

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-242391

(P2012-242391A)

(43) 公開日 平成24年12月10日(2012. 12. 10)

(51) Int.Cl.
G 0 1 N 21/76 (2006.01)F 1
G 0 1 N 21/76テーマコード (参考)
2 G 0 5 4

審査請求 有 請求項の数 26 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2012-111283 (P2012-111283)
 (22) 出願日 平成24年5月15日 (2012. 5. 15)
 (31) 優先権主張番号 13/112, 123
 (32) 優先日 平成23年5月20日 (2011. 5. 20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 592014182
 モコン・インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国 55428 ミネソタ,
 ミネアポリス, メンデルスゾーン・アベニ
 ュー・ノース 7500
 (74) 代理人 110000394
 特許業務法人岡田国際特許事務所
 (72) 発明者 ティモシー エイ. アッシュマン
 アメリカ合衆国 55330 ミネソタ,
 エルク リバー, トゥーハンドレッドアン
 ドトゥエンティーシックス ス レイン エ
 スダブリュー 9819

最終頁に続く

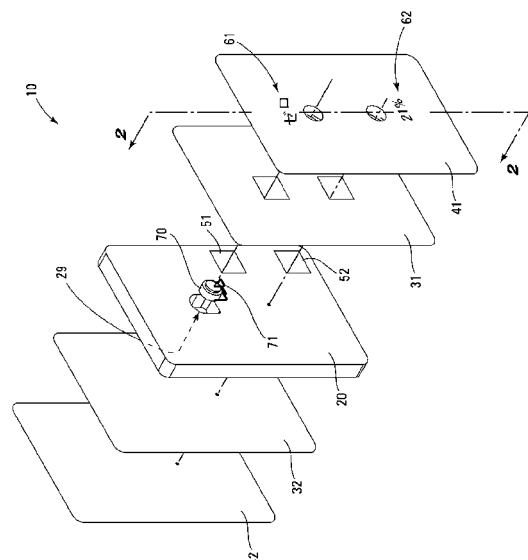
(54) 【発明の名称】 金属空気電池を備え、ゼロ点が維持された光ルミネセンス酸素センサ用の校正システム及び技術

(57) 【要約】

【課題】 光ルミネセンス酸素プローブを読み取る分析機器を正確かつ確実に校正するための校正デバイスを提供する。

【解決手段】 校正デバイスは、少なくとも (a) 色素が周囲環境の酸素から隔離されるように密閉閉鎖されたスペース内に保持され、活性化金属空気電池と流体連通状態にある酸素感応性光ルミネセンス色素の第一集合体であって、密閉閉鎖されたスペース中に浸透する酸素が電池により急速に消費される第一集合体と、 (b) 酸素の環境濃度と流体連通状態にある酸素感応性光ルミネセンス色素の第二集合体と、を有する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光学酸素センサの校正に使用する校正セットであって、

(i) 色素が周囲環境の酸素から隔離されるように密閉閉鎖されたスペース内に保持され、活性化金属空気電池と流体連通状態にある酸素感应性光ルミネセンス色素の第一集合体であって、それにより当該密閉閉鎖されたスペース中の酸素が当該電池により消費される第一の集合体と、

(ii) 酸素の環境濃度を有する流体と流体連通状態にある酸素感应性光ルミネセンス色素の第二集合体と、

を有する校正セット。

10

【請求項 2】

酸素感应性光ルミネセンス色素の第一及び第二の集合体が、個別のバイアル内に保持され、かつ少なくとも酸素感应性光ルミネセンス色素の第一の集合体を有するバイアルが酸素バリアである請求項 1 に記載の校正セット。

【請求項 3】

前記第一集合体及び第二集合体両方において酸素感应性光ルミネセンス色素が同一である請求項 1 に記載の校正セット。

【請求項 4】

酸素感应性光ルミネセンス色素の第二の集合体が環境と流体連通状態にあり、それによって、酸素感应性光ルミネセンス色素の前記第二の集合体が環境圧力において酸素の環境濃度に曝露される請求項 2 に記載の校正セット。

20

【請求項 5】

自己放電による活性化電池の酸素消費速度が、周辺空気から前記光ルミネセンス色素の第一集合体を含む密閉閉鎖されたスペースへの酸素の浸透速度を超える請求項 1 に記載の校正セット。

【請求項 6】

前記電池が少なくとも $500\text{ k}\Omega$ の抵抗を有する負荷に連続的に電力を供給し、それによって前記電池が、前記光ルミネセンス色素の第一集合体を含む密閉閉鎖されたスペースからの酸素の連続的消費に有効である請求項 1 に記載の校正セット。

【請求項 7】

前記電池が少なくとも $1\text{ M}\Omega$ の抵抗を有する負荷に連続的に電力を供給し、それによって前記電池が、前記光ルミネセンス色素の第一集合体を含む密閉閉鎖されたスペースからの酸素の連続的捕捉に有効である請求項 1 に記載の校正セット。

30

【請求項 8】

周囲の空気から、前記光ルミネセンス色素の第一集合体を含む密閉閉鎖されたスペースへ酸素が浸透する速度と、その速度の 10 倍との間になるように、電池が消費し得る酸素の消費速度を限定するように選択された抵抗を有する負荷に、前記電池が連続的に電力を供給する請求項 1 に記載の校正セット。

【請求項 9】

周囲の空気から、前記光ルミネセンス色素の第一集合体を含む密閉閉鎖されたスペースへ酸素が浸透する速度と、その速度の 2 倍との間になるように、電池が消費し得る酸素の消費速度を限定するように選択された抵抗を有する負荷に、前記電池が連続的に電力を供給する請求項 1 に記載の校正セット。

40

【請求項 10】

前記金属空気電池が亜鉛空気ボタン電池である請求項 1 に記載の校正セット。

【請求項 11】

酸素感应性光ルミネセンス色素の第一集合体を有するバイアルが、限定された酸素に曝露された酸素感应性光ルミネセンス色素を有するバイアルとして識別される第一表示で印付けされ、酸素感应性光ルミネセンス色素の第二集合体を有するバイアルが、酸素の環境濃度に曝露された酸素感应性光ルミネセンス色素を有するバイアルとして識別される第二表

50

示で印付けされている請求項 2 に記載の校正セット。

【請求項 1 2】

複数の活性化された金属空気電池が密閉閉鎖されたスペース内に保持される請求項 1 に記載の校正セット。

【請求項 1 3】

密閉閉鎖されたスペース内に保持された前記活性化された金属空気電池は、電池の活性化後少なくとも 1 年の間、密閉閉鎖されたスペースに到達した酸素を消費し続けるのに十分である請求項 1 2 に記載の校正セット。

【請求項 1 4】

校正モードを有する光学酸素センサを校正する方法であって、

- (a) 請求項 1 から 1 3 のいずれかに記載の校正セットを取得する段階と、
 - (b) 前記光学酸素センサを校正モードに設定する段階と、
 - (c) 酸素感应性光ルミネセンス色素の集合体が曝露される既知の酸素濃度と酸素濃度示度が相関するように、前記酸素感应性光ルミネセンス色素の集合体それぞれから酸素濃度示度を順次読み取る段階と、
- を有する方法。

【請求項 1 5】

段階 (c) が、少なくとも、予め決められた順序で前記酸素感应性光ルミネセンス色素の集合体のそれぞれから酸素濃度を読み取る段階を有する請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

段階 (c) が、少なくとも、

- (1) 酸素感应性光ルミネセンス色素の集合体の一方が曝露される酸素濃度を校正モードにおいて光センサを用いて感知する段階と、
 - (2) 前記校正カード上の酸素感应性光ルミネセンス色素の集合体のどちらが感知されたかを示すデータを光センサに提供する段階と、
 - (3) 酸素感应性光ルミネセンス色素の他方の集合体が曝露される酸素濃度を校正モードにおいて光センサを用いて感知する段階と、
- を有する請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 7】

段階 (c) が、少なくとも、

- (1) 酸素感应性光ルミネセンス色素の集合体の一方が曝露される酸素濃度を校正モードにおいて光センサを用いて感知する段階と、
 - (2) 酸素感应性光ルミネセンス色素の一方の集合体が曝露される既知の酸素濃度を示すデータを前記光センサに提供する段階と、
 - (3) 酸素感应性光ルミネセンス色素の他方の集合体が曝露される酸素濃度を校正モードにおいて光センサを用いて感知する段階と、
 - (4) 酸素感应性光ルミネセンス色素の他方の集合体が曝露される既知の酸素濃度を示すデータを前記光センサに提供する段階と、
- を有する請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 8】

光ルミネセンス酸素プローブと流体連通状態にあるサンプル中の酸素濃度を定量し得るプローブの読み取りが可能な分析機器の校正に使用する校正セットであって、前記プローブが酸素浸透性担体マトリックス内に埋め込まれた酸素感应性光ルミネセンス色素を有しており、前記校正セットが、

- (a) 第一プローブ、すなわち周囲の酸素から隔離されたプローブであって、そのプローブから酸素を捕捉するために有効な活性化金属空気電池と流体連通状態にあるプローブであり、それによって第一プローブと流体連通状態にある酸素の濃度を低下させ、ゼロ近傍に維持することのできるプローブと、
 - (b) 酸素の環境濃度と流体連通状態にある第二プローブと、
- を有する校正セット。

【請求項 19】

前記酸素感応性光ルミネセンス色素が、ルテニウムビピリジル、ルテニウムジフェニルフェナントロリン、白金ポルフィリン、パラジウムポルフィリン、テトラベンゾポルフィリンのリン光性複合体、クロリン、ポルフィリン-ケトン、アザポルフィリン、及びイリジウム（III）もしくはオスミウム（II）の長減衰ルミネセンス複合体からなるグループより選択される遷移金属複合体である請求項 18 に記載の校正セット。

【請求項 20】

前記酸素浸透性担体マトリックスが、シリコーン、ポリスチレン、ポリカーボネート、及びポリスルホンからなるグループより選択される請求項 18 に記載の校正セット。

【請求項 21】

前記第一及び第二のプローブが、個別の小容器の下部に液体として沈積され、かつ乾燥される請求項 18 に記載の校正セット。

【請求項 22】

前記小容器は酸素バリア材料から形成されるバイアルである請求項 21 に記載の校正セット。

【請求項 23】

校正モードを有し、かつ光ルミネセンス酸素プローブと流体連通状態にあるサンプル又はサンプルのセット中の酸素濃度を定量し得る一個又は複数個の光ルミネセンス酸素プローブの読み取りが可能な分析機器を校正する方法であって、

- (a) 請求項 18 から 22 のいずれかに記載の校正セットを取得する段階と、
- (b) 分析機器を校正モードに設定する段階と、
- (c) 前記分析機器により第一プローブから示度を読み取る段階と、
- (d) 前記読み取り値をゼロ酸素濃度に相関させる段階と、
- (e) 前記分析機器により第二プローブから示度を読み取る段階と、
- (f) 前記読み取り値を前記第二プローブが曝露された既知の酸素濃度と相関させる段階と、

を有する方法。

【請求項 24】

前記第一及び第二プローブから示度を読み取る段階を予め決められた順序で実施する請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記校正カード上のどのプローブが最初に読み取られたかを示すデータを前記分析機器に提供する段階をさらに有する請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】

示度と相関が、光ルミネセンスの存続期間に基づく請求項 23 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本出願は、2010年11月19日出願の米国特許出願番号12/950,018の一部継続出願であり、この出願は2009年12月8日出願の米国特許出願番号12/633,110の一部継続出願であり、またこの出願は2009年11月3日出願の国際特許出願PCT/US2009/063037の一部継続出願であり、さらにその出願は2008年11月7日出願の米国仮特許出願番号61/112,434の利益を主張している。

【背景技術】**【0002】**

光ルミネセンスセンサまたはプローブは、包装もしくは容器などの閉鎖空間内での分析対象物の濃度、代表的には酸素濃度を測定するために広範囲に採用されている方法である。簡単に説明すると、包装もしくは容器内の分析対象物濃度は、分析対象物に感受性の光ルミネセンスプローブを包装もしくは容器内に入れることで測定し得る。また、プローブは包装もしくは容器内で平衡化させ、プローブを放射エネルギーで励起して、励起プローブ

10

20

30

40

50

の発する放射エネルギーが目標とする分析対象物の存在によりどの程度まで消光されるかを測定する。このような光センサは多くの供給業者から、例えば、プレゼンス・プレジジョン・センシング株式会社（レーゲンスブルク、ドイツ）、ダラス・オキシセンス（テキサス、米国）、及びルクセル・バイオサイエンス株式会社（コーク、アイルランド）などから入手し得る。

【0003】

このような光ルミネセンスプローブの読み取りに使用される分析機器は、目標とする分析対象物の既知濃度を有する媒体に曝露したプローブを機器に読み取らせ、機器の校正を可能とする校正モードで一般にプログラムされる（例えば、機器を校正モードに設定し、分析対象物0%含有の認証タンク気体を流した容器内のプローブを読み取り、次いで、100%分析対象物などの既知濃度の分析対象物を含む認証タンク気体を流した容器内のプローブを読み取る）。

10

【0004】

この校正方法は、光センサを正確に校正するために有効ではあるが、時間が掛かり、かつ費用がかさむ。

【0005】

従って、光ルミネセンスセンサもしくはプローブの読み取りに使用される機器を正確に、また高い信頼度で校正するための低コストのシステムと方法が事実上、必要とされている。

【発明の概要】

20

【0006】

本発明の第一の側面は、プローブと連通状態にあるサンプル中の酸素濃度を定量することのできる酸素感应性光ルミネセンスプローブを読み取り得る分析機器の校正に使用する校正デバイスである。

【0007】

本発明の第一側面の第一の実施態様は、少なくとも（a）色素が周囲環境の酸素から隔離されるように密閉閉鎖されたスペース内に保持され、かつ活性化金属空気電池と流体連通状態にある酸素感应性光ルミネセンス色素の第一集合体であって、それによってその密閉閉鎖されたスペース中の酸素が電池により消費される第一の集合体と、（b）周囲の環境と流体連通状態にある酸素感应性光ルミネセンス色素の第二集合体であって、それにより当光ルミネセンス色素の第二集合体が環境濃度の酸素に曝露した第二集合体と、を含む校正カードである。

30

【0008】

本発明の第一側面の第二の実施態様は、少なくとも（a）第一プローブ、すなわち周囲の酸素から隔離されたプローブであって、そのプローブから酸素を捕捉するために有効な活性化金属空気電池と流体連通状態にあるプローブであり、それによって第一プローブと連通状態にある酸素の濃度を低下させ、ゼロ近傍に維持することができるプローブと、（b）第二プローブ、すなわちプローブと環境濃度の酸素との連通を可能とするため、周囲の環境と流体連通状態にあるプローブと、を含む校正カードである。

【0009】

40

本発明の第一側面の第三の実施態様は、少なくとも（i）色素が周囲環境の酸素から隔離されるように密閉閉鎖されたスペース内に保持され、かつ活性化金属空気電池と流体連通状態にある酸素感应性光ルミネセンス色素の第一集合体であって、それによってその密閉閉鎖されたスペース中の酸素が電池により消費される第一の集合体と、（ii）周囲環境の酸素濃度を有する流体と流体連通状態にある酸素感应性光ルミネセンス色素の第二集合体と、を含む校正セットである。酸素感应性光ルミネセンス色素の第一及び第二の集合体は、個別のバイアル内に保持されるのが好ましい。

【0010】

本発明第一側面の第四の実施態様は、少なくとも（i）第一プローブ、すなわち周囲の酸素から隔離されたプローブであって、そのプローブから酸素を捕捉するために有効な活性

50

化金属空気電池と流体連通状態にあるプローブであり、それによって第一プローブと連通状態にある酸素の濃度を低下させ、ゼロ近傍に維持することができるプローブと、(ii) 環境濃度の酸素と流体連通する第二プローブと、を含む校正セットである。第一及び第二のプローブは、個別のバイアル内に保持されるのが好ましい。

【0011】

本発明の第二側面は、酸素感应性光ルミネセンスプローブを読み取ることの出来る校正モードを備えた光学酸素センサを校正する方法であり、このプローブから、プローブと連通するサンプル内にある酸素濃度が決定される。

【0012】

第二側面の第一の実施態様は、(a) 本発明の第一の側面の第一の実施態様により校正カードを得る段階と、(b) 光学酸素センサを校正モードに設定する段階と、(c) 酸素感应性光ルミネセンス色素の集合体が曝露される既知の酸素濃度と酸素濃度読み取り値が相関するように、酸素感应性光ルミネセンス色素の集合体それぞれから酸素濃度を順次読み取る段階と、から成る。

10

【0013】

第二側面の第二の実施態様は、(a) 本発明の第一側面の第二の実施態様により校正カードを得る段階と、(b) 校正カード上の第二プローブを既知酸素濃度の媒体に曝露する段階と、(c) 分析機器を校正モードに設定する段階と、(d) 分析機器により第一プローブから示度を読み取る段階と、(e) 読み取り値をゼロ酸素濃度に相関させる段階と、(f) 分析機器により第二プローブから示度を読み取る段階と、(g) 読み取り値を第二プローブが曝露された既知の酸素濃度と相関させる段階と、から成る。

20

【0014】

第二側面の第三の実施態様は、(a) 本発明の第一側面の第三の実施態様により校正セットを得る段階と、(b) 光学酸素センサを校正モードに設定する段階と、(c) 酸素感应性光ルミネセンス色素の集合体が曝露される既知の酸素濃度と酸素濃度読み取り値が相関するように、酸素感应性光ルミネセンス色素の集合体それぞれから酸素濃度を順次読み取る段階と、から成る。

【0015】

第二側面の第四の実施態様は、(a) 本発明の第一側面の第四の実施態様により校正セットを得る段階と、(b) 光学酸素センサを校正モードに設定する段階と、(c) 分析機器により第一プローブから示度を読み取る段階と、(d) 読み取り値をゼロ酸素濃度に相関させる段階と、(e) 分析機器により第二プローブから示度を読み取る段階と、(f) 読み取り値を第二プローブが曝露された既知の酸素濃度と相関させる段階と、から成る。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】 本発明の一実施態様の分解斜視図である。

【図2】 図1の線2-2に沿った本発明の分解断面側面図である。

【図3】 図1に示した本発明の上面組立図である。

【図4】 図3の線3-3に沿った本発明の断面側面図である。

【図5】 図4に示した本発明の一部の拡大断面詳細側面図であり、光ルミネセンス組成物の第二すなわち0%集合体及び関連する電池を包含している。

40

【図6】 図4に示した本発明の一部の拡大上面図であり、光ルミネセンス組成物の第二すなわち0%集合体及び関連する電池を包含している。

【図7】 本発明光ルミネセンス組成物の第一及び第二集合体としての使用に適する光ルミネセンス組成物の一実施態様の詳細な拡大断面側面図である。

【図8】 本発明の他の実施態様の側面図である。

【図9】 図8に示された本発明の断面側面図である。

【図10】 図9に示された本発明の閉端の拡大断面側面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

50

本明細書にて使用する場合、“金属空気電池”という成句は、カドミウム、鉛、リチウムまたは亜鉛などの金属を外界の酸素、典型的には空気で酸化することにより電力を供給する電気化学電池または燃料電池を意味する。

【0018】

特許請求の範囲を含め、本明細書にて使用する場合、“活性化金属空気電池”という成句は、周囲環境に開かれた、正極につながる空気のアクセスホールをもつ金属空気電池を意味する（すなわち、典型的には空気のアクセスホールを覆う酸素障壁膜を除去して、電池に空気を入れる）。

【0019】

本明細書にて使用する場合、“略ゼロ”という成句は、請求項を含め、サンプル中の酸素濃度を記載するために使用する場合には、酸素濃度が0.01%未満であることを意味する。

10

【0020】

本明細書にて使用する場合、“酸素不浸透性”という成句は、請求項を含め、1mil（25.4 μ m）の膜としたとき、酸素透過率がASTM・F1927により測定した場合、100cc³/m²日未満となる物質を意味する。

【0021】

本明細書にて使用する場合、“酸素障壁”という成句は、請求項を含め、酸素不浸透性である（金属層など）か、またはASTM・F1927により測定した場合、20cc³・m²日未満の酸素透過率を有する膜、例えば、被覆膜、金属溶射膜及び多重層膜などを意味する。

20

【0022】

本明細書にて使用する場合、“酸素感度”または“酸素に対する感度”という成句は、請求項を含め、ルミネセンス消光により測定される感度を意味する。

【0023】

本明細書にて使用する場合、“薄膜”という成句は、請求項を含め、厚さ10 μ m未満の膜を意味する。

【0024】

本明細書にて使用する場合、“小容器”という成句は、請求項を含め、充填容量が20ml未満の容器を意味する。

30

【0025】

一般に図1～4を参照すると、本発明の第一の側面の第一の実施態様は、光ルミネセンスセンサまたはプローブ（図示せず）を読み取るための分析機器（図示せず）の校正に使用する校正カード10である。校正カード10は、酸素感応性光ルミネセンス組成物50の第一集合体51及び第二集合体52からなる。酸素感応性光ルミネセンス組成物の第一集合体51は、周囲の環境から隔離されており、密閉閉鎖された第一集合体51から酸素を捕捉するために、酸素消費亜鉛空気電池70との流体連通状態にある。酸素感応性光ルミネセンス組成物の第二集合体52は、環境濃度の酸素に第二集合体52を曝露するために周囲の環境と流体連通状態にある。

【0026】

図7を参照すると、第一集合体51（便宜上、0%集合体ともいう）及び第二集合体52（便宜上、21%集合体ともいう）はそれぞれ、機器（図示せず）が読み取るプローブ（図示せず）にて採用される酸素感応性光ルミネセンス色素と同じ酸素感応性光ルミネセンス色素59を含んでなり、機器（図示せず）が読み取るプローブ（図示せず）にて採用される担体マトリックスと同じ酸素浸透性担体マトリックス58の内部に埋め込まれている。

40

【0027】

図1及び2は、本発明による校正カード10の一実施態様の構成要素を図示するものである。図1及び2に示した校正カード10は、中間スペーサー層20の第一主要面20v上に載置され、上部カバー層41と下部基板層42の間に挟まれた酸素感応性光ルミネセン

50

ス組成物の左右に離間された第一集合体 5 1 及び第二集合体 5 2 (まとめて、光ルミネセンス集合体 5 0 という)を含んでいる。スペーサー層 2 0、上部カバー層 4 1、及び下部基板層 4 2 はすべて酸素障壁として有効である。酸素感应性光ルミネセンス組成物の第一集合体 5 1 は、スペーサー層 2 0 内の保持ウエル 2 9 内に保持された活性化金属空気電池と流体連通状態にある。酸素感应性光ルミネセンス組成物の第二集合体 5 2 は、スペーサー層 2 0 と下部基板層 4 2 を貫通するチャンネル 1 9 を介して、周囲の環境と流体連通状態に置かれる。接着性層 3 1 と 3 2 は、それぞれ、スペーサー層 2 0 の上部主要面 2 0 v と下部主要面 2 0 w に、上部カバー層 4 1 と下部基板層 4 2 を固定し、それによって第一及び第二光ルミネセンス集合体 5 0 を酸素障壁上部カバー層 4 1 と下部基板層 4 2 の間に挟み込む。

10

【0028】

校正カード 1 0 は、頂部端 1 0 a、底部端 1 0 b、右側端 1 0 r、左側端 1 0 s、上部主要面 1 0 v 及び下部主要面 1 0 w を有する。カード 1 0 は、約 4 ないし 2 0 c m の長さ、約 4 ないし 2 0 c m の幅、及び 1 c m 未満の厚さとすべきである。これよりも小さいカード 1 0 は、紛失したり、置き忘れしたりする傾向があり、一方、これよりも大きいカード 1 0 は不必要に嵩張ることとなる。カード 1 0 は、好ましくは、約 6 ないし 1 0 c m の長さ、約 4 ないし 8 c m の幅、及び約 0.5 ないし 1 c m の厚さを有し、最も好ましくは、標準的なクレジットカードの長さ(すなわち、約 8.5 c m の長さ)と 5.5 c m の幅)に近似する。

【0029】

カード 1 0 は耐久性であり、摩耗抵抗性であるべきである。

20

【0030】

中間スペーサー層 2 0 は、カード 1 0 に構造的に完璧な大きさを与え、金属空気電池 7 0 を収容するために必要な厚さを提供する。スペーサー層 2 0 は、所望により、透明、半透明または不透明であってもよい。スペーサー層 2 0 は、O₂ がカード 1 0 の辺縁(1 0 a、1 0 b、1 0 r 及び 1 0 s)を通して浸透し、酸素感应性光ルミネセンス組成物の第一集合体 5 1 と接触し得る割合を制限するために、相対的に酸素に対して非浸透性であるべきである。適切な材料は、具体的にはアクリル酸もしくはポリエチレンテレフタレートなどのプラスチック、及びアルミニウム、銅もしくはスチールなどの金属であるが、これらに限定されるものではない。

30

【0031】

カバー層 4 1 はカード 1 0 に対しある種のさらなる構造的完全性を与え、光ルミネセンス集合体 5 0 を保護する覆いとして役立つ。カバー層 4 1 は、少なくとも光ルミネセンス集合体 5 0 がエネルギーを吸収し放出する特定の波長で、少なくとも透明であるか、または半透明である必要がある。カバー層 4 1 は、酸素がカード 1 0 を通って浸透し、酸素感应性光ルミネセンス組成物の第一集合体 5 1 と接触する割合を低下させるための酸素障壁として役立つ。適切な材料は、具体的にはプラスチックであるが、これらに限定されるものではない。好ましいプラスチックは、マイラー及びポリエチレンテレフタレートである。

【0032】

基板層 4 2 もまたカード 1 0 に対しある種のさらなる構造的完全性を与える。基板層 4 2 は、光ルミネセンス集合体 5 0 が基板層 4 2 を通して情報をとるものではないので、透明または半透明である必要はない。基板層 4 2 は、カバー層 4 1 でのように、酸素がカード 1 0 を通って浸透し、酸素感应性光ルミネセンス組成物 5 1 の第一集合体と接触する割合を低下させるための酸素障壁として役立つ。適切な材料は、具体的にはプラスチックであるが、これらに限定されるものではない。好ましいプラスチックは、マイラー及びポリエチレンテレフタレートである。

40

【0033】

接着性層 3 1 及び 3 2 は、金属とプラスチック層を積層するために使用するのに適する多様な接着剤から選択し得るが、例えば、種々の熱溶融及び感圧性接着剤でもよい。また、カバー層 4 1 と基板層 4 2 が熱溶接によるなど、中間スペーサー層 2 0 に直接結合し得る

50

場合、接着層の使用を割愛することができる。

【0034】

図7を参照すると、酸素感应性光ルミネセンス集合体50は、酸素浸透性担体マトリックス58内に埋め込まれた酸素感应性光ルミネセンス色素59である。

【0035】

同様の酸素感应性光ルミネセンス集合体50は、0%及び21%集合体51及び52の両方に使用されるが、校正された分析機器（図示せず）により読み取られるセンサもしくはプローブ（図示せず）に使用される光ルミネセンス集合体と調和する必要がある。最も好適なのは、酸素感应性光ルミネセンス集合体50及び機器（図示せず）により読み取らせる目的のプローブ（図示せず）を、同じ光ルミネセンス組成物のバッチから同じ段階で製造することである。

10

【0036】

酸素感应性光ルミネセンス色素59は、酸素感应性光ルミネセンスプローブ（図示せず）の構築に使用される周知の酸素感应性光ルミネセンス色素類のいずれからでも選択し得る。このような酸素感应性光ルミネセンス色素59のリストは、すべてを網羅するものではないが、具体的に、ルテニウム（II）ビピリジル及びルテニウム（II）ジフェニルフェナノスロリン複合体、白金（II）オクタエチルポルフィリン-ケトンなどのポルフィリン-ケトン、白金（II）テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポルフィンなどの白金（II）ポルフィリン、パラジウム（II）テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポルフィンなどのパラジウム（II）ポルフィリン、テトラベンゾポルフィリン類のリン光性金属複合体、クロリン類、アザポルフィリン、及びイリジウム（III）もしくはオスミウム（II）の長減衰ルミネセンス複合体などであるが、これらに限定されるものではない。

20

【0037】

酸素感应性光ルミネセンス色素59は、適当な担体マトリックス58と化合させる。担体マトリックス58として使用される組成物は、酸素浸透性組成物、好ましくは高酸素浸透性組成物である。当業者はそのような酸素浸透性担体組成物58を選択することができる。担体マトリックス58としての使用に適するポリマーのリストは、すべてを網羅するものではないが、具体的に、シリコーン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、及びある種の他のポリマー類ならびにコポリマー類であるが、これらに限定されるものではない。

30

【0038】

典型的には、酸素感应性光ルミネセンス集合体50は、支持層（図示せず）に被覆される。支持層は、典型的には、酸素感应性光ルミネセンス集合体50と適合性である材料から形成されるシートまたは膜である。当業者は適切な支持層を選択し得る。

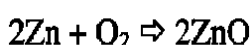
【0039】

活性化金属空気電池70は、中間スペーサー層20の保持ウエル29内に保持されており、密閉閉鎖した0%酸素感应性光ルミネセンス集合体51の周囲から酸素を消費するために、0%酸素感应性光ルミネセンス集合体51と流体連通状態にある。

【0040】

亜鉛空気電池などの金属空気電池は、陰極反応物質として使用する空気から、それらが酸素を“呼吸する”という意味で殆どの他の電池とは異なるものである。電気化学システムとは、より正式には、亜鉛／水酸化カリウム／酸素と定義し得るが、“亜鉛－空気”は広く用いられている共通の名称である。金属空気電池は様々な供給源、例えば、ジレット・カンパニーから商標名デュラセル（Duracellは登録商標）として市場入手し得る。代表的な亜鉛－空気電池は、亜鉛陽極、水性アルカリ性電解質及び空気陰極からなる。電力は正極での酸素の還元と負極での亜鉛の酸化に由来する。正味の反応を簡潔に示すと、以下の通りである。

40



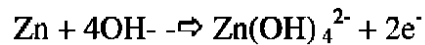
50

【 0 0 4 1 】

亜鉛空気電池の負極は一般に粉末化した亜鉛アマルガムである。亜鉛粉末は一般に非常に低レベルの水銀を含み、電解液中の亜鉛の自己放電からの水素発生による内部圧の高まりを防止する。また、通常ゲル化剤を亜鉛アマルガムと混合して、放電に際しての亜鉛粉末－電解質混合物の均一性を維持する。

【 0 0 4 2 】

電池の反応においては、負極の亜鉛が酸化されて、可溶性亜鉛酸塩 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ イオンの形状で水酸化亜鉛を形成する。陽極の半反応を以下に示す。



10

【 0 0 4 3 】

水酸化亜鉛は亜鉛粒子の周囲に蓄積するが、亜鉛が完全に酸化されるまで、イオン性または粒子同士の伝導性を妨害することはない。放電が進むにつれて、亜鉛酸塩イオンは、結局は沈殿して酸化亜鉛 (ZnO) を形成する。



20

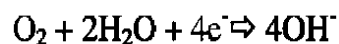
【 0 0 4 4 】

亜鉛－空気電池の空気正極は、一般に、炭素、テフロン（登録商標）、及びニッケルメッキスクリーン上に施された少量の二酸化マンガンからなる混合物である。この物質に次いでその一方の面にテフロン（登録商標）層を積層し、他方の面には分離膜を積層する。テフロン（登録商標）層は、気体、最も重要なのは酸素を電池内にまた電池から拡散させ、漏洩への抵抗性を与える。セパレーターは電極間のイオン伝導体として作用し、また絶縁体として作用して内部短絡を防止する。

30

【 0 0 4 5 】

大気中の酸素は空気電極中の触媒及び電解質と反応して、水酸化イオンを生成する。空気正極の半反応を以下に示す。



【 0 0 4 6 】

亜鉛空気電池にて一般に採用されるアルカリ性電解質は、少量の酸化亜鉛を含む水酸化カリウムの水溶液であり、負極の自己放電を防止する。水酸化カリウムは負極と正極間の良好なイオン性伝導度を提供し、電池の効率的な放電を可能とする。

40

【 0 0 4 7 】

負極サブアセンブリーは、負極金属製容器と絶縁体を含む。例示としての負極容器は亜鉛負極を保持し、良好な化学的適合性のための銅による内張り、強化用の中間部のステンレス鋼層、及び良好な電気接触のための外側のニッケル層から構成される三層物質である。ナイロン絶縁体はこの金属容器を取り囲み、負の末端を正の末端から絶縁する。シール材コーティングは、一般に、負極金属容器との構築に先立って絶縁体に塗布される。正極アセンブリーは正極金属容器と空気電極からなる。例示としての正極金属容器は、ニッケルメッキスチールで作られ、正極に空気を接近させるために底部に穿たれた多数の空気

50

孔を有する。これらの空気孔は酸素が電池に入る経路を提供する。

【0048】

一般に多孔性膜をその孔に直接被せて置き、空気電極を全体に均一な空気分布を容易にする。一般に正極シールの形成を補助するためにテフロン（登録商標）のゆるい層をこの膜の頂部に設ける。空気電極それ自体（すなわち、正極）は、そのテフロン（登録商標）側を空気孔に向ける。正極の周長からはみ出しているニッケルスクリーンの末端と、陰極の金属容器の間には干渉があり、低い抵抗接触を形成する。亜鉛負極配合物と電解質は負極サブアッセムブリーに分配されるが、その上に正極サブアッセムブリーを置き、シールする。

【0049】

一旦組み上げた後、空気孔を覆うようにタブを置き、軽い接着剤で貼り付けて密閉し、周囲の酸素が電池に入り込んで正極と接触するのを防止する。電池は単にタブを引きはがすだけで活性化される。

【0050】

活性化された電池70は、周囲の空気から、光ルミネセンス組成物の第一集合体51を含む閉鎖スペースに、酸素が浸透する速度を超える酸素消費速度をもたなければならない。光ルミネセンス組成物の第一集合体51を含む閉鎖スペースに酸素が浸透する速度よりも低い速度で酸素を消費する活性化電池70は、光ルミネセンス組成物の第一集合体51が、0%を超過して十分な酸素濃度に曝されるため、結果として校正が不正確となる。他方、極端な場合、光ルミネセンス組成物の第一集合体51を含む閉鎖スペースへの酸素浸透速度よりも、その割合が有意に大きい酸素消費活性化電池70は、酸素欠乏状態の環境において連続的に長期間操作することにより、水素の発生に伴う内部圧の高まりのために、カード10の構造的変形を惹き起こす。従って、活性化電池70は、好ましくは、光ルミネセンス組成物の第一集合体51を含む閉鎖スペースに酸素が浸透する速度よりもほんの僅か大きい速度で酸素を消費するのがよく、一般にその許容範囲は、閉鎖スペース中への酸素の浸透速度の2倍ないし10倍の範囲である。中間のスペーサー層20、カバー層41及び基板層42としての使用に良好な酸素障壁材料を選択することにより、自己放電から生じる活性化電池により達成される酸素消費速度が十分なものとなる。しかし、より高い割合の酸素消費が必要であるか、または望ましい場合、適切な負荷71を電池70に操作可能に接続するとよい。典型的には、少なくとも100kΩの抵抗、好ましくは少なくとも500kΩの抵抗、最も好ましくは1MΩの抵抗を有する負荷71が、酸素消費の必要かつ望ましい速度を提供する。

【0051】

カード10の上部主要面10vには、限定された酸素（例えば、0%、ゼロ、低、最少など）に曝露されるプローブ（図示せず）の代表的集合体として第一光ルミネセンス集合体51を識別するために、また環境濃度の酸素（例えば、21%、二十一、高度、最大、大気など）に曝露されるプローブ（図示せず）の代表的集合体として第二光ルミネセンス集合体52を識別するために、第一表示61及び第二表示62（まとめて表示60）を刻印する。

【0052】

校正カード10の寿命は、カード10に使用される金属空気電池70の実行耐用期間により決定され、典型的には電池70の活性化から1年ないし3年である。

【0053】

図8及び9を全般的に参照し、本発明の第一側面の第二実施態様は、光ルミネセンスセンサ又はプローブ（図示なし）を読み取るための分析機器を校正するのに使用される校正セット100である。校正セット100は、個別の容器又はバイアル120内に保持される酸素感応性光ルミネセンス組成物の第一集合体51及び第二集合体52を有している。酸素感応性光ルミネセンス組成物の第一集合体51は、ストッパ140又は他の適切な密閉デバイスによって周囲の環境から隔離され、かつ密閉閉鎖された第一の集合体51から酸素を捕捉するために、少なくとも一つの酸素消費の亜鉛空気電池70と流体連通する状態

10

20

30

40

50

で、第一の容器又はバイアル121のくぼみ129内に保持される。酸素感応性光ルミネセンス組成物の第二集合体52は、第二の容器又はバイアル122のくぼみ129内に同様に保持され、ストッパ140又は他の適切な密閉でデバイスによって周囲環境から隔離される。しかしながら、第二の容器又はバイアル122のくぼみ129は、酸素消費の亜鉛空気電池を有しておらず、酸素の環境濃度（つまり、20.98%）を有する空気で満たされており、そのため、酸素感応性光ルミネセンス組成物の第二集合体52は酸素の環境濃度と流体連通し、それを維持する。酸素感応性光ルミネセンス組成物の第二集合体52は、ストッパ140を通るチャンネル149を介して周囲環境と流体連通するように配置されるのが好ましい。

【0054】

10

容器又はバイアル120は、それぞれ、開口上端120a及び閉下端120bを有している。容器又はバイアル120は、充填容量が50ml未満であることが好ましく、さらには、充填容量が2mlと20mlとの間であるような小さな容器であることが好ましい。

【0055】

各容器又はバイアル120の下端120bは、酸素感応性光ルミネセンス組成物の集合体50で覆われている。容器又はバイアル120の下部120bは、組成物50を液体形態で容器又はバイアル120に沈積させることによって、酸素感応性光ルミネセンス組成物50で覆われて、乾燥させることができる。

【0056】

容器又はバイアル120は、必要とされる構造的完全性を有する材料であれば実質的にいかなる材料からでも構成することが可能である。容器又はバイアル120は、少なくとも、光ルミネセンス集合体50がエネルギーを吸収し放出する特定波長において、透明又は半透明であることが必要である。第一の容器又はバイアル121は、このバイアル121を通り、酸素が酸素感応性光ルミネセンス組成物51の第一の集合体51に浸透する速度を減少させるための酸素バリアとしての機能も有している。第一及び第二の容器又はバイアル121及び122は、互いに同一であることが望ましい。適切な材料は、具体的には、ガラス及びある種のプラスチックであるが、これに限られるわけではない。ガラスが好ましい。

20

【0057】

校正セット10の容器又はバイアル120は、校正される分析機器によって読み取られ又は検査されるテスト容器又はバイアルの寸法、形状、組成及び構成とマッチするように選択されることが望ましい。これが特に重要なのは、機器が特定の容器又はバイアルを操作して値を読み取るようにカスタマイズされるとき（例えば、5mlのエッペンドルフのバイアルを運んで値を読むために設計されるようなとき）である。

30

【0058】

ストッパ140又は他の適切な密閉デバイスが、容器又はバイアル120の側壁に対して優れた密閉性を提供し、酸素バリアとして機能するように選択されるのが好ましい。ストッパ140は、少なくとも、光ルミネセンス集合体50がエネルギーを吸収し放出する特定波長において透明又は半透明である必要はないが、それは、酸素感応性光ルミネセンス組成物50が容器又はバイアル120の下端120bを通して検査されるように意図されているからである。ストッパ140として使用されるのに適切な材料は、具体的には、ゴム、コルク、Oリングシールに適合する剛体インサートなどであるが、これらに限定されない。一般的には、安価であり容易に入手可能である点で、ゴムが好ましい。

40

【0059】

図8を参照し、容器又はバイアル120の外側には、第一の表示61及び第二の表示62（合わせて表示60と呼ぶ）が刻印される。第一の表示61は、第一の光ルミネセンス集合体51を、限定された酸素に曝露されたプローブ（図示なし）であることを表す集合体と見なし（例えば、0%、ゼロ、低、最小など）、第二の表示62は、第二の光ルミネセンス集合体52を、酸素の環境濃度に曝露されたプローブ（図示なし）であることを表す集合体とみなす（例えば、21%、21、高、最大、大気など）。

50

【0060】

校正セット100の寿命は、容器又はバイアル120の金属空気電池70の有効寿命によって決定される。寿命は、1個以上の電池70を使用することによって延ばすことができる。電池70の寸法及び／又は数量は、電池70を使用し始めてから少なくとも1年の寿命を保証するように選択されるのが好ましい。

【0061】

校正カード10及び校正セット100は、校正モードをもつ光学酸素センサ（図示せず）を迅速かつ容易に校正するために使用することができる。校正カード10による光学酸素センサ（図示せず）の校正は、単純に、（1）光センサを校正モードに設定する段階と、（2）酸素感应性光ルミネセンス組成物の集合体51及び52が曝露される既知の酸素濃度と、酸素濃度の読みが相関するように、酸素感应性光ルミネセンス組成物の集合体51及び52のそれぞれから酸素濃度を順次読み取る段階と、からなる。

10

【0062】

酸素濃度の読みと、読み取りを行う酸素感应性光ルミネセンス組成物51または52との相関は、様々な方法で実施し得る。一方法は、光学酸素センサ（図示せず）に予め入力した既定の順序で酸素濃度を読み取ることである。第二の方法は、酸素感应性光ルミネセンス組成物の集合体51及び52のどちらが感知したかを示すために有効なさらなるデータを、読み取りが行われる各時点で、光学酸素センサ（図示せず）に自動的に提供することである（例えば、集合体50を読み取るごとに読み取られる各集合体50に隣接して設けられた特異なバーコード）。さらに、第三の方法は、酸素感应性光ルミネセンス組成物の感知集合体51及び52が読み取り時点で曝露された酸素濃度を示すために有効なさらなるデータを、読み取りが行われる各時点で、光学酸素センサ（図示せず）に提供することである（例えば、0%集合体51を読み取った後に使用者が0と入力し、また21%集合体52を読み取った後に使用者が21と入力する）。

20

【0063】

好ましくは、酸素プローブ（図示せず）及び校正カード10の両方又は校正セット100を光ルミネセンス存続期間モードで操作する。ルミネセンス存続期間の測定は、既知方法のいずれでも実施可能であり、具体的には、ルミネセンス減衰の直接測定、ルミネセンス位相のずれの測定、異方性、または当プローブと第一及び第二集合体51及び52のルミネセンス存続期間に直接もしくは間接的に関係するいずれかの他のパラメータであるが、これらに限定されるものではない。

30

【符号の説明】

【0064】

- 10 校正カード
- 10a 校正カード先端
- 10b 校正カード末端
- 10r 校正カード右側
- 10s 校正カード左側
- 10v 校正カード上部主要面
- 10w 校正カード下部主要面
- 19 スペーサーと下層を貫通する曝露チャンネル
- 20 中間スペーサー層
- 20v スペーサー層の上部主要面
- 20w スペーサー層の下部主要面
- 29 スペーサー層の保持ウエル
- 31 上部接着性層
- 32 下部接着性層
- 41 上部カバー層
- 42 下部基板層
- 50 光ルミネセンス組成物集合体

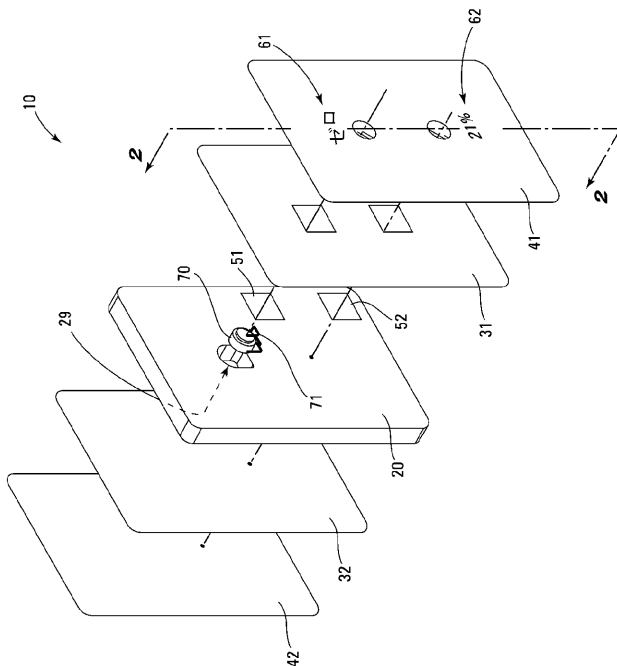
40

50

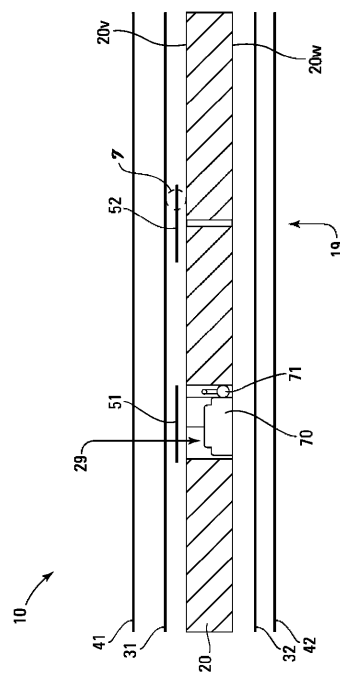
- 5 1 固体状態の光ルミネセンス組成物の第一もしくは0%集合体
- 5 2 固体状態の光ルミネセンス組成物の第二もしくは21%集合体
- 5 8 担体マトリックス
- 5 9 酸素感応性光ルミネセンス色素
- 6 0 表示
- 6 1 第一又は0%の酸素曝露を示す第一表示
- 6 2 第二又は21%の酸素曝露を示す第二表示
- 7 0 電池
- 7 1 電池により電力を供給される負荷
- 1 0 0 校正セット
- 1 2 0 容器又はバイアル
- 1 2 0 a 容器又はバイアルの上部
- 1 2 0 b 容器又はバイアルの下部
- 1 2 1 低酸素の容器又はバイアル
- 1 2 2 高酸素の容器又はバイアル
- 1 2 9 容器又はバイアルの保持用くぼみ
- 1 4 0 ストップパ
- 1 4 9 ストップパを通る曝露チャンネル

10

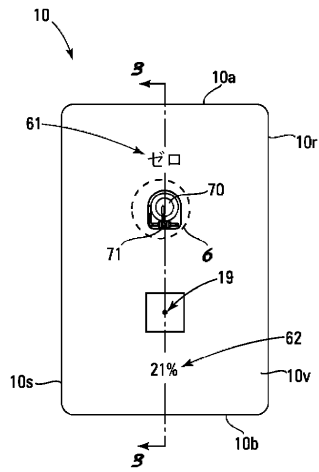
【図 1】



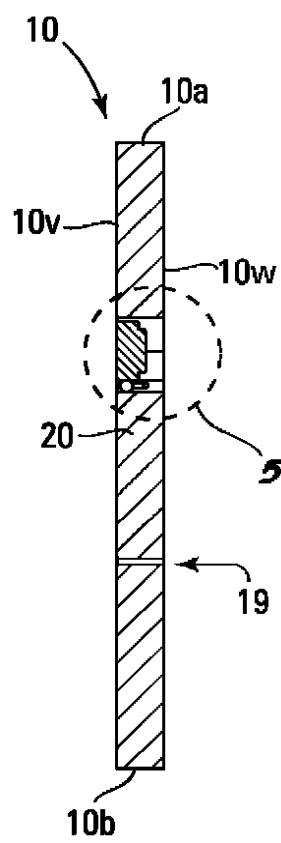
【図 2】



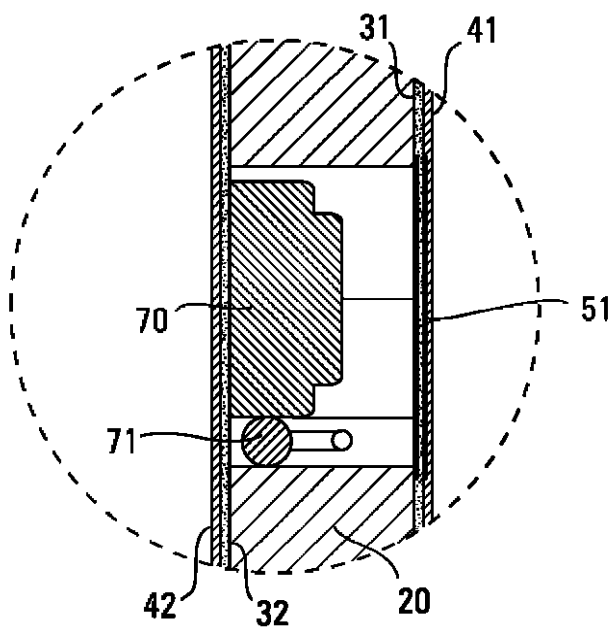
【図 3】



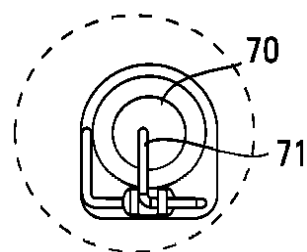
【図 4】



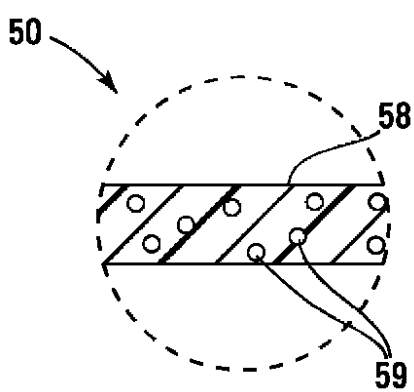
【図 5】



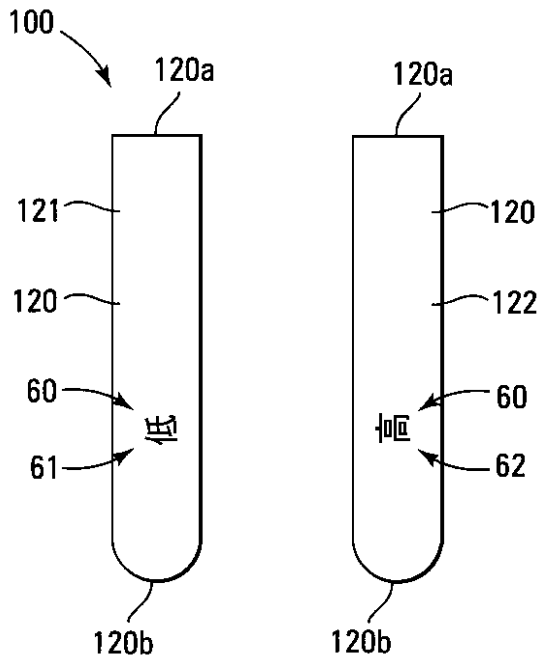
【図 6】



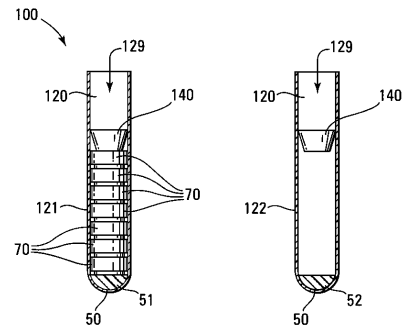
【図 7】



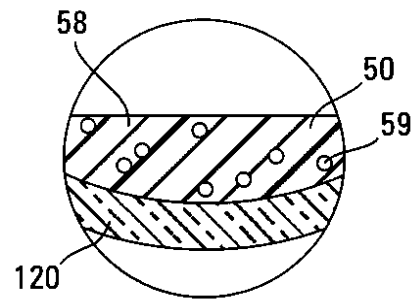
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 ダニエル ダブリュ. メイヤー

アメリカ合衆国 55092 ミネソタ, ワイオミング, トリーオークス サークル 19403

Fターム(参考) 2G054 AA01 CA08 CE02 EA01 FA28 JA08