

(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
2014年7月17日(17.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/109314 A1

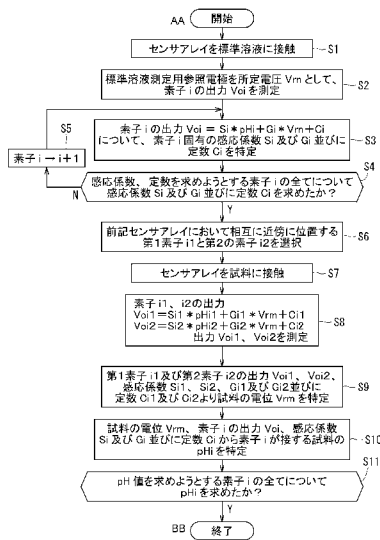
- (51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01) G01N 27/414 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050073
- (22) 国際出願日: 2014年1月7日(07.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-004014 2013年1月11日(11.01.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人豊橋技術科学大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 太齋 文博(DASAI, Fumihiro); 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内 Aichi (JP). 澤田 和明

- (SAWADA, Kazuaki); 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内 Aichi (JP). 二川 雅登(FUTAGAWA, Masato); 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 小西 富雅(KONISHI, Tomimasa); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内二丁目17番12号 丸の内エスレートビル Aichi (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, LR, LS, LT, 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR IDENTIFYING pH, DEVICE FOR SAME, AND METHOD FOR IDENTIFYING ION CONCENTRATION

(54) 発明の名称: pHを特定する方法及びその装置並びにイオン濃度を特定する方法



S1 Contact of sensory array with standard solution
 S2 With reference electrode for measuring standard solution at predetermined voltage V_{rm} , measure output V_{oi} of element i
 S3 For output V_{oi} of element $i = S_i \cdot pH_i + G_i \cdot V_{rm} + C_i$, identify sensitivity coefficients S_i , G_i , and constant C_i unique to element i
 S4 Sensitivity coefficients S_i , G_i and constant C_i derived for all elements i for which sensitivity coefficients and constant are to be derived?
 S5 Element $i \rightarrow i + 1$
 S6 Select first element $i1$ and second element $i2$ located near one another in sensor array
 S7 Contact of sensory array with sample
 S8 Measure outputs V_{oi1} , V_{oi2} of element $i1$, $i2$ outputs $V_{oi1} = S_{i1} \cdot pH_{i1} + G_{i1} \cdot V_{rm} + C_{i1}$, $V_{oi2} = S_{i2} \cdot pH_{i2} + G_{i2} \cdot V_{rm} + C_{i2}$
 S9 Identify potential V_{rm} of sample from outputs V_{oi1} , V_{oi2} , sensitivity coefficients S_{i1} , S_{i2} , G_{i1} , and G_{i2} , and constants C_{i1} and C_{i2} of element $i1$ and element $i2$
 S10 Identify pH of sample contacted by element from potential V_{rm} of sample, and output V_{oi} , sensitivity coefficients S_i and G_i , and constant C_i of element i
 S11 pH derived for all elements i for which pH values are to be derived?
 AA Start
 BB End

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to measure pH of a sample with high accuracy in a pH sensor array, without the use of a glass reference electrode. Each time that a sample is measured, the potential V_{rm} of the sample is identified, and the identified potential V_{rm} is used to calculate the pH. The outputs V_{oi1} and V_{oi2} of a first element and a second element located near one another in a sensor array are represented as follows. $V_{oi1} = S_{i1} \times pH_{i1} + G_{i1} \times V_{rm} + C_{i1}$, $V_{oi2} = S_{i2} \times pH_{i2} + G_{i2} \times V_{rm} + C_{i2}$. V_{oi} is the output of the element, S_i and G_i are sensitivity coefficients, and C_i is a constant, these values having been derived in advance. Here, where the potential V_{rm} is constant, and the elements located near one another are presumed to be at equal pH ($pH_{i1} = pH_{i2}$), the potential V_{rm} is identified by solving a linear equation with two unknowns.

(57) 要約: pHセンサアレイにおいて、ガラス参照電極を用いることなく、試料のpHを高い精度で測定する。試料を測定する都度、試料の電位 V_{rm} を特定し、特定された電位 V_{rm} を用いてpHを演算する。センサアレイにおいて相互に近傍に位置する第1素子と第2素子の出力 V_{oi1} と V_{oi2} は次のように表される。 $V_{oi1} = S_{i1} \times pH_{i1} + G_{i1} \times V_{rm} + C_{i1}$ $V_{oi2} = S_{i2} \times pH_{i2} + G_{i2} \times V_{rm} + C_{i2}$ ただし、 V_{oi} は素子の出力、 S_i 及び G_i は感応係数並びに C_i は定数であって、これらの値は予め求められている。ここに、試料の電位 V_{rm} は一定であり、近傍に位置する素子のpHは等しいものとみなせば ($pH_{i1} = pH_{i2}$)、電位 V_{rm} は、2元一次方程式を解くことにより、特定される。

WO 2014/109314 A1



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, 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),
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：

pHを特定する方法及びその装置並びにイオン濃度を特定する方法

技術分野

[0001] 本発明は、pHを特定する方法及びその装置並びにイオン濃度を特定する方法に関する。

背景技術

[0002] 試料におけるpHの分布を測定し二次元のイメージとして出力するため、複数のpHセンサを二次元的に配列してなるpHセンサアレイが提案されている（特許文献1）。

かかるpHセンサアレイでは、一般的なpHセンサと同様に、参照電極を試料に接触させてその電位を安定させている。

医療・生化学分野などにおいて正確なpH値の測定が要求される場合は、参照電極にガラス電極が採用される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-236502号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ガラス参照電極は試料の電位を安定させ、pHの測定精度を向上する点で極めて有用である。しかし、ガラス参照電極は、筐体にガラスを使用するため、破損しやすく、破損が生じると内部の塩化カリウムが漏出する。又、破損に至らなくても液絡部から塩化カリウムが漏出する。この塩化カリウムは細胞に悪影響を与えるので、医療・生化学分野の試料に対して用いるときにはその取扱いに十分な注意を要する。また、ガラス製の筐体を有するガラス参照電極は小型化が困難であり、この点からpHセンサアレイの用途を制限するおそれがある。

[0005] 他方、Pt又はAg/AgCl等の単体を参照電極に使用すれば、破損のおそれもないしまた参照電極自体を小型化することも容易である。しかしながら、かかる参照電極では試料の電位に揺ぎが生じ、測定精度の信頼性が低下する。

また、測定精度を向上させるために、試料の電位には応答するがpHには応答しない感応膜で構成されたREFETを用いて試料の電位の変動を計測しpH値を補正する方法が提案されている。しかしながら、REFETに用いる材料の制約から、REFETをpHセンサアレイの製造ラインでそのまま製造することはできない。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らはかかる課題を解決すべく鋭意検討を重ねてきた。

本発明者らは、pHセンサアレイを構成するpHセンサ（素子）はその特性に必ず「バラツキ」が生じていること、相互に近傍に位置する素子に接触する試料pHの値はほぼ等しいこと、及び試料は医療・生化学分野などで扱う試料は導電性であるのでその電位は一定であること、を前提とすれば、複数の素子の出力から試料の電位を正確に特定できると考えた。

[0007] pHセンサアレイを構成する素子*i*を試料に接触させた際、素子*i*の出力 V_{oi} は、下記式（1）のように表わされる。

$$V_{oi} = S_i \times \text{pH}_i + G_i \times V_{rm} + C_i \quad \text{式（1）}$$

ここに、素子*i*に接する試料のpHを pH_i 、電位を V_{rm} とし、 S_i と G_i は、素子*i*の出力 V_{oi} に対する pH_i と V_{rm} の感応係数で、 C_i は定数である。

式（1）において、右辺第2項は試料の電位が揺らぐことに起因しており、ガラス参照電極を試料に接触させるときは試料の電位が安定するので、この第2項は定数として扱われる。換言すれば、参照電極として、ガラス参照電極を用いないときには、電位の揺らぎを考慮して右辺第2項を規定する必要がある。しかしながら、この電位を演算で特定できれば、ガラス参照電極を用いたときと同様に第2項を定数として扱うことができる。

[0008] 上記式(1)において、素子*i*を標準液に接触させて素子*i*の出力 V_{oi} を測定し、その測定結果から感応係数 S_i と G_i と定数 C_i を特定する。

次に、pHセンサアレイにおいて、相互に近傍に位置する2個の素子*i*₁と素子*i*₂を選択する。

センサアレイを試料に接触させて第1素子*i*₁の出力 V_{oi1} と第2素子*i*₂の出力 V_{oi2} を測定する。この2個の素子の出力は、

$$V_{oi1} = S_{i1} \times \text{pH}_{i1} + G_{i1} \times V_{rm} + C_{i1} \quad \text{式(2)}$$

$$V_{oi2} = S_{i2} \times \text{pH}_{i2} + G_{i2} \times V_{rm} + C_{i2} \quad \text{式(3)}$$

と表される。

該第1素子*i*₁及び第2素子*i*₂が接触する試料の各 pH_{i1} 及び pH_{i2} は等しいものとする、試料の電位 V_{rm} は、

$$V_{rm} = \{ ((V_{oi1} - C_{i1}) / S_{i1}) - ((V_{oi2} - C_{i2}) / S_{i2}) \} / (G_{i1} / S_{i1} - G_{i2} / S_{i2}) \quad \text{式(4)}$$

と表される。

そこで、第1素子*i*₁及び第2素子*i*₂の出力 V_{oi1} 、 V_{oi2} 、感応係数 S_{i1} 、 S_{i2} 、 G_{i1} 及び G_{i2} 並びに定数 C_{i1} 及び C_{i2} を式(4)に代入することにより試料の電位 V_{rm} を特定する。

このように特定された電位 V_{rm} 、素子*i*の出力 V_{oi} 、並びに感応係数 S_i 、 G_i 及び定数 C_i より、素子*i*が接する試料の pH_i は、

$$\text{pH}_i = (V_{oi} - G_i \times V_{rm} - C_i) / S_i \quad \text{式(5)}$$

と表される。

そして、このようにして得られた各素子*i*が接触する試料の pH_i を、各素子*i*の位置に対応して表示させることで、センサアレイが接する試料のpH分布を表示できる。

[0009] 以上の原理に基づき、本発明の第1の局面は次のように規定される。

pHセンサアレイを構成する素子*i*の出力 V_{oi} より該素子*i*が接触する試料のpHを特定する方法であって、

前記素子*i*の出力 V_{oi} を次のように規定し、

$$V_{oi} = S_i \times pH_i + G_i \times V_{rm} + C_i \quad \text{式 (1)}$$

(ここに、前記素子 i に接する前記試料の pH を pH_i 、電位を V_{rm} とし、 S_i と G_i は感応係数で C_i は定数とする)

前記センサアレイを標準液に接触させて前記素子 i の出力 V_{oi} から前記素子 i 固有の感応係数 S_i 、 G_i 及び定数 C_i を特定する検定ステップと、

前記センサアレイにおいて相互に近傍に位置する第1素子 i_1 と第2素子 i_2 を選択し、前記センサアレイを前記試料に接触させて前記第1素子 i_1 の出力 V_{oi_1} と前記第2素子 i_2 の出力 V_{oi_2} を測定する第1の測定ステップと、

該第1素子 i_1 及び第2素子 i_2 が接触する前記試料の各 pH_{i_1} 及び pH_{i_2} は等しいものとして、前記第1の測定ステップで測定された前記第1素子 i_1 及び第2素子 i_2 の出力 V_{oi_1} 、 V_{oi_2} 、並びに前記検定ステップで特定された前記第1素子 i_1 及び第2素子 i_2 に関する感応係数 S_{i_1} 、 S_{i_2} 、 G_{i_1} 、 G_{i_2} 及び定数 C_{i_1} 、 C_{i_2} から前記試料の電位 V_{rm} を特定する電位特定ステップと、

前記センサアレイを前記試料に接触させて前記素子 i の出力 V_{oi} を測定する主測定ステップと、

前記電位特定ステップで特定された電位 V_{rm} 、前記主測定ステップで測定された前記素子 i の出力 V_{oi} 並びに前記検定ステップで特定された感応係数 S_i 、 G_i 及び定数 C_i から前記素子 i に接する試料の pH_i を求める pH 特定ステップと、

を含む試料の pH を特定する方法。

[0010] このように規定される本発明の第1の局面の試料の pH を特定する方法によれば、試料を測定する都度、試料の電位 V_{rm} を特定し、特定された電位 V_{rm} を用いて pH を演算する。従って、試料の電位に揺らぎが生じても、 pH を正確に特定可能となる。これにより、試料に接触させる参照電極としてガラス参照電極以外のもの (Pt 参照電極や $Ag/AgCl$ 参照電極等の非ガラス参照電極) を採用可能となる。

[0011] 上記において、試料は導電性であればよく、溶液タイプその他、ゾル、ゲルその他の固体をpH特定対象とすることができる。

標準液はpHが常に一定である汎用的な標準溶液を用いることができる。

pHセンサアレイを構成する素子*i*（pHセンサ）の構造は特に限定されるものではないが、高密度及び高い感度を達成する見地から、特許文献に1に示す電荷蓄積型のpHセンサを用いることが好ましい。

[0012] 上記において、下記式（1）

$$V_{oi} = S_i \times pH_i + G_i \times V_{rm} + C_i$$

の感応係数*S_i*、*G_i*及び定数*C_i*を定めるには、*V_{oi}*、*pH_i*及び*V_{rm}*を変数とする三元一次方程式を解けばよいことは明らかである。

そのため、例えば、第1のpHを示す第1の標準液に素子*i*を接触させて、第1の標準液の電位を変えて素子*i*の出力*V_{oi}*を測定し、各電位と各電位について得られた素子*i*の出力*V_{oi}*とから感応係数*G_i*を求める。次に、

第2のpH（第1のpHと異なる）を示す第2の標準液を用意し、同じ電位とされた第1及び第2の標準液に素子*i*を接触させて、該各標準液について素子*i*の出力*V_{oi}*を測定する。そして、上記で特定された感応係数*G_i*、該各標準液のpH及び素子*i*の出力*V_{oi}*から感応係数*S_i*を求める。

次に、既知のpHの標準液（例えば第1の標準液）を所定の電位にして得られた出力*V_{oi}*、並びに上記で求められた感応係数*S_i*及び*G_i*より、定数*C_i*が求められる。

[0013] このようにして、素子*i*の感応係数*S_i*及び*G_i*並びに定数*C_i*を特定した後、これら感応係数*S_i*及び*G_i*並びに定数*C_i*が所定値以上異なり、かつ相互に近傍に位置する複数の素子（第1素子*i₁*、第2素子*i₂*）を選択する。電位特定ステップにおいて電位*V_{rm}*を特定する際、選択された複数の素子の感応係数*S_i*及び*G_i*並びに定数*C_i*が微差であると、選択された素子の出力も微差となり、電位*V_{rm}*を求める演算に誤差が入りやすくなるためである。

第1素子 i_1 及び第2素子 i_2 は次のようにして選択できる。

センサアレイにおいて近傍に位置する一対の素子 i の組合せとその組合せにおける感応係数 S_i 及び G_i 並びに定数 C_i の差の一覧表を作成する。そして、感応係数 S_i 及び G_i 並びに定数 C_i の各差に所定の重み付けをして、当該差の和が最も大きくなる素子の組合せを採用する。

なお、異常な素子を排除するため、感応係数 S_i 及び G_i 並びに定数 C_i の差がそれぞれ所定値を超えて大きくなる素子の組合せは排除する。

[0014] 第1素子 i_1 と第2素子 i_2 の出力 V_{oi1} と V_{oi2} は次のように表わされる。

$$V_{oi1} = S_{i1} \times pH_{i1} + G_{i1} \times V_{rm} + C_{i1} \quad \text{式(2)}$$

$$V_{oi2} = S_{i2} \times pH_{i2} + G_{i2} \times V_{rm} + C_{i2} \quad \text{式(3)}$$

ここに、試料の電位が揺れていたとしても、ある時刻において試料は全域で同電位であるので、右辺第2項の V_{rm} は同じ値である。

また、相互に近傍に位置する第1素子と第2素子が接触する試料の pH は、事実上は異なる場合もあるが、 pH センサの感度からみると、実質的に等しいと仮定する。従って、式(1)において、 $pH_{i1} = pH_{i2}$ となる。

これにより、第1素子 i_1 と第2素子 i_2 の出力 V_{oi1} と V_{oi2} を得た時刻の試料の電位 V_{rm} は

$$V_{rm} = \{ ((V_{oi1} - C_{i1}) / S_{i1}) - ((V_{oi2} - C_{i2}) / S_{i2}) \} / (G_{i1} / S_{i1} - G_{i2} / S_{i2}) \quad \text{式(4)}$$

と表される。

[0015] 第1素子 i_1 と第2素子 i_2 の出力 V_{oi1} と V_{oi2} を得た時刻において全ての素子 i につきその出力 V_{oi} を測定し、保存しておく。

上記で説明したように、測定時の試料の電位 V_{rm} が特定されたので、その結果、各素子 i が接触する試料の pH_i は下記式(5)より求められる。

$$pH_i = (V_{oi} - G_i \times V_{rm} - C_i) / S_i \quad \text{式(5)}$$

該式(5)において、 V_{oi} は測定結果、感応係数 G_i 及び S_i 並びに定数 C_i は既知、 V_{rm} は上記で特定された値である。

[0016] 試料の電位 V_{rm} の揺れを考慮すれば、全ての素子 i の出力を同時刻に測定して上記の処理を実行することが好ましい。

ただし、ガラス参照電極以外の参照電極であっても、短時間であれば試料の電位は殆ど変化しないとみなせるので、試料の電位 V_{rm} を特定するステップを予め実行し、その後全ての素子 i の出力を測定して、その pH を演算してもよい。

[0017] 上記の説明は、水素イオン濃度指数 pH を特定するものであるが、素子 i の出力が他のイオン濃度に対応するものであれば、同じ原理でそのイオン濃度を特定できることは、当業者であれば容易に理解できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]第1の実施形態に係る試料の pH を特定する方法を示すフローチャート図である。

[図2]第1の実施形態に係るセンサアレイを示す概念図である。

[図3]本発明の第1の実施形態に係る pH 特定装置の構成を示すブロック図である。

[図4]非ガラス電極を接触させた試料における電位の時間変化を示すグラフである。

[図5]本発明の pH 特定方法を実行したときの、素子の出力から得られた pH の時間変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] (第1の実施形態)

本発明の第1の実施形態について説明する。図1は、本発明の第1の実施形態に係る pH を特定する方法を示すフローチャート図である。図2は、本発明の第1の実施形態に係るセンサアレイを示す概念図である。

図2に示すように、本発明の第1の実施形態に係るセンサアレイ11は、複数の検出画素12により構成され、各検出画素12は、素子 i を備える。センサアレイ11には、図3に示すように、検出された値を記憶するための記憶装置15、及び、センサアレイ11と記憶装置15を制御して試料の p

Hを特定する制御装置17が接続される。

[0020] 図1のフローチャートを参照して、本発明の第1の実施形態に係るpHを特定する方法について以下に記載する。

最初に感応係数 S_i 及び G_i 並びに定数 C_i を特定する（ステップ1～5；検定ステップ）。

pHが既知の標準溶液センサアレイを接触させる（ステップ1）。この際に、センサアレイとともに、標準溶液測定用参照電極を標準溶液に接触させ、その電位を安定させる。各素子 i の特性を規定する感応係数 S_i 及び G_i 並びに定数 C_i を正確に定めるため、標準溶液測定用参照電極はガラス電極とすることが好ましい。

次に、標準溶液測定用参照電極を所定の電位 V_{rn} に設定し、素子 i の出力 V_{oi} を測定する（ステップ2）。

そして、素子 i の出力 $V_{oi} = S_i \times pH_i + G_i \times V_{rn} + C_i$ について、素子 i 固有の感応係数 S_i 及び G_i 並びに定数 C_i を特定する（ステップ3）。

ステップ3の操作を全ての素子 i について実行する（ステップ4、5）。

[0021] 次に、第1の測定ステップについて説明する。

まず、上記検定ステップ（ステップ1～5）で特定された感応係数 S_i 及び G_i 並びに定数 C_i に基づいてセンサアレイにおいて相互に近傍に位置する2個の素子（第1素子 i_1 と第2素子 i_2 ）を選択する（ステップ6）。

第1素子及び第2素子のそれぞれの感応係数 S_i 及び G_i 並びに定数 C_i は相互に大きな差を有することが好ましい。

選択された第1素子 i_1 及び第2素子 i_2 を試料に接触させ、各出力 V_{oi_1} 及び V_{oi_2} を測定する（ステップ7、8）。

[0022] ここで、第1素子 i_1 及び第2素子 i_2 についてステップ8で得られた出力 V_{oi_1} 及び V_{oi_2} と、ステップ4で得られた第1素子 i_1 及び第2素子 i_2 の各感応係数 S_{i_1} 、 S_{i_2} 、 G_{i_1} 及び G_{i_2} 並びに定数 C_{i_1} 及び C_{i_2} を式(1)に代入すると次の式(2)、(3)が得られる。

$$V_{oi1} = S_{i1} \times pH_{i1} + G_{i1} \times V_{rm} + C_{i1} \quad \text{式 (2)}$$

$$V_{oi2} = S_{i2} \times pH_{i2} + G_{i2} \times V_{rm} + C_{i2} \quad \text{式 (3)}$$

相互に近傍に位置する素子に接触する試料の pH は等しいものと仮定できるので、 $pH_{i1} = pH_{i2}$ とすると、式 (2)、(3) は 2 元一次方程式となり、試料の電位 V_{rm} が求められる (ステップ 9 ; 電位特定ステップ)。

[0023] このようにして、下記素子 i の出力方程式、

$$V_{oi} = S_i \times pH_i + G_i \times V_{rm} + C_i \quad \text{式 (1)}$$

において、 pH_i 以外の値が全て特定されるので、 pH_i は次式より求められる。

$$pH_i = (V_{oi} - G_i \times V_{rm} - C_i) / S_i \quad (S_{10}; pH \text{ 特定ステップ})。$$

センサアレイを前記試料に接触させ、センサアレイを構成する全ての素子 i の出力 V_{oi} を測定し (主測定ステップ)、得られた出力に基づきステップ 10 ステップ 10 を実行して、各素子 i に接触する試料 pH を特定する (ステップ 11)。

[0024] 図 3 において、記憶装置 15 には、素子 i の出力を保存する出力保存部 151 (この中に、第 1 素子と第 2 素子の出力を保存する第 2 の保存部が含まれる)、検定ステップで検定された素子 i の感応係数 S_i 及び G_i 並びに定数 C_i を保存する第 1 の保存部 153、特定された試料の電位を保存する電位保存部 155 が備えられる。

また、制御装置 17 には、第 2 の保存部に保存された第 1 素子 i_1 及び第 2 素子 i_2 の出力 V_{oi1} 、 V_{oi2} 、並びに第 1 の保存部 153 に保存された感応係数 S_{i1} 、 S_{i2} 、 G_{i1} 、 G_{i2} 及び定数 C_{i1} 、 C_{i2} から試料の電位 V_{rm} を特定する電位特定部 171 と、電位特定部 171 で特定された電位 V_{rm} 並びに第 1 の保存部に保存された感応係数 S_i 、 G_i 及び定数 C_i から素子 i に接する試料の pH_i を特定する pH 特定部 173 が備えられる。

[0025] 図4は、参照電極としてAg/AgCl単体電極を用い、pH6.86バッ

ファ液を試料溶液とした場合の、ガラス参照電極（Ag/AgCl:飽和KCl）を用いた場合を基準とした溶液電位の時間変化を示す。

図5は、センサアレイを上記試料溶液に接触させた際、任意に選択した3つの素子において、その出力に基づき既述の特定方法を適用して演算したpHの値の時間変化を示す。なお、第1の測定ステップにおいて選択される2つの素子もこの3つの素子の中から選んでいる。

試料溶液の電位がシフトし、揺らいでいるにも関わらず、図5の結果から、演算されたpHはどの素子においてもpH6.86前後を示す。これにより、この発明のpH特定方法が実用的であることが分かる。

[0026] この発明は、上記発明の実施の形態及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求に範囲の記載の趣旨を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

符号の説明

- [0027] 1 pH特定装置
- 1 1 センサアレイ
 - 1 2 画素
 - 1 5 記憶装置
 - 1 7 制御装置

請求の範囲

[請求項1]

pHセンサアレイを構成する素子*i*の出力 V_{oi} より該素子*i*が接触する試料のpHを特定する方法であって、

前記素子*i*の出力 V_{oi} を次のように規定し、

$$V_{oi} = S_i \times pH_i + G_i \times V_{rm} + C_i \quad \text{式(1)}$$

(ここに、前記素子*i*に接する前記試料のpHを pH_i 、電位を V_{rm} とし、 S_i と G_i は感応係数で C_i は定数とする)

前記センサアレイを標準液に接触させて前記素子*i*の出力 V_{oi} から前記素子*i*固有の感応係数 S_i 、 G_i 及び定数 C_i を特定する検定ステップと、

前記センサアレイにおいて相互に近傍に位置する第1素子*i*₁と第2素子*i*₂を選択し、前記センサアレイを前記試料に接触させて前記第1素子*i*₁の出力 V_{oi1} と前記第2素子*i*₂の出力 V_{oi2} を測定する第1の測定ステップと、

該第1素子*i*₁及び第2素子*i*₂が接触する前記試料の各 pH_{i1} 及び pH_{i2} は等しいものとして、前記第1の測定ステップで測定された前記第1素子*i*₁及び第2素子*i*₂の出力 V_{oi1} 、 V_{oi2} 、並びに前記検定ステップで特定された前記第1素子*i*₁及び第2素子*i*₂に関する感応係数 S_{i1} 、 S_{i2} 、 G_{i1} 、 G_{i2} 及び定数 C_{i1} 、 C_{i2} から前記試料の電位 V_{rm} を特定する電位特定ステップと、

前記センサアレイを前記試料に接触させて前記素子*i*の出力 V_{oi} を測定する主測定ステップと、

前記電位特定ステップで特定された電位 V_{rm} 、前記主測定ステップで測定された前記素子*i*の出力 V_{oi} 並びに前記検定ステップで特定された感応係数 S_i 、 G_i 及び定数 C_i から前記素子*i*に接する試料の pH_i を求めるpH特定ステップと、

を含む試料のpHを特定する方法。

[請求項2] 前記検定ステップは、第1のpHを示す第1の標準液に前記素子*i*を接触させて、前記第1の標準液の電位を変えて前記素子*i*の出力 V_{oi} を測定し、該電位と前記素子*i*の出力 V_{oi} とから感応係数 G_i を求める第1のステップと、

前記第1のpHと異なる第2のpHを示す第2の標準液を用意し、同じ電位とされた前記第1及び第2の標準液に前記素子*i*を接触させて、該各標準液について前記素子*i*の出力 V_{oi} を測定し、該各標準液のpH及び前記素子*i*の出力 V_{oi} から感応係数 S_i を求める第2のステップと、を含む請求項1記載の方法。

[請求項3] 前記第1の測定ステップにおいて前記第1素子*i*₁と前記第2素子*i*₂は、それらの感応係数 S_i 及び G_i 、並びに定数 C_i がともに所定の値以上に異なる、請求項1又は2記載の方法。

[請求項4] 前記電位特定ステップにおいて、前記試料の電位 V_{rm} を下記の式を用いて求める請求項1～3のいずれかに記載の方法、

$$V_{rm} = \{ ((V_{oi1} - C_{i1}) / S_{i1}) - ((V_{oi2} - C_{i2}) / S_{i2}) \} / (G_{i1} / S_{i1} - G_{i2} / S_{i2}) 。$$

[請求項5] 前記pH特定ステップにおいて、各素子*i*のpH_{*i*}を下記の式を用いて求める請求項1～4のいずれかに記載の方法、

$$pH_i = (V_{oi} - G_i \times V_{rm} - C_i) / S_i 。$$

[請求項6] 前記第1の測定ステップ及び前記主測定ステップにおいて、参照電極として、Pt参照電極又はAg/AgCl参照電極を含む非ガラス参照電極を前記試料に接触させる請求項1～5のいずれかに記載の方法。

[請求項7] イオン濃度センサアレイを構成する素子*i*の出力 V_{oi} より該素子*i*が接触する試料のイオン濃度を特定する方法であって、

前記素子*i*の出力 V_{oi} を次のように規定し、

$$V_{oi} = S_i \times Q_i + G_i \times V_{rm} + C_i \quad \text{式(1')} 。$$

(ここに、前記素子*i*に接する前記試料のイオン濃度を Q_i 、電位を

V_{rm} とし、 S_i と G_i は感応係数で C_i は定数とする)

前記センサアレイを標準液に接触させて前記素子 i の出力 V_{oi} から前記素子 i 固有の感応係数 S_i 及び G_i 並びに定数 C_i を特定する検定ステップと、

前記センサアレイにおいて相互に近傍に位置する第1素子 i_1 と第2素子 i_2 を選択し、前記センサアレイを前記試料に接触させて前記第1素子 i_1 の出力 V_{oi_1} と前記第2素子 i_2 の出力 V_{oi_2} を測定する第1の測定ステップと、

該第1素子 i_1 及び第2素子 i_2 が接触する前記試料の各イオン濃度 Q_{i_1} 及び Q_{i_2} は等しいものとして、前記第1の測定ステップで測定された前記第1素子 i_1 及び第2素子 i_2 の出力 V_{oi_1} 、 V_{oi_2} 、並びに前記検定ステップで特定された感応係数 S_{i_1} 、 S_{i_2} 、 G_{i_1} 、 G_{i_2} 及び定数 C_{i_1} 、 C_{i_2} から前記試料の電位 V_{rm} を特定する電位特定ステップと、

前記センサアレイを前記試料に接触させて前記素子 i の出力 V_{oi} を測定する主測定ステップと、

前記電位特定ステップで特定された電位 V_{rm} 、前記主測定ステップで測定された前記素子 i の出力 V_{oi} 並びに前記検定ステップで特定された感応係数 S_i 、 G_i 及び定数 C_i から前記素子 i に接する試料のイオン濃度 Q_i を求めるイオン濃度特定ステップと、

を含む試料のイオン濃度を特定する方法。

[請求項8]

pHセンサアレイを構成する素子 i の出力 V_{oi} より該素子 i が接触する試料のpHを特定するpH特定装置であって、

前記素子 i の出力 V_{oi} を次のように規定し、

$$V_{oi} = S_i \times pH_i + G_i \times V_{rm} + C_i \quad \text{式(1)}$$

(ここに、前記素子 i に接する前記試料のpHを pH_i 、電位を V_{rm} とし、 S_i と G_i は感応係数で C_i は定数とする)

前記センサアレイを標準液に接触させて測定された前記素子 i の出

力 V_{oi} から特定された前記素子 i 固有の感応係数 S_i 、 G_i 及び定数 C_i を保存する第1の保存部と、

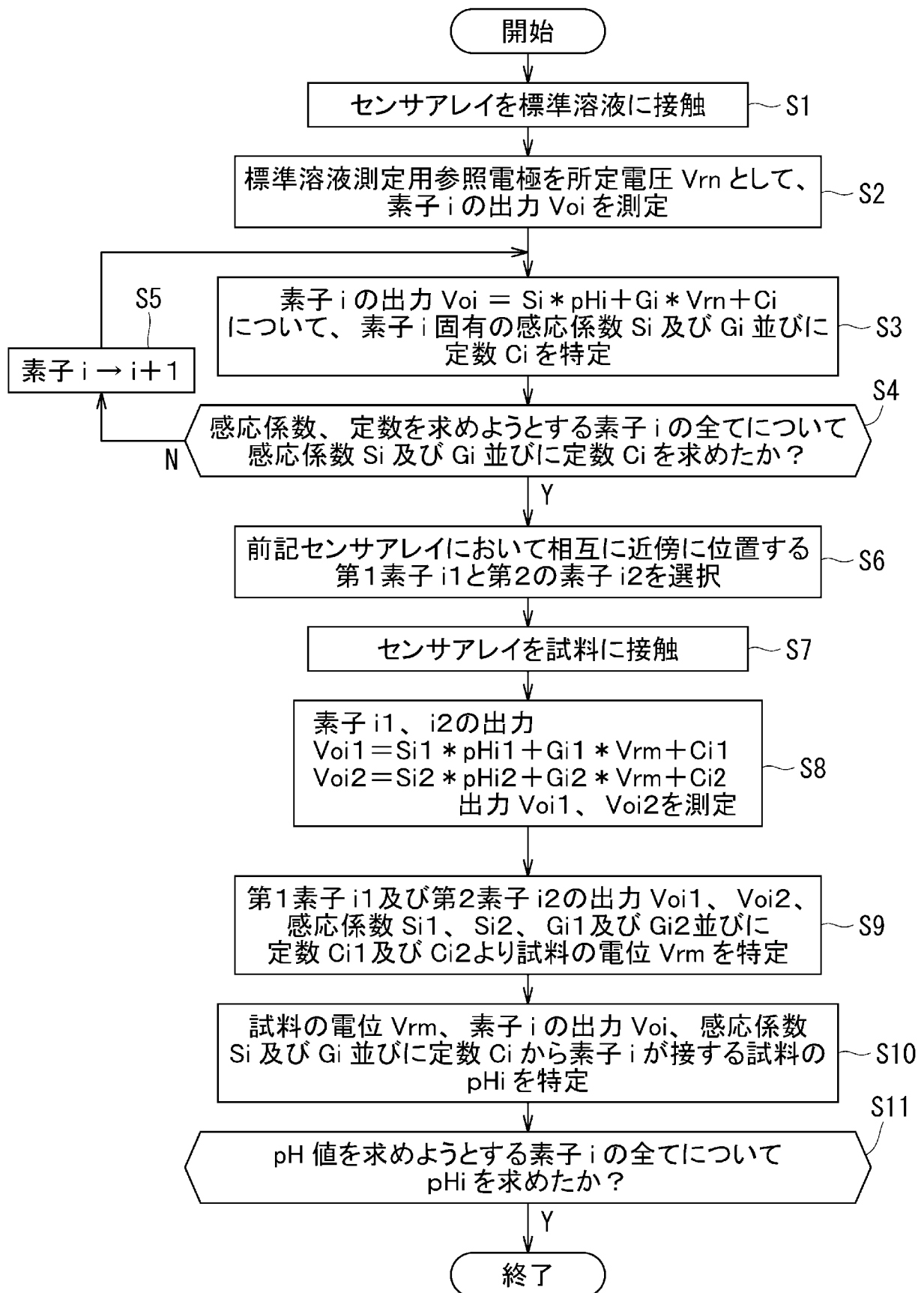
前記センサアレイを前記試料に接触させて測定された相互に近傍に位置する第1素子 i_1 及び第2素子 i_2 の出力 V_{oi_1} 、 V_{oi_2} を保存する第2の保存部と、

該第1素子 i_1 及び第2素子 i_2 が接触する前記試料の各 pH_{i_1} 及び pH_{i_2} は等しいものとして、前記第2の保存部に保存された前記第1素子 i_1 及び第2素子 i_2 の出力 V_{oi_1} 、 V_{oi_2} 、並びに前記第1の保存部に保存された前記第1素子 i_1 及び第2素子 i_2 に関する感応係数 S_{i_1} 、 S_{i_2} 、 G_{i_1} 、 G_{i_2} 及び定数 C_{i_1} 、 C_{i_2} から前記試料の電位 V_{rm} を特定する電位特定部と、

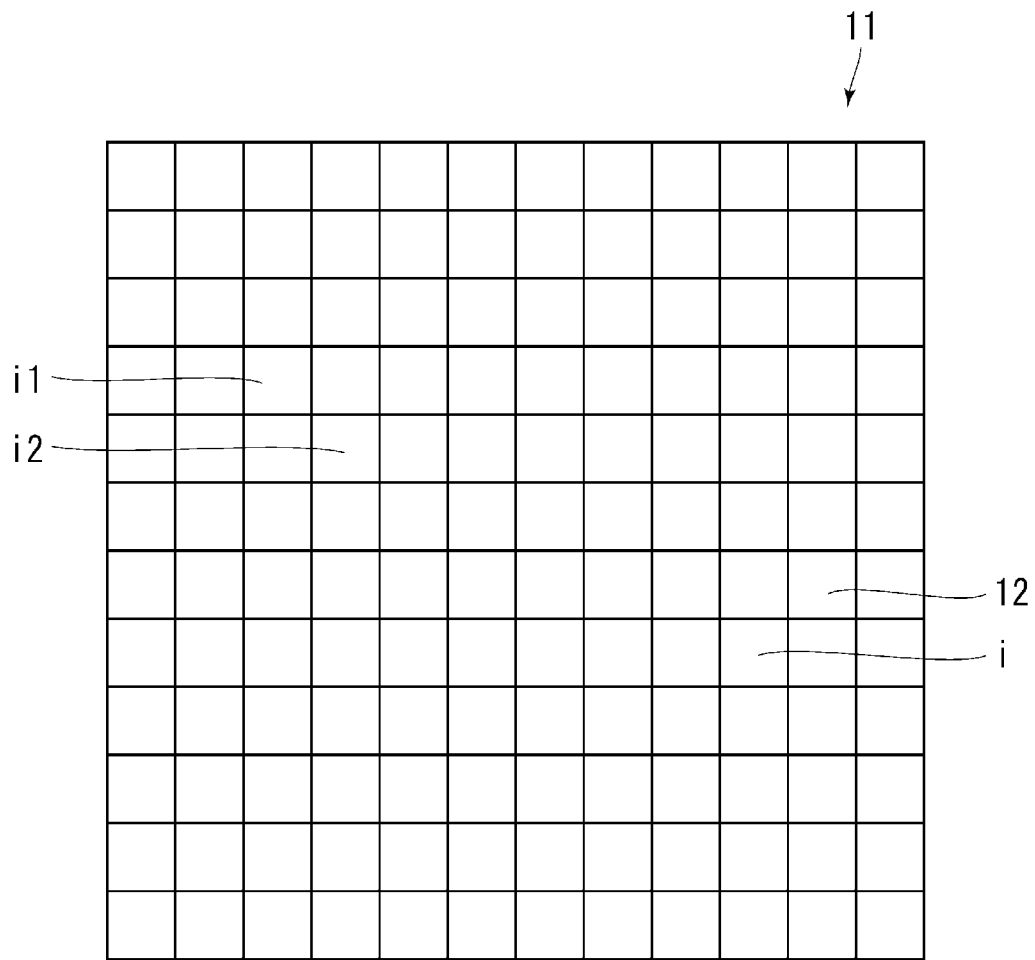
前記電位特定部で特定された電位 V_{rm} 、前記第1の保存部に保存された感応係数 S_i 、 G_i 及び定数 C_i から前記素子 i に接する試料の pH_i を特定する pH 特定部と、

を備える pH 特定装置。

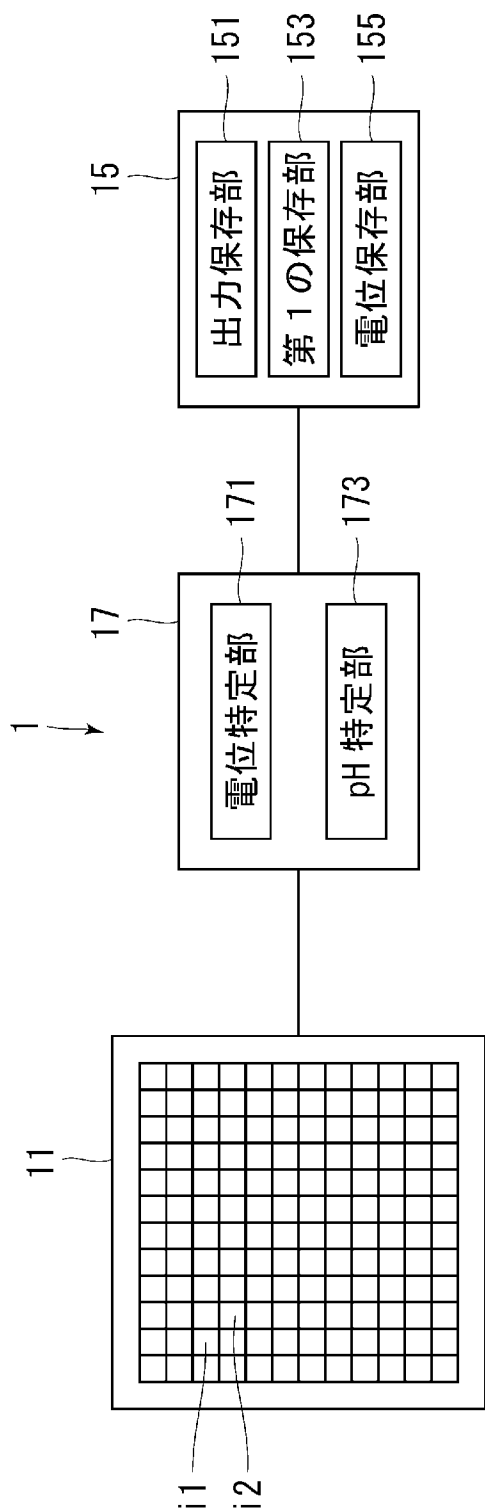
[図1]



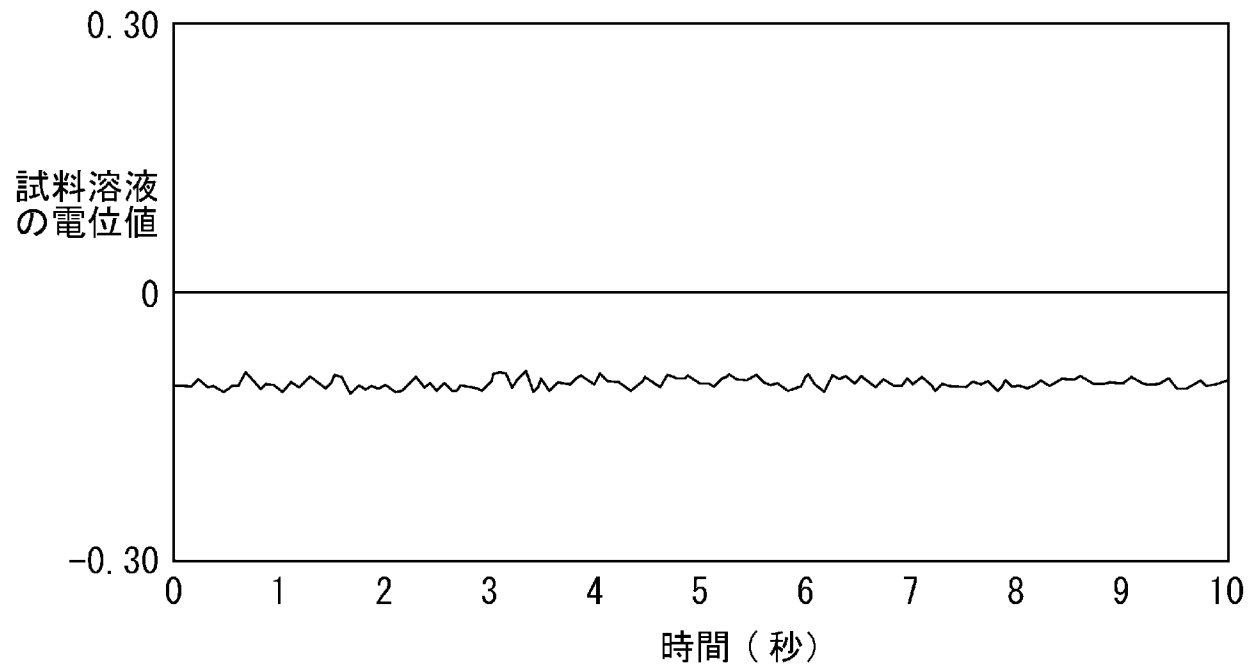
[図2]



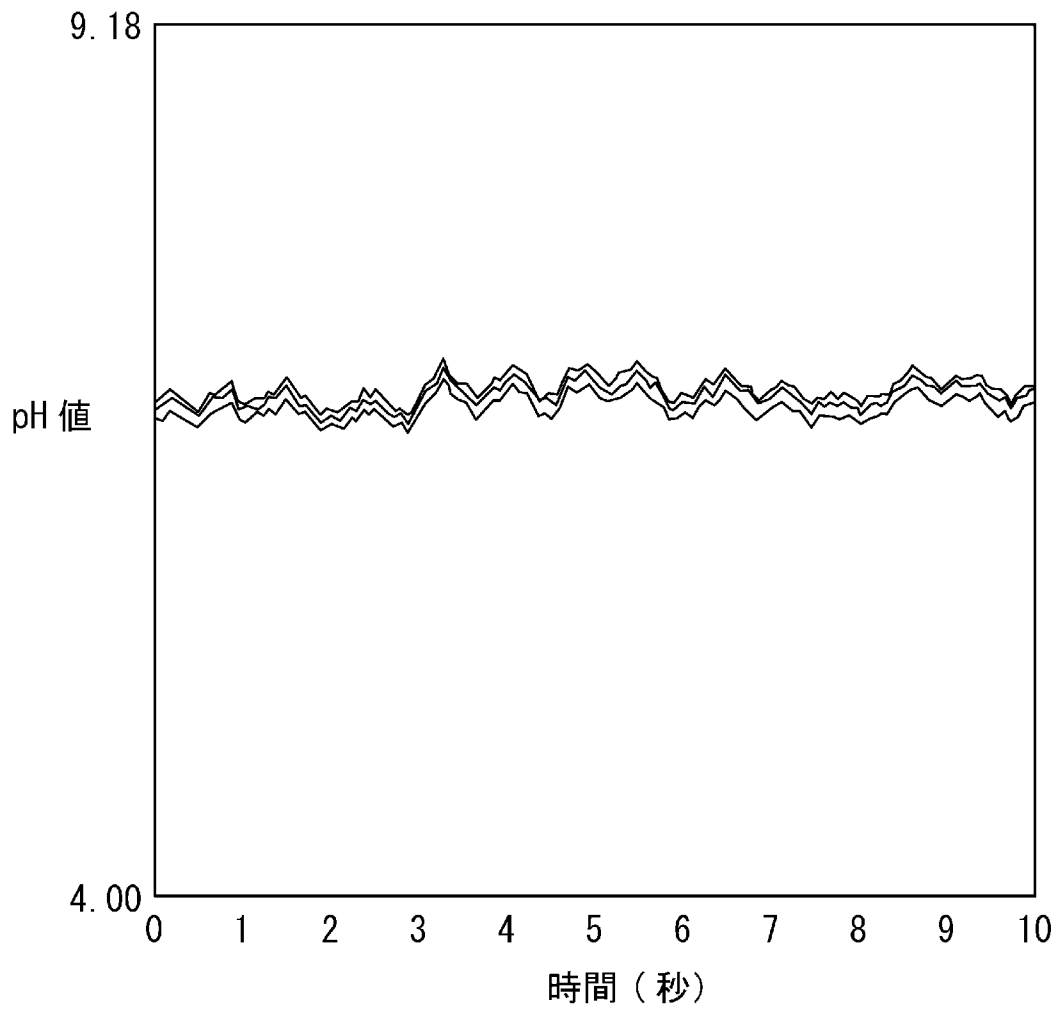
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N27/416(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)
G01N27/416, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-55874 A (Horiba, Ltd.), 25 February 2000 (25.02.2000), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2001-33274 A (Horiba, Ltd.), 09 February 2001 (09.02.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2011-163826 A (The University of Tokyo), 25 August 2011 (25.08.2011), entire text; all drawings & US 2011/0193139 A1	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 27 March, 2014 (27.03.14)	Date of mailing of the international search report 08 April, 2014 (08.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050073

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 2012-207991 A (Rohm Co., Ltd.), 25 October 2012 (25.10.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	Toshiaki Hattori et al., Real-Time Two- Dimensional Imaging of Potassium Ion Distribution Using an Ion Semiconductor Sensor with Charged Coupled Device Technology, Analytical Sciences, 2010, Vol.26, p.1039-1045	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N27/416(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. G01N27/416, 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2014年									
日本国実用新案登録公報	1996-2014年									
日本国登録実用新案公報	1994-2014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(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	JP 2000-55874 A (株式会社堀場製作所) 2000.02.25, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8								
A	JP 2001-33274 A (株式会社堀場製作所) 2001.02.09, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8								
A	JP 2011-163826 A (国立大学法人 東京大学) 2011.08.25, 全文、全図 & US 2011/0193139 A1	1-8								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 27.03.2014	国際調査報告の発送日 08.04.2014									
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 電話番号 03-3581-1101 内線 3252	2 J 9 2 1 8								

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	JP 2012-207991 A (ローム株式会社) 2012.10.25, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	Toshiaki Hattori et al., Real-Time Two-Dimensional Imaging of Potassium Ion Distribution Using an Ion Semiconductor Sensor with Charged Coupled Device Technology, Analytical Sciences, 2010, Vol.26, p.1039-1045	1-8