

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4853885号
(P4853885)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int. Cl.	F I
GO 1 N 27/333 (2006.01)	GO 1 N 27/30 3 3 1 E
GO 1 N 27/416 (2006.01)	GO 1 N 27/46 3 5 1 B

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-548538 (P2010-548538)	(73) 特許権者	504147243
(86) (22) 出願日	平成22年1月28日 (2010.1.28)		国立大学法人 岡山大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/051087		岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02010/087383	(74) 代理人	100080621
(87) 国際公開日	平成22年8月5日 (2010.8.5)		弁理士 矢野 寿一郎
審査請求日	平成23年7月25日 (2011.7.25)	(72) 発明者	塚田 啓二
(31) 優先権主張番号	特願2009-19940 (P2009-19940)		岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号国
(32) 優先日	平成21年1月30日 (2009.1.30)		立大学法人岡山大学大学院自然科学研究科
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		内
早期審査対象出願		審査官	黒田 浩一
		(56) 参考文献	特開2008-145123 (JP, A)
			特開平9-96620 (JP, A)
			実開昭63-156065 (JP, U)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオンセンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【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

10

20

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。

10

【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。

20

【発明の詳細な説明】

【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)。

30

【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。

40

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ィ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

50

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。

10

【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】

20

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

30

【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

40

【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

50

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

10

20

30

40

50

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。

10

【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。

20

【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。

30

【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

40

50

- 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

10

【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】

20

【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。

30

【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。

40

【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の一侧を塞いで、さらに当該開口部8一侧の端部から開口部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t1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t2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

50

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。

【 0 0 3 0 】

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 1 1 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 1 2 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 1 1 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。

【 0 0 3 1 】

次に、イオンセンサ 1 0 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。

【 0 0 3 2 】

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 (P V C) と、可塑剤としてアジピン酸ジオクチル (D O A) 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 (T H F) 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 %、P V C を 3 1 %、可塑剤を 6 7 % 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。

【 0 0 3 3 】

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、T H F を蒸発させて成膜した膜の厚さ t_1 が 2 0 0 μ m であるイオン感応膜 (イオン感応膜内層 2 - 1 (a) とする部分) 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 T H F 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 1 2 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 P V C をを用いた。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 1 1 における開口部 8 周縁部と、センサ支持体 4 - 1 の開口部 1 2 の内壁面とにより形成されている凹部分に、上述した T H F 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

10

20

30

40

50

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。

10

【 0 0 3 4 】

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。

【 0 0 3 5 】

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。

20

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 11 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 11 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 10 の出力変化 (mV) 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な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。

30

【 0 0 3 6 】

(イオン濃度の測定例)

40

図 3 は本発明に係る実施例 1 におけるイオンセンサ 10 を用いてカリウムイオン濃度によるセンサ出力変化 (mV) 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 KCl 濃度を溶解してカリウムイオン濃度が 10^{-5}mol/l から 10^{-1}mol/l までのものを用いた。図 3 からわかるように 10^{-5}mol/l では少し感度が落ちているが、 10^{-4}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 36mV/decade が得られた。このように本発明に係るイオンセンサ 10 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 】

【 0 0 3 7 】

50

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20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の替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。

10

このように、実施例1の第二電極板3-1の替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、

20

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)の一侧を塞いで、さらに当該開口部8(18)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、

30

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。

40

【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2.5mm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 : 1.0mm、1.5mm

50

、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D2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D2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D2が1.0 mmのものでは感度が3 mV / decade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、D2が1.5 mm(面積比:0.36)の場合では、イオンセンサの感度として十分でなく、D2が2.0 mm(面積比:0.64)の場合では、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。

10

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】

20

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。

30

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 μm で一定にした。 t_2 としては13 μm 、40 μm 、120 μm 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D1としては2.5 mm、前記第二電極板3-1の直径としては6 mmで開口部8の直径D2(開口径)が2.5 mmのものを用いた。図5に示すように、 t_2 が13 μm である場合では感度は36 mV / 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 μm では19 mV / decadeであった。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が分かる。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 μm ($t_1 / t_2 = 1.7$)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 μm ($t_1 / t_2 = 5.0$)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

40

50

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 1 1 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。

【 0 0 4 3 】

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 1 1 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。

10

【実施例 3】

【 0 0 4 4 】

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 3 0 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。

【 0 0 4 5 】

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。

【 0 0 4 6 】

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 2 8 ・ 2 8 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。

20

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。

【 0 0 4 7 】

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 2 8 ・ 2 8 の一側を塞いで、さらに当該開口部 2 8 ・ 2 8 一側の端部から開口部 2 8 ・ 2 8 の内壁面を介して第二電極板 3 - 3 の外側面 3 1 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 3 1 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。

30

【 0 0 4 8 】

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 2 8 ・ 2 8 内及び第二電極板 3 - 3 の外側面 3 1 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 3 2 ・ 3 2 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 2 8 ・ 2 8 内及び第二電極板 3 - 3 の外側面 3 1 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 内に収容され被測定溶液 9 に接触しないように保護するための保護部材である。

40

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。

50

【 0 0 4 9 】

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
10 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 P V C と可塑剤 D O A を用いており、イオン感応物質としてビス（ 1 2 - クラウン - 4 ）を用いている。その重量比としてはビス（ 1 2 - クラウン - 4 ）を 7 %、P V C を 2 7 %、D O A を 6 6 % 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
20 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、イオンセンサー一個では 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。

【 0 0 5 0 】

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】

【 0 0 5 1 】

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。

【 0 0 5 2 】

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とイオン感応膜2-1との界面及び第二電極板3-1とイオン感応膜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とイオン感応膜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とイオン感応膜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100μL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におけるイオン感応膜2-1と第一電極板1-1、イオン感応膜2-1と第二電極板3-1のそれぞれとの間に形成することにより、電極板1-1、3-1とイオン感応膜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。

10

【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SN比で計測することが可能となる。

20

【0054】

また、上述した円筒状のセンサ支持体4-1、4-2の替わりに、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】

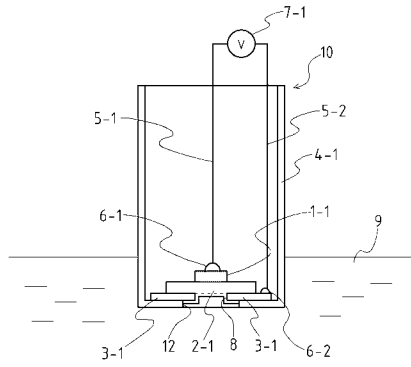
本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲における種々の変形例・設計変更などをその技術的範囲内に包含することは言うまでもない。

30

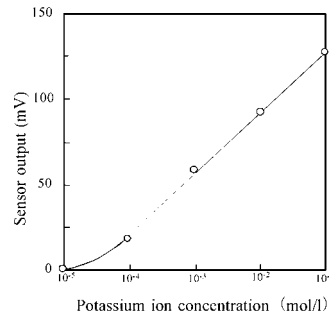
【産業上の利用可能性】**【0056】**

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。

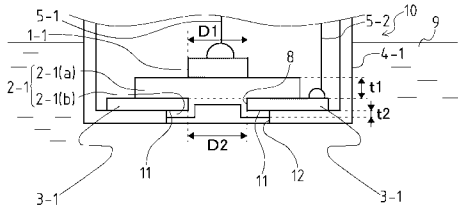
【 図 1 】



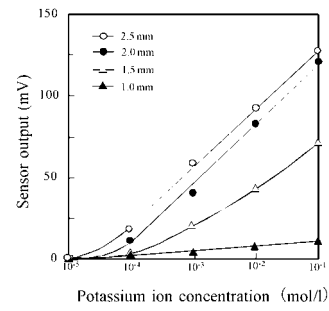
【 図 3 】



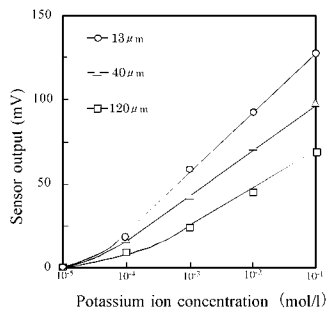
【 図 2 】



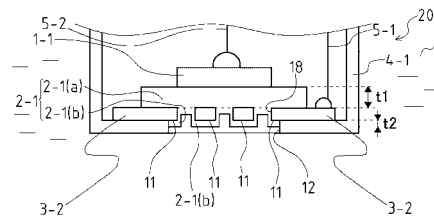
【 図 4 】



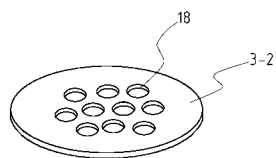
【 図 5 】



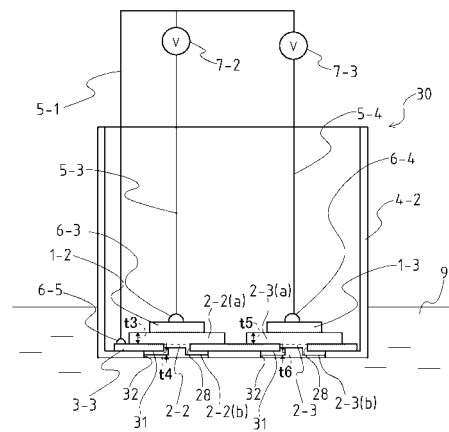
【 図 7 】



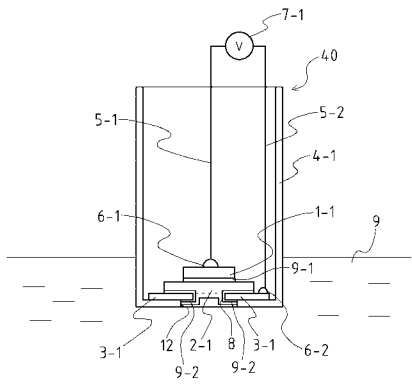
【 図 6 】



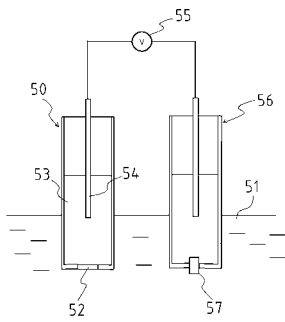
【 図 8 】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

G01N 27/26-27/49

JSTPlus(JDreamII)