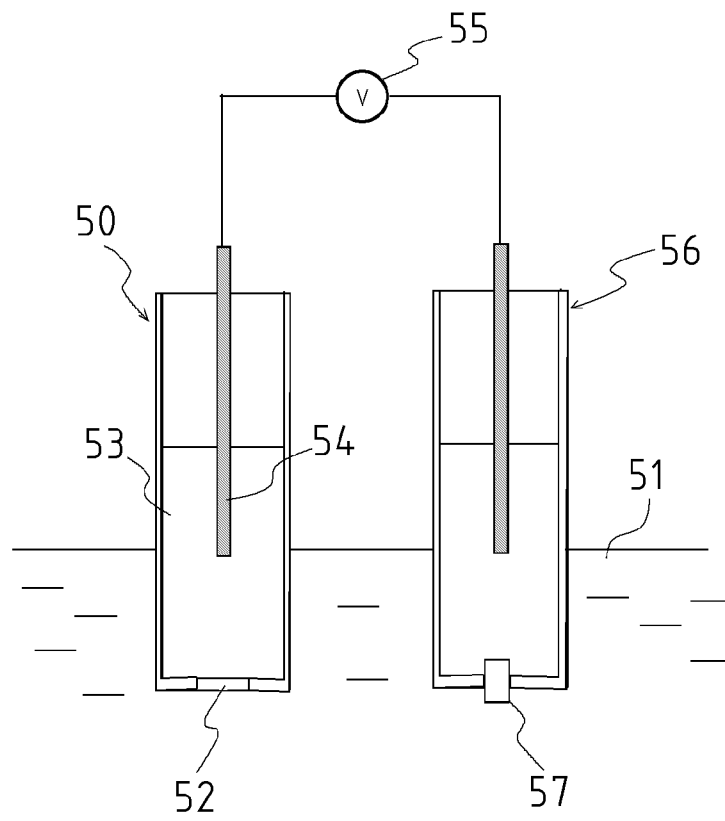


[図9]





[図10]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/051087

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G01N27/333(2006.01)i, G01N27/28(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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

JSTPlus (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 2008-145123 A (Toshiba Corp.), 26 June 2008 (26.06.2008), entire text; all drawings & US 2008/0135409 A1 & EP 1939614 A2 & CN 101196528 A	1-8
A	JP 9-96620 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 08 April 1997 (08.04.1997), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

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  
19 March, 2010 (19.03.10)

Date of mailing of the international search report  
06 April, 2010 (06.04.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/051087

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 31923/1988 (Laid-open No. 156065/1988) (Shimadzu Corp.), 13 October 1988 (13.10.1988), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G01N27/333(2006.01)i, G01N27/28(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 1971-2010年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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(JDreamII)

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	JP 2008-145123 A (株式会社東芝) 2008.06.26, 全文、全図 & US 2008/0135409 A1 & EP 1939614 A2 & CN 101196528 A	1-8
A	JP 9-96620 A (日本特殊陶業株式会社) 1997.04.08, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	日本国実用新案登録出願 63-31923 号(日本国実用新案登録出願公開 63-156065 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (株式会社島津製作所) 1988.10.13, 全文、全図 (フ	1-8

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	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 19.03.2010	国際調査報告の発送日 06.04.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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 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
	アミリーなし)	