

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4625390号  
(P4625390)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日(2010.11.12)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>GO 1 N 27/30</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 1 N 27/30	3 1 1 Z	
<b>GO 1 N 27/401</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 1 N 27/30	3 1 3 A	
<b>GO 1 N 27/26</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 1 N 27/26	3 9 1 Z	

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-277127 (P2005-277127)	(73) 特許権者	599082218
(22) 出願日	平成17年9月26日 (2005. 9. 26)		メトラートレド アクチェンゲゼルシャ フト
(65) 公開番号	特開2006-105978 (P2006-105978A)		スイス国、8606 グライフェンゼー、 イム・ラングアッハー
(43) 公開日	平成18年4月20日 (2006. 4. 20)		Im Langacher, 8606 Greifensee, Switzer land
審査請求日	平成20年7月29日 (2008. 7. 29)		
(31) 優先権主張番号	04104850.5	(74) 代理人	100089705
(32) 優先日	平成16年10月4日 (2004. 10. 4)		弁理士 社本 一夫
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100076691
			弁理士 増井 忠式
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電位差測定のための基準電極及び基準電極を監視するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気絶縁材料からなるハウジング(2, 24)を備えた電位差測定のための基準電極であって、前記ハウジングが、液体基準電解質(6)と共に該電解質内に浸漬される導電体部材(8)を含んでいる少なくとも1つの中空空間(4)を備えており、前記ハウジングは更に、前記基準電解質(6)に対して透過性である膜であって前記基準電解質(6)が該膜を介して前記ハウジング(2, 24)の外側にある測定媒体(10)と接触状態となる少なくとも1つの膜(12)を備えており、前記膜(12)を介する前記基準電解質(6)の流出をもたらすための手段が設けられており、前記中空空間(4)内には第1の電気接触部材(20, 36)が配置されており、該第1の電気接触部材(20, 36)は、前記基準電解質(6)の液面(18)が閾値(F<sub>s</sub>)より下へ降下しない限り前記接触部材が前記基準電解質(6)内に浸漬されるような形態で配置されており、前記液面(18)が前記閾値(F<sub>s</sub>)より下へ降下した場合には前記基準電解質(6)内に浸漬されないようになされている前記基準電極であって、

監視装置(46)と協働して、前記導電体部材(8)と前記第1の電気接触部材(20, 36)との間で測定することができる電気抵抗を監視することを特徴とする基準電極。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の基準電極であって、

前記基準電解質(6)が、前記測定媒体(10)よりも高い圧力下に置かれていることを特徴とする基準電極。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の基準電極であって、  
前記第 1 の電気接触部材 ( 3 6 ) が、前記ハウジング ( 2 ) の長手軸線 ( L ) の周りにリング形状で形成されていることを特徴とする基準電極。

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のうちのいずれか一項に記載の基準電極であって、  
前記第 1 の電気接触部材 ( 3 6 ) が、前記中空空間の境界を定めているハウジングの壁 ( 2 ) の内側に配置されていることを特徴とする基準電極。

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のうちの一項に記載の基準電極であって、  
前記第 1 の電気接触部材 ( 3 6 ) が導電性コーティングによって形成されていることを特徴とする基準電極。

10

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のうちのいずれか一項に記載の基準電極であって、  
測定電極 ( 2 6 , 3 0 ) を中心とする同心状の単一ロッド型の測定機構 ( 2 4 ) 内に配置されていることを特徴とする基準電極。

## 【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のうちのいずれか一項に記載の基準電極であって、  
前記中空空間 ( 4 ) の内側に第 2 の電気接触部材 ( 4 2 ) が配置されており、該第 2 の電気接触部材 ( 4 2 ) は、基準電解質 ( 6 ) が最大値 (  $F_M$  ) を超えない液面 ( 1 8 ) を有している限り前記基準電解質 ( 6 ) 内に浸漬され、前記基準電解質 ( 6 ) の液面 ( 1 8 ) が前記最大値 (  $F_M$  ) を超えると前記基準電解質 ( 6 ) 内に浸漬されるような形態で配置されていることを特徴とする基準電極。

20

## 【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のうちのいずれか一項に記載の基準電極を監視する方法であって、  
前記第 1 の電気接触部材 ( 2 0 , 3 6 ) と前記導電体部材 ( 8 ) との間に存在する電気抵抗 (  $R_1$  ) が、第 1 の閾値抵抗 (  $R_{1s}$  ) を超えるか否かについて監視することを特徴とする基準電極を監視する方法。

## 【請求項 9】

請求項 7 に記載の基準電極によって監視される請求項 8 に記載の基準電極を監視する方法であって、  
前記第 2 の電気接触部材 ( 4 2 ) と前記導電体部材 ( 8 ) との間に存在する電気抵抗 (  $R_2$  ) が、第 2 の閾値抵抗 (  $R_{2s}$  ) 以下に降下したか否かについて監視することを特徴とする基準電極を監視する方法。

30

## 【請求項 10】

請求項 8 又は 9 に記載の基準電極を監視する方法であって、  
前記第 1 の閾値抵抗 (  $R_{1s}$  ) を超えたとき及び適用可能な場合には前記第 2 の閾値抵抗 (  $R_{2s}$  ) 未満となる不足が生じた場合に、各々、関連する信号及び / 又はコマンド信号が発生されることを特徴とする基準電極を監視する方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、特許請求の範囲の請求項 1 の総括的な部分に記載された電位差測定のための基準電極及び該基準電極を監視するための方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

適正に機能するために安定した電位を有する基準電極を必要とする多くの電気化学センサーが知られている。広く知られたタイプの基準電極には、基準電極に含まれ且つ液体状態で存在する基準電解質が通過して測定媒体と接触状態とされる多孔質材料の膜が設けら

50

れている。この一般的な説明に適合する基準電極が電気化学測定機構の一部として DE 100 53 979 に提供されている。

【0003】

特に基準電極が化学的又は微生物学的なプロセスを監視し及び/又は制御するために使用される場合に、測定媒体は、膜を汚染し又は基準電解質内に浸入して基準電解質を希釈し又は汚染し得る。いずれの場合にも、基準電解質によって測定される電位の制御不可能な変化、従って測定値に対する悪影響が生じる結果となる。このような不所望な作用を避ける公知の方法は、基準電解質を測定媒体より高い圧力下に置き、それによって基準電解質がゆっくりとではあるが着実に膜を介して測定媒体内へ押し込まれる。このことは、測定媒体が基準電極内に浸透するのを防止し、更に、測定媒体に汚染堆積物が蓄積しないように機能する膜の連続的な洗い流しを提供する。しかしながら、基準電極の流出量を連続的に又は不連続な時間間隔で置換する必要があるであろう。

10

【0004】

この公知の従来技術による基準電極は、基準電解質の液面が異なるか又はいくつかの場合には監視することが不可能であるという欠点を有する。ガラス製のハウジングを備えた基準電極内の液面を視覚的に判定することは可能であるけれども、これは、特に連続的に動作し及び/又はいくつかの基準電極を含んでいる処理装置において、かなりの時間の浪費及び注意力を含み得る。更に、基準電極の内側は、多くの場合には、例えば、基準電極がアーマチャ内に設置されている場合又は基準電極が濁った測定媒体内に浸漬されている場合には、アクセス可能ではなく直接点検できない。(例えば、特許文献1参照)

20

【特許文献1】DE 100 53 979 公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、特に、上記の欠点を避けるために、改良された基準電極を提供すると共に基準電極を監視する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

これらの目的は、特許請求の範囲の請求項1に規定されている基準電極及び請求項8に規定されている方法によって達成できる。

30

本発明による基準電極は、電気絶縁材料からなるハウジングを含んでおり、該ハウジングは、液体基準電解質を含む少なくとも1つの中空空間と共に基準電解質内に浸漬された導電体部材を有している。前記ハウジングは更に、基準電極に対して透過性である少なくとも1つの膜をも有しており、該膜を介して、前記基準電解質はハウジングの外側の測定媒体と接触状態となることができる。更に、膜を通る基準電解質の流出をもたらしするための手段も存在する。第1の電気接触部材は、基準電解質の液面が閾値未満に降下した場合には、接触部材が基準電解質内に浸漬されないような形態で中空空間内に配置されている。基準電解質は、必ず良好な導電性を有しているので、接触部材だけでなく導電体部材が基準電解質内に浸漬されている場合には、第1の接触部材と導電性部材との間により低い電気抵抗が存在するであろう。この状況は、基準電解質の液面が十分に高い場合に存在する。そうでない場合、すなわち液面が低すぎる場合には、基準電極は、接触部材と導電体部材との間に電氣的接続を形成せず、これらの間の電気抵抗は液面の高さが十分高い場合よりも著しく高い。

40

【0007】

結局、本発明の監視方法によると、第1の接触部材と導電体部材との間に存在する電気抵抗が予め規定された第1の閾値抵抗を超えるか否かについて監視される。第1の閾値抵抗は、一杯まで充填された基準電極と不十分に充填された基準電極とにおいて各々測定される抵抗値の間にあるように選択される必要がある。通常は、これらの抵抗値は、全く著しい程度まで互いに異なり、その結果、適切な閾値抵抗を困難無く見つけることができる。本発明の有利な更に別の実施形態は特許請求の範囲内の従属項に規定されている。

50

## 【 0 0 0 8 】

膜を清浄に保つ必要があり且つ測定媒体による基準電解質の汚染を避ける必要がある膜を通る基準電解質の流出を達成するためのいくつかの可能性が存在する。特に、基準電解質の液面高さが測定媒体の液面高さよりも高い場合には、流出は重力作用を使用して発生させることができる。請求項 2 による好ましい実施形態においては、基準電解質は、測定溶液に対して、例えば 2 0 乃至 5 0 k P a ( 0 . 2 乃至 0 . 5 バール ) の過剰圧力のような高い圧力下に置かれる。

## 【 0 0 0 9 】

基準電極の上方部分から下方に配置されている中空空間の中間領域内へ到達するワイヤーの一部分又は金属ストリップの形態で第 1 の接触部材を提供することは、本願目的に適合しており且つ多くの用途に対して十分なものである。これと対照的に、請求項 3 に規定されている実施形態における第 1 の接触部材は、ハウジングの長手軸線を取り囲むリング形状の構造とされている。これは、反応器内に設置された基準電極を有する場合にしばしば起こるように、基準電極が傾斜せしめられた状態で設置されている場合に特に有利である。第 1 の接触部材のリング形状の構造の結果として、第 1 の接触部材の下方端部と基準電解質の液面との間の距離に影響を及ぼさない状態で、基準電極は長手軸線に関して任意に回転せしめられた位置に配置することができる。請求項 4 に従って、第 1 の接触部材を、中空空間を境界を定めているハウジングの壁の内側、例えば、基準電解質を含んでいる円筒形のハウジングの壁の内側に配置することは実用的である。請求項 5 に従って、第 1 の接触部材は、基準電極の極めてコンパクトな設計を可能にする導電性コーティングによって形成するのが有利である。

## 【 0 0 1 0 】

原理的には、基準電極は、それ自体のハウジングを備えた個々のアセンブリとして構成することができる。請求項 6 には、コンパクトで使い易い構造が規定されており、請求項 6 によれば、基準電極は、測定電極の周囲に同心状に配置されるのが好ましい基準電極を備えた単一ロッドの測定機構内に配置されている。

## 【 0 0 1 1 】

請求項 7 に規定されている構造においては、第 2 の電気接触部材は、基準電解質の液面が最大値を超えない限り該第 2 の電気接触部材が基準電解質内に浸漬されず、液体が最大値を超えた場合に第 2 の電気接触部材が基準電解質内に浸漬されるような形態で基準電極の中空空間内に配置されている。特に、以下の概念は、請求項 9 に規定されている監視方法の変形例を実行することを可能にする。請求項 9 に規定されている監視方法においては、第 2 の接触部材と導電体部材との間に存在する電気抵抗が第 2 の閾値抵抗より小さいか否かについて監視される。

## 【 0 0 1 2 】

請求項 1 0 に規定されている方法の実施形態においては、監視されている抵抗が第 1 の閾値抵抗を超えたとき及び適用可能な場合には監視されている抵抗が第 2 の閾値抵抗未満まで降下したときに、警告信号及び / 又は制御信号が発生される。警告信号は、基準電解質を補充する必要があり且つ適用可能な場合には最高液体に到達し、従って、補充過程が完了したことをユーザーに警告する機能を果たす。しかしながら、動作が自動化されている場合には、制御信号を使用して基準電解質が基準電極に付加される補充過程を開始することも可能であり、最高液面に達したときに補充過程は終了される。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 3 】

以下、図面を参照して本発明の実施形態をより詳細に説明する。図 1 及び 2 に示されている基準電極は、液体基準電解質 6 と共に基準電解質 6 内に浸漬されている導電体部材 8 を含んでいる内側中空空間 4 を備えたガラス製のハウジング 2 を有している。図示された作動状態においては、基準電極の長手軸線 L は、ほぼ垂直方向に整合されており、その底部は測定媒体 1 0 内に浸漬されている。ハウジング 2 は更に、基準電極の底部に配置され且つ基準電解質に対して透過性であって基準電解質 6 がハウジングの外部に存在する測定

10

20

30

40

50

媒体 10 と接触できるようにする膜 12 を有している。基準電極は、例えば、それ自体公知であり且つ導電体部材 8 が塩化銀によってコーティングされた銀線であり、基準電解質 6 が例えば塩化カリウムの 3 モル溶液である種類の  $Ag / AgCl$  電極とすることができる。膜 12 は、例えば、多孔質のセラミック材料からなるプラグによって形成されている。

#### 【0014】

基準電極は更に、導電体部材 8 のための密閉された通路を備えた頂部閉塞部材 14 を含んでいる。頂部閉塞部材 14 は更に、一方では電解質の補充のために設けられるが、他方では中空空間 4 が圧力下に置かれるようにもさせる穴 16 を有している。中空空間 4 と、該中空空間内に含まれている基準電解質 6 とは、例えば、20 乃至 50 kPa (0.2 乃至 0.5 パール) の過剰圧力下に置くことができ、この圧力は、基準電解質 6 を膜 12 を介してゆっくりとはあるが連続的に測定媒体 10 内へ押し出す作用を有する。その結果、膜 12 の汚染及び基準電解質内への測定媒体 10 の不所望な浸透が防止される。

#### 【0015】

しかしながら、基準電解質 6 の連続的な流出は、その液面 18 が次第に降下し、例えば、図 1 に示されている初期の高い液面  $F_H$  から図 2 に示されている低い液面  $F_T$  まで降下するという結論に達する。電解質の液面 18 が更に膜 12 まで降下することは、降下につながり且つ最終的には基準電解質 6 の所望の流出が全く無くなるので望ましくない。この状況を避けるための一つの手段として、液面を監視できるようにする第 1 の電気接触部材 20 が中空空間 4 内に配置されている。

#### 【0016】

導電体部材 8 と同様に、第 1 の接触部材 20 が、頂部閉塞部材 14 内の密閉された通路を通り、中空空間 4 の内側に到達している。第 1 の接触部材 20 は、その下方端部 22 が距離 A だけ膜 12 の上方端縁よりも高く配置されるような寸法及び配置とされている。図 1 から結論付けることができるように、基準電極が十分に充填されたとき、第 1 の接触部材 20 は基準電解質 6 内に浸漬される。このことは、図 2 に示された状態と対照的な状態を表している。図 2 の状態においては、電解質の液面 18 は、第 1 の接触部材 20 の底端部 22 より下にある液面  $F_T$  まで降下しており、その結果、第 1 の接触部材 20 は基準電解質 6 内に浸漬されていない。従って、下方端部 22 が電極ハウジングに関して配置されている高さが基準電解質 6 の液面に対する閾値  $F_S$  を規定している。液面が閾値  $F_S$  より下まで降下しない限り、第 1 の接触部材 20 は基準電解質 6 内に浸漬される。液面が閾値  $F_S$  より下まで降下した場合には、第 1 の接触部材 20 はもはや基準電解質 6 内に浸漬されない。

#### 【0017】

導電体部材 8 と第 1 の接触部材 20 との間の電気抵抗を測定することによって、第 1 の接触部材 20 が基準電解質 6 内に浸漬されているか否かが直接判定できる。実際的な事項として、これは、導電体部材の外側接点端子  $K_A$  と第 1 の接触部材 20 の外側接点端子  $K_1$  との間の抵抗  $R_1$  を測定することによって達成される。第 1 の接触部材 20 が浸漬されているときには、基準電解質 6 の良好な導電性により、この抵抗は比較的強く典型的には 100 k 未満である。反対に、第 1 の接触部材 20 が浸漬されていないときには、抵抗  $R_1$  は著しく高く典型的には 1000 k よりも高い。結論として、液面が閾値  $F_S$  より下まで降下すると、抵抗  $R_1$  の 10 倍以上増大によってそれ自体が明らかになる。

#### 【0018】

時間  $t$  の関数として上記の電気抵抗  $R_1$  が変化する形態の例が図 3 に図示されている。最初、すなわち、約 1800 秒まで時間では、抵抗  $R_1$  はほぼ一定であり且つ 60 k の概略数値を有している。約 1900 秒の時間において、 $R_1$  は突然にすなわち約 100 秒以内に約 1000 k の値まで上昇する。この場合に使用された測定器のレンジは、2100 秒の時間に大きく限界を超える 1000 k の上限を有していた。実用的な用途においては、抵抗  $R_1$  は、基準電極が満杯に満たされているときと基準電極が十分に充填されていないときとに、各々測定される抵抗値の間にあるように選択される必要がある予め規

10

20

30

40

50

定された好ましくは調節可能な第1の閾値抵抗  $R_{1S}$  を超える基準に対する適切な監視装置 46 (図1, 2及び4乃至6を参照) によって監視される。一つの例として、第1の閾値抵抗  $R_{1S}$  は 400 k の値に設定される。

【0019】

実際の尺度として、警告信号は、第1の閾値抵抗  $R_{1S}$  を超えたときに発生される。例えば、光学的及び/又は音響的信号装置をこの目的のために設けることができる。これは、基準電解質が補充される必要があること又は基準電極が置換される必要があることをユーザーに警告するために使用することができる。閾値抵抗  $R_{1S}$  を超えたときに、補充過程を開始させる補充装置に送られるコマンド信号を発生することも可能である。例えば、補充装置は、コマンド信号を受け取ったときに、所定量の基準電解質を基準電極内に噴射するようにプログラムすることができる。

10

【0020】

図1及び2から容易に結論付けることができるように、距離Aは、電解質の液面18が閾値  $F_S$  より下に降下した場合に限っては安全準備を表し、最初は膜12の上方に依然として存在して基準電解質6を補充するために全く必須となる前にある種の準備作動期間が残っているようにされる。適当な警告期間を付与するためには、大きな距離Aを選択すればするほど、基準電解質6の流出速度が速くなることは実用的である。

【0021】

図4は、単一ロッド型の測定機構として形成されている測定プローブと一体化されている更に別の基準電極を示している。この測定プローブは、底端部が測定媒体10内に浸漬されているガラス又はプラスチック製のプローブハウジング24を有している。プローブハウジング24は、中心チャンバ26と共に中心チャンバ26の周囲に同心状に配置されたリング状チャンバ28をも含んでいる。中心チャンバ26は、pH電極として形成された第1の半電池部材30を含んでおり、一方、基準電極として形成されている第2の半電池部材はリング状チャンバ28内に收容されている。2つの半電池部材の主要な設計構造はそれ自体公知であり、ここでは詳細に説明しない。pH電極の代わりに、測定プローブは、例えばレドックス電極のような別の半電池部材を含むことができる。

20

【0022】

リング状チャンバ28は、浸漬領域内に膜12を有しており、その最も上方部分に横充填穴32が付加的に設けられている。リング状のチャンバ28は更に、例えば塩化カリウムの飽和溶液のような基準電解質溶液6を更に含んでおり、該溶液内には塩化銀によってコーティングされた銀線が浸漬されていて導電体部材8として機能している。導電体部材8は、リング状チャンバ28の頂部閉塞部分34を介して外側の接点端子  $K_A$  まで密閉された通路内をたどっている。

30

【0023】

図4の基準電極は更に、同様に頂部閉塞部分34の密閉された通路内をたどり且つリング状チャンバ28内へ達している第1の電気接触部材20を含んでいる。第1の接触部材20は、その底端部22が膜12の上端縁よりも距離Aだけ高い位置に位置するような寸法及び配置とされている。第1の電気接触部材20は更に、外側接点端子  $K_1$  を備えている。上記した図1及び2の設計構造におけるように、第1の電気接触部材20の構造は、基準電解質6の液面が監視されるのを可能にする。監視特性に関して、リング状チャンバ28の内側空間は、図1及び2の基準電極の内側中空空間4と機能的に等価である。

40

【0024】

図5及び6は、第1の電気接触部材の設計に関してのみ図1及び2の基準電極とは異なる更に別の基準電極を示している。従って、図1及び2ばかりでなく図5及び6において同様に現れる構成要素は、同じ参照符号によって特定されており且つここでは説明しない。第1の電気接触部材36は、ハウジング2の内側に配置されている導電性のリング状の帯38を有しており、該リング状の帯のリング面は、ハウジング2の長手軸線Lにほぼ直角に延びている。距離Aは、第1の接触部材36の下方端縁と膜12の上方端縁との間に提供されている。導電性の細長いストリップ40がリング状の帯38からハウジング2の

50

上端までハウジング 2 の内側に延びており、ストリップ 40 は外側端子  $K_1$  を有している。リング状の帯 38 と細長いストリップ 40 とは、ハウジングの内壁上に横たわっている導電体軌道として設計されている。図示した実施例においては、細長いストリップ 40 は、ハウジングの内側の壁と頂部閉塞部材 14 の外側端縁との間に延びていて、それによって液体密の通路が形成されている。

【0025】

図 5 及び 6 を一緒に見ることによって結論付けることができるように、第 1 の接触部材 36 のリング形状の設計は、基準電極が斜めにすなわち垂直ではない状態で設置されている場合に特に有利である。斜めの取り付け状態は、実際にはしばしば使用され且つ例えば多くの反応容器を備えた所与の状態として指示される。細長いワイヤー又は細長いストリップとして形成されている第 1 の接触部材と異なり、リング状の帯 38 は、長手軸線 L に対するハウジング 2 の回転位置とは独立している基準電解質 6 の液面 18 までの最も短い距離を有している。従って、基準電極の作動中に基準電解質が流れ出すとき、第 1 の接触部材 36 と基準電解質 6 との間の接触が中断される状態である充填状態の閾値液面  $F_s$  は、回転位置に関係なく常に同じである。従って、回転位置は液面位置の監視に対する有害な結果を惹き起こすことが無く後においてさえ変えることができるので、第 1 の接触部材 36 を適用する際に基準電極の予期される回転位置を考慮する必要はない。

【0026】

しかしながら、同様に図 5 及び 6 から結論付けることができるように、膜 12 は、液面 18 に関して異なる高さの位置を占める。例えば、図 5 に示した第 1 の回転位置においては、膜は、依然として明らかに液面 18 の下方にあり、一方、図 6 による  $90^\circ$  回転した位置においては、液面 18 は膜 12 の若干上方にある。この影響は、リング状の帯 38 の下方端縁と膜 12 の上方端縁との間の距離 A の初期決定の際に考慮する必要がある。

【0027】

第 1 の接触部材 36 と基準電解質 6 との間の電氣的接触が、液面 18 が膜 12 の上方端縁まで降下したときに正確に中断されるべきである限定された場合を最初に考える場合には、距離 A は、ハウジング 2 が円筒形状とされている場合に以下のように選択されるべきである。

【0028】

$$A = D \tan \alpha$$

式中、D はハウジング 2 の内径を表しており、 $\alpha$  は、長手軸線 L が垂直線 V に対して傾斜せしめられている角度である。垂直設置の場合には、必要とされる距離 A はゼロに等しく、これは、ここで考えられている限られた場合を表している。傾斜角  $\alpha$  が大きい場合（基準電極の機能に鑑みると、角度  $\alpha$  は  $90^\circ$  よりも小さくなければならない）には、必要とされる距離 A は大きくなる。

【0029】

しかしながら、通常は、適当な警告期間を得るためには、実際的な選択が以下のような比較的大きな距離  $A'$  を選択するであろう。

$$A' = A_0 + D \tan \alpha$$

式中、 $A_0$  は常数である。円筒形状ではないハウジングに対しては、同程度に比較的複雑な特性の類似した幾何学的な考慮を詳細に論じなければならないであろう。

【0030】

個々の基準電極に対してここで説明されている第 1 のリング形状の接触部材 36 が、特に、単一ロッド型の測定機構を傾斜状態で設置することを意図されている場合に、単一ロッド型の測定機構内で同様に使用することができる。

【0031】

図 7 に示されている基準電極は、図 1 及び 2 の基準電極と同様の形状とされているが、第 2 の電気接触部材 42 を更に含んでおり、該第 2 の電気接触部材 42 は、同様に頂部閉塞部材 14 内を密閉状態で通されて中空空間 4 内へと達している。第 2 の接触部材 42 は、その下方端部 44 が上方閉塞部材 14 の下面から下方距離 B のところに配置されるよう

10

20

30

40

50

な寸法及び配置とされている。図 7 に示されている液面では、第 2 の接触部材 4 2 は基準電解質 6 内に浸漬されていない。電極ハウジングに対する第 2 の接触部材 4 2 の底端部 4 4 の高さ位置は、基準電解質 6 の液面のための閾値液面  $F_M$  を規定している。液面が閾値液面  $F_M$  を超えない限り、第 2 の接触部材 4 2 は基準電解質 6 内に浸漬されない。しかしながら、液面が最大液面  $F_M$  を超えると、第 2 の接触部材 4 2 は基準電解質 6 内に浸漬される。

【 0 0 3 2 】

導電体部材 8 と第 2 の接触部材 4 2 との間の電気抵抗を測定することによって、第 2 の接触部材 4 2 が基準電解質内に浸漬されているか否かを判定することができる。この判定を行う実際的な方法として、導電体部材 8 の外側接点端子  $K_A$  と第 2 の接触部材 4 2 の外側接点端子  $K_2$  との間の抵抗  $R_2$  が測定される。第 1 の接触部材 2 2 に関する文脈において既に説明したように、電気抵抗  $R_2$  の値は、同様に第 2 の接触部材 4 2 が基準電解質 6 内に浸漬されているか否かに著しく依存する。最大値  $F_M$  の上方まで液面が高くなることは、特に、例えば 1 0 0 0 k 以上から 1 0 0 k 未満まで抵抗  $R_2$  の著しい低下においてそれ自体が明らかになる。実際的な方法として、抵抗  $R_2$  が第 2 の閾値抵抗  $R_{2s}$  より下まで低下したときに警告信号が発生される。この目的のために、例えば光学的及び / 又は音響的信号装置を設けることができる。これは、基準電解質の補充が終了される必要があることをユーザーに警告するために使用することができる。抵抗  $R_2$  が第 2 の閾値抵抗  $R_{2s}$  より下方まで低下したときに、現在行っている補充サイクルを停止するコマンド信号を補充装置に対して送るために発生することも可能である。

【 0 0 3 3 】

図 7 に関してここに説明されている第 2 の接触部材 4 2 もまた、図 1 及び 2 に図示されている基準電極のみならず図 4 及び 5 に図示した基準電極において同様に使用することもできる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 4 】

【 図 1 】 図 1 は、満杯状態の基準電極の長手方向中央断面図である。

【 図 2 】 図 2 は、基準電極の液面が閾値より低い状態の図 1 の基準電極の長手方向中央断面図である。

【 図 3 】 図 3 は、図 1 及び 2 の基準電極の第 1 の電気接触部材と導電体部材との間の電気抵抗の時間特性グラフである。

【 図 4 】 図 4 は、満杯状態の単一口ッド型測定機構の長手方向中央断面図である。

【 図 5 】 図 5 は、傾斜状態で設置されている更に別の基準電極の長手方向中央断面図である。

【 図 6 】 図 6 は、位置が 9 0 ° 回転されている以外は、図 5 に示された基準電極と同じ基準電極の長手方向中央断面図である。

【 図 7 】 図 7 は、最大充填状態に近い更に別の基準電極の長手方向中央断面図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 5 】

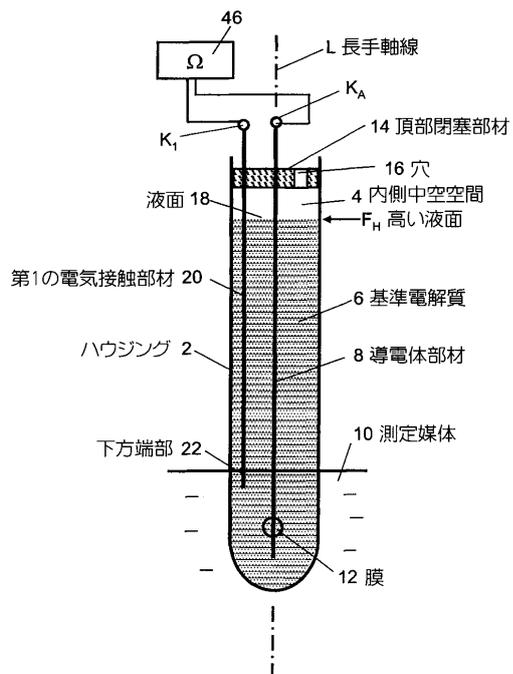
2	ハウジング、	4	中空空間、	6	基準電解質、	40
8	導電体部材、	10	測定媒体、	12	膜、	
14	頂部閉塞部材、	16	通路穴、	18	液面、	
20	第 1 の接触部材、	22	底端部、	24	プローブハウジング、	
26	中心チャンバ、	28	リング状チャンバ、	30	第 1 の半電池部材、	
32	補充穴、	34	頂部閉塞部、	36	第 1 の接触部材、	
38	リング状帯、	40	細長いストリップ、			
42	第 2 の接触部材、	44	下方端部、	46	監視装置、	
$F_H$	高い液面、	$F_T$	低い液面、	$F_S$	液面の閾値、	
$F_M$	液面の最大値、	$K_A$	外側接点端子、	$K_1$	外側接点端子、	
$K_2$	外側接点端子、	$R_1$	$K_1$ と $K_A$ との間の電気抵抗、			50

$R_2$   $K_2$  と  $K_A$  との間の電気抵抗、

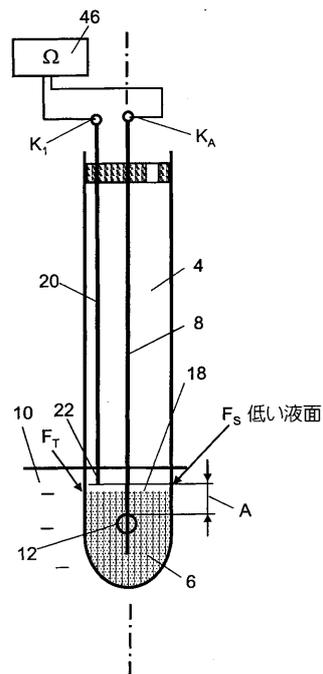
$R_{1S}$  第1の閾値抵抗、  $R_{2S}$  第2の閾値抵抗、

L 長手軸線、 垂直方向Vに対してLが傾斜している角度

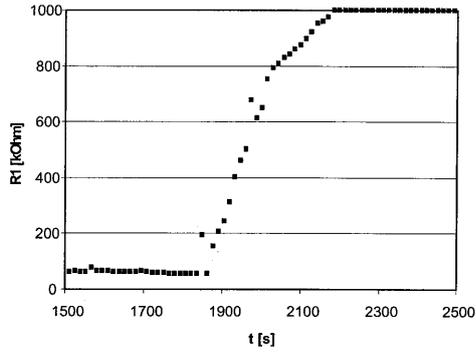
【図1】



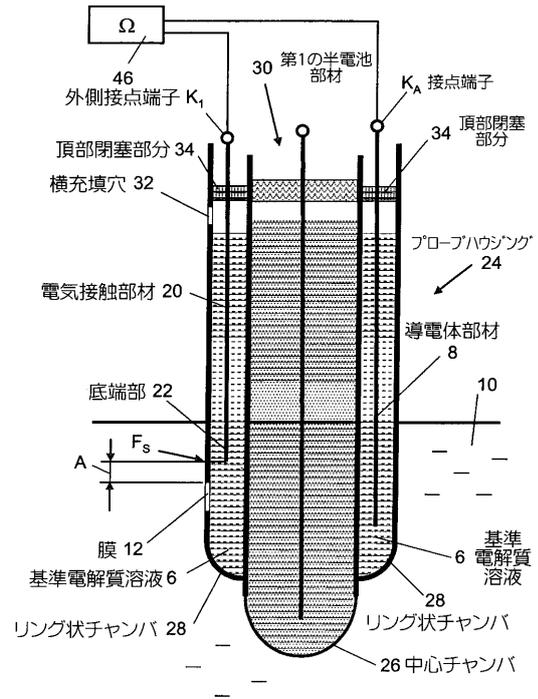
【図2】



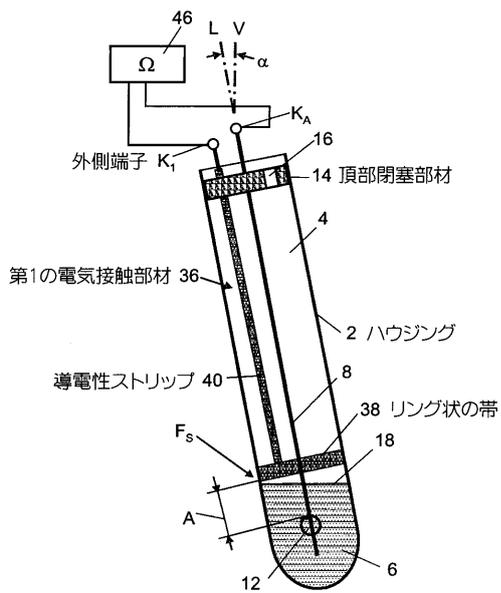
【図3】



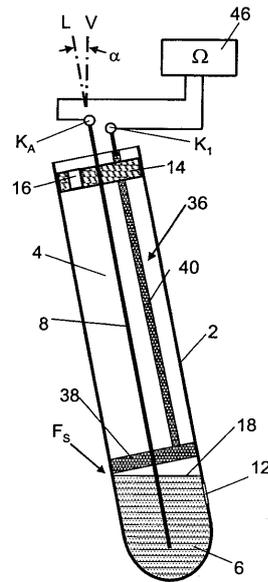
【図4】



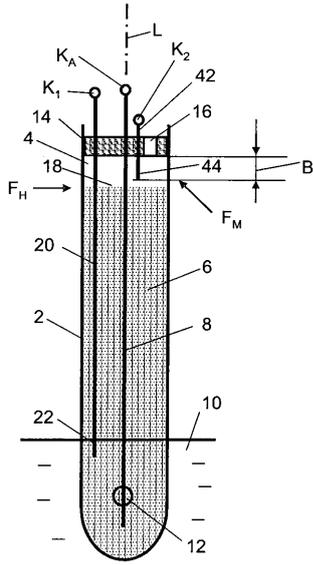
【図5】



【図6】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(72)発明者 フィリップ・エリスマン

スイス国 8610 ウスター, ベルタシュトラッセ 1バー

審査官 黒田 浩一

(56)参考文献 特開平09-080009(JP,A)

特開平08-145937(JP,A)

特開昭62-187244(JP,A)

特開2006-010684(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/26 - 27/49