(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3955262号
(P3955262)
(45)発行日　平成19年8月8日(2007.8.8)　(24)登録日　平成19年5月11日(2007.5.11)

(51)Int.Cl.		F I		
G01N 27/26	(2006.01)	G01N	27/26	391Z
G01N 27/30	(2006.01)	G01N	27/30	311Z
G01N 27/401	(2006.01)	G01N	27/30	313C

請求項の数 16　(全 15 頁)

(21)出願番号	特願2002-554705 (P2002-554705)
(86)(22)出願日	平成13年12月6日 (2001.12.6)
(65)公表番号	特表2004-525353 (P2004-525353A)
(43)公表日	平成16年8月19日 (2004.8.19)
(86)国際出願番号	PCT/IB2001/002330
(87)国際公開番号	WO2002/054056
(87)国際公開日	平成14年7月11日 (2002.7.11)
審査請求日	平成16年12月6日 (2004.12.6)
(31)優先権主張番号	101 00 239.4
(32)優先日	平成13年1月5日 (2001.1.5)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　599082218
メトラー－トレド　アクチェンゲゼルシャフト
スイス国、８６０６　グライフェンゼー、イム・ラングアッハー
Ｉｍ　Ｌａｎｇａｃｈｅｒ，　８６０６　Ｇｒｅｉｆｅｎｓｅｅ，　Ｓｗｉｔｚｅｒｌａｎｄ
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電位測定用プローブの残余供用時間判定法、該方法の実施装置、および該装置の使用法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

電位測定のための測定用プローブの残余供用時間を判定する方法であって、前記測定用プローブは、電解質は勿論その他に一次参照エレメント及び二次参照エレメントを含んでおり、前記測定用プローブの開口部から進行して行く電解質消耗が、前記一次参照エレメントに到達する前に前記二次参照エレメントに到達するように前記一次参照エレメント及び前記二次参照エレメントは、配置されている、測定用プローブの残余供用時間の判定方法において、

前記一次参照エレメントと前記二次参照エレメントとの間に生じている電位差（V_{12}）が所定の許容基準を満足しているか否かに関して該電位差を監視し、

前記許容基準に対する違反が発生したときに、前記測定用プローブの供用開始時点からの経過供用時間である基礎供用時間（t_G）として決定され、

前記基礎供用時間（t_G）から前記測定用プローブの残余供用時間（Δt_R）を算出する、

ことを特徴とする方法。

【請求項２】

前記許容基準に対する違反は、警告信号を発生させることを特徴とする請求項１記載の方法。

【請求項３】

前記電位差（V_{12}）の監視を実質的に連続的に行うことを特徴とする請求項１又は２

記載の方法。
【請求項４】
前記電位差（V_{12}）の監視を断続的に行うことを特徴とする請求項１又は２記載の方法。
【請求項５】
前記電位差（V_{12}）の監視において、信号のフィルタ処理が使用されることを特徴とする請求項１乃至４の何れか１項記載の方法。
【請求項６】
前記電位差の絶対値（$|V_{12}|$）が所定の許容基準範囲からの離脱が、前記許容基準に対する違反を見つける条件として使用されることを特徴とする請求項１乃至５の何れか１項記載の方法。
【請求項７】
前記電位差の第一の時間導関数の絶対値（$|V_{12}'|$）が１つまたは複数の所定の許容基準値を横切って変化することをもって前記許容基準に対する違反を見つける条件として使用されることを特徴とする請求項１乃至５の何れか１項記載の方法。
【請求項８】
前記電位差の第二の時間導関数の絶対値（$|V_{12}'|$）が１つまたは複数の所定の許容基準値を横切って変化することをもって前記許容基準に対する違反を見つける条件として使用されることを特徴とする請求項１乃至５の何れか１項記載の方法。
【請求項９】
前記基礎供用時間（t_G）に所定の乗数（ｍ）を乗じることによって前記残余供用時間（Δt_R）を算出することを特徴とする請求項１乃至８の何れか１項記載の方法。
【請求項１０】
前記許容基準に対する違反が発生した後に、前記電位差（V_{12}）が所定の警告基準を満足しているか否かに関して該電位差を監視し、そして
前記警告基準に対する違反が見つけられるときに、前記残余供用時間（Δt_R）をゼロに設定することを特徴とする請求項１乃至９の何れか１項記載の方法。
【請求項１１】
前記警告基準に対する違反は、警告信号を発生させることを特徴とする請求項１０記載の方法。
【請求項１２】
前記電位差の絶対値（$|V_{12}|$）が所定の所定の警告基準範囲からの離脱が、前記警告基準に対する違反を見つける条件として使用されることを特徴とする請求項１０又は１１項記載の方法。
【請求項１３】
前記電位差の第一の時間導関数の絶対値（$|V_{12}'|$）が１つまたは複数の所定の警告基準値を横切って変化することをもって前記所定の警告基準に対する違反を見つける条件として使用されることを特徴とする請求項１０又は１１項記載の方法。
【請求項１４】
前記電位差の第二の時間導関数の絶対値（$|V_{12}'|$）が１つまたは複数の所定の警告基準値を横切って変化することをもって前記警告基準に対する違反を見つける条件として使用されることを特徴とする請求項１０又は１１項記載の方法。
【請求項１５】
請求項１記載の方法を実行するための装置において、
ａ）前記測定用プローブは、電解質は勿論その他に一次参照エレメント及び二次参照エレメントを含んでおり、前記測定用プローブの開口部から進行して行く電解質消耗が、前記一次参照エレメントに到達する前に前記二次参照エレメントに到達するように前記一次参照エレメント及び前記二次参照エレメントは、配置されている測定用プローブと、
ｂ）前記測定用プローブの供用される時点からの経過供用時間（ｔ）を測定する計時手段と、

ｃ）前記一次参照エレメントと前記二次参照エレメントとの間に生じている電位差（V_{12}）を監視する監視手段と、
ｄ）前記測定用プローブの残余供用時間（Δt_R）を算出する算出手段と、
を備えたことを特徴とする装置。
【請求項１６】
請求項１５記載の装置の利用方法であって、
プロセス監視及び／またはプロセス制御の用途に用いることを特徴とする利用
【発明の詳細な説明】
【背景技術】
【０００１】
本発明は請求項１の前文による電位測定用プローブの残余供用時間の判定法に関する。さらに、本発明の範囲は該方法の実施装置並びに該装置の使用法をも包含する。
技術の状況
イオン濃度またはレドックス電位の電位測定用に広範囲に用いられるような測定用プローブは多孔質物質の半透膜を備えている。該半透膜は、通常測定用プローブ内に含まれる液体の形をした参照電解質および／またはブリッジ電解質を試験溶液と接触させるのに役立つ。とくに化学的または微生物的プロセス監視およびプロセス制御の用途の場合に、半透膜は測定結果をゆがめ得る汚染の影響をこうむることがある。
【０００２】
ＤＥ３４　０５　４３１　Ｃ２に開示されている他の測定用プローブは半透膜を有せず、あまり汚染され難い。このプローブは参照エレメント及び電解質を含有する少なくとも１つの密閉空間をもった電気絶縁物質のハウジングを有する。このハウジングは少なくとも１つの開口部を有し、それを通じて電解質を、ハウジング外の溶液、すなわち測定を行うべき媒質と接触させることができる。ハウジング内の密閉空間には、電解質とともに測定用プローブの充填物塊を形成するイオン透過性で微孔質の高粘度ポリマー物質が満たされている。このような構造物は、測定する溶液がひどく汚染されているとしても、参照エレメントで測定された電位は極めて一定であることを保証する。さらに、測定用プローブは１０バールを著しく上回る圧力レベルを持続することができる。
【０００３】
前記の測定用プローブは、プローブの累積供用時間が増すにつれて、最初はポリマー物質中に含まれている電解質が次第に試験溶液中に移行して、ハウジング内のポリマー物質中の電解質消耗を漸次広げる結果になる。ポリマー物質の増大する電解質消耗は、測定用プローブのエージングプロセスともいい、電解質消耗が最後に参照エレメントに到達するときには、参照エレメントにおいて測定した電位に変化があるという好ましくない結果を生じる。異常な測定結果のリスクをさけるには、したがって測定用プローブのエージングプロセスの監視が必要である。とくに、電解質消耗が参照エレメントに近ずきつつあるとき、すなわち、プローブを供用し続け得る間にまだ十分な時間が残っている時点において、あらかじめ十分に検知することができなければならない。
【０００４】
ＤＥ　３４　０５　４３１　Ｃ２によって、電解質消耗の進行を検知する問題は、中性塩水溶液中の、均一に分散した中性塩粒子と等輸送数（ｅｑｕａｌ　ｔｒａｎｓｐｏｒｔ　ｎｕｍｂｅｒ）のイオンとの懸濁液からなる電解質を用いることによって解決することができる。ポリマー物質と中性塩懸濁液はともに懸濁状態の塩粒子による濁った外観を呈するゲルを形成する。濁りはエージングプロセスの進行とともに漸次消滅するので、測定用プローブのエージング状態を視覚的に検知することができる。濁りの減少の理由は、最終状態が実質的にいかなる懸濁粒子も残存しない状態に達するまで懸濁中性塩粒子が絶えず溶解し、その結果濁度が著しく減少することにある。エージングプロセスにおいて、中性塩粒子を均一に懸濁させるゲルの混濁部分と中性塩粒子が溶解した比較的透明な部分との間に明らかに目に見える境界線の生成が認められた。ハウジングの開口部から参照エレメントに向かう境界線の進行状況は視覚観察によって確認することができる。境界線の現

在位置および進行速度に基づいて、エージングの現在位置及び速度に関する結論を導き出し、したがって測定用プローブの残余供用時間を予測することができる。

【０００５】

しかし、ＤＥ　３４　０５　４３１　Ｃ２による測定用プローブには幾つかの欠点がある。エージング状態を監視してプローブの残余供用時間を判定するには、測定用プローブの密閉空間内を明確に見得ることが必要である。これはハウジング用に不透明物質の使用を妨げ、かつまたハウジングが表面付着物によって汚染する場合には透明ハウジングに関する問題も提起する。たとえば着色物質の浸出または試験溶液からの汚損粒子の浸透によって密閉空間内のゲルが変色又は汚染する場合には、さらに深刻な問題が起こり、電解質消耗の境界線を視覚で検知することを実質的に不可能にするかもしれない。境界線を目に見えるようにするには、電解質が、中性塩水溶液中の、中性塩の均一に分散した粒子と等輸送数のイオンとの懸濁液である必要のあること、すなわち他の種類の電解質を測定用プローブへの使用から排除する条件をさらに欠点として数えなければならない。

【０００６】

発明の説明

本発明の目的は上記の不利益の無い残余供用時間の改良判定法を提案することにある。本発明の別の目的は該方法の実施装置を提供し、かつ該装置の使用を提案することにある。

【０００７】

前記の目的は請求項１に規定した方法、請求項１５に規定した装置、及び請求項１６に規定した装置の使用によって達成される。

本発明による方法は電解質のみならず一次参照エレメント及び二次参照エレメントを含有する測定用プローブにどれだけ多くの供用時間が残っているかを判定するのに役立ち、この場合に参照エレメントは測定用プローブの開口部から進行する電解質消耗が一次参照エレメントに到達する以前に二次参照エレメントに達するように配置される。本発明の方法のもとでは、一次参照エレメントおよび二次参照エレメントのそれぞれの電位差を所定の許容基準に照らして監視する。監視結果が許容基準に合致しなくなる場合には、プローブを供用して残余供用時間算出の基礎として用いた時点から経過した供用時間を判定する。

【０００８】

本発明の方法の場合には、測定用プローブ内の密閉空間が視覚観察に利用可能である必要はない。従って、該方法は、とくに不透明ハウジングを有する測定用プローブ、またはプローブ－ホルダーアッセンブリに装着されている測定用プローブを使用することもできる。さらに、場合により汚染しているか、または泡状の試料溶液用に測定用プローブを用いる場合には、該方法にプローブハウジングが汚染物で覆われている測定用プローブを用いることもできる。また、電解質消耗領域の境界線はもはや眼に見える必要はないので、電解質の選択が、中性塩水溶液中の、均一に分散した中性塩粒子と等輸送数のイオンとの懸濁液を使用する必要性によって限定されることがないために、本発明の方法の適用範囲はさらに拡大される。とくに、本発明の方法は、適当な溶剤中の、中性塩の飽和または近飽和溶液、たとえば水中の塩化カリウム近飽和溶液からなる電解質を有する測定用プローブを用いることもできる。プローブが供用された時点から許容基準が適合しなくなる時点までの経過供用時間を判定して、残余供用時間を計算する基礎として経過供用時間を用いる考え方の場合には、実際に用いられる供用条件下の残余供用時間のより信頼し得る予測をもたらす測定用プローブのエージング速度を考慮に入れる。

【０００９】

本発明による装置は電解質のみならず一次参照エレメント及び二次参照エレメントを有する電位測定用プローブを含み、その場合に測定用プローブの開口部から進行する電解質消耗が一次参照エレメントに達する前に二次参照エレメントに到達するようにに参照エレメントを配置する。該装置はさらに測定用プローブが供用された時点から経過供用時間を判定する手段、一次参照エレメントに二次参照エレメントとの電位差を監視する手段、お

よび測定用プローブの残余供用時間を計算する手段をも含む。計算結果は表示装置に表示され、かつ／または通常の手段によってさらに処理することができる。

【００１０】

本発明による装置はプロセス監視用及び／またはプロセス制御用に有利に用いることができる。

本発明の有利な態様は添付クレームに記載されている。

【００１１】

クレーム２の態様によれば、許容基準に対する検知された違反は警告信号を発生させる。警告信号は、たとえば光学的及び／または音響学的表示形式、とくに測定用プローブの修理または交換のような適切な工程を準備すべきメッセージの形式をとることができる。

【００１２】

クレーム３は電位差の実質的連続監視を必要とする。代わるべきものとして、クレーム４は電位差を断続的、例えば周期的に監視する場合を含む。

クレーム５は電位差の監視における信号のフィルタ処理の使用を追加する。これは、時間の関数としての電位差が変動及びノイズを受けやすい場合にとくに有利である。

【００１３】

原則として、許容基準を設定するかまたは許容基準に対する違反として何を数えるべきかに関して定義を下すいくつかの可能性がある。クレーム６によれば、許容基準に対する違反は電位差の絶対値が所定の許容範囲を離脱する瞬間に生じる。クレーム７によれば、許容基準に対する違反は電位差の第一の時間導関数の絶対値が１つまたは複数の所定の許容値を横切って変化する事象として定義される。

【００１４】

これは電位差を時間の関数として監視することを意味する。クレーム８によれば、許容基準に対する違反は、電位差の第二の時間導関数の絶対値が１つ以上の所定の許容値を横切って変化する事象と定義される。

【００１５】

原則として、測定用プローブが供用された時点から許容基準に対する違反の時点まで経過した供用時間の量を表す基礎供用時間を用いることによって測定用プローブの残余供用時間を算出する幾つかの方法がある。実例として、残余供用時間は基礎供用時間に所定の係数を乗ずることによって算出することができる。クレーム１０は、許容基準に対する違反に続き所定の警告基準に対して電位差を監視し、かつ警告基準に対する違反に続いて残余供用時間をゼロに設定する有利な概念を含む。クレーム１１は警告基準に対する違反が警告信号を発生させるという特別の特徴を付加する。警告基準を含む態様は、とくに電解質消耗がすでに一次参照エレメントに到達した後に測定用プローブを使用し続けるリスクに対して供用安全性の補足的方策をもたらし、そしてこれは残余供用時間の表示が気づかれないか、または無視された場合に起こるであろう。

【００１６】

許容基準と同様に、警告基準を設定するかまたは警告基準に対する違反として何を計測すべきかに関して定義を下すいくつかの可能性がある。警告基準に関する好ましい態様がクレーム１２ないし１４に含まれている。

【００１７】

発明の態様

図１は通常電極シャフトと呼び、電気絶縁物質、たとえばガラスまたはポリアリールエーテルケトン（ＰＡＥＫ），とくにポリエーテル－エーテルケトン（ＰＥＥＫ）のようなポリマー物質からなる円筒状ハウジング２を有する参照電極として構成される測定用プローブを示す。ハウジング２は一次参照エレメント６、二次参照エレメント８ならびに電解質１０を含む密閉空間４を包囲する。ハウジング２は測定用プローブを試料溶液（図示せず）中に浸漬するときに、電解質１０を試料溶液と接触させるように開口部１２を有する。図示例において、開口部１２がハウジング２の末端部１４の通過孔として形成されている。密閉空間４には電解質８とともに充填物塊１６を形成するイオン透過性で高粘度の微

孔質ポリマー物質が充填されている。充填物塊１６が開口部１２を経てハウジングから流出しないように、充填物塊は測定用プローブの通常の供用温度範囲において高粘性またはさらに固体状態でなければならない。この基準に合致するポリマー充填物塊としてはアクリリアミドとＮ，Ｎ[1]－メチレン－ビス－アクリルアミドとのコポリマーが試験されて実証ずみである。

【００１８】

一次参照エレメント６は一側面が開放されているカートリッジ１８として構成され、公知の電位の一次電極２０を含有する。たとえば、一次電極は、一次電解質２４中に浸漬されている塩化銀ワイヤ２２を有するＡｇ／ＡｇＣｌ電極として構成されている。一次電解質２４がカートリッジ１８の開口端２６から流出しないように、一次電解質２４はイオン透過性で微孔質のポリマー物質、好ましくは充填物塊１６と同じ物質の細孔内に密封されている。開口端２６から遠く離れた側面にある一次参照エレメント６は、導線２８、たとえば白金線を介して一次電極２０と導通するプラグイン接点３０を有する。プラグイン接点３０は測定用プローブのヘッダー３２内またはハウジグ外に含まれる回路エレメントへの接続に役立つ。さらに、一次参照エレメント６は、たとえばガラスまたはポリマー物質の封止プラグ３４を含有して、プラグイン接点３０が一次電解質２４に触れないようにしている。カートリッジ１８の末端に開口部２６を有する代わりに、必要に応じて一次対照エレメント６は側方の開口部を有することもできよう。

【００１９】

本発明の実施例として図１に示した測定用プローブは一次参照エレメント６と実質的に同一の二次参照エレメント８を有する。したがって、二次参照エレメント８は開口端３８を備えたカートリッジ３６および二次電解質４４中に浸漬される塩化銀ワイヤを有するＡｇ／ＡｇＣｌ電極として構成された二次電極４０を有する。二次電解質４４はイオン透過性で微孔質のポリマー物質、好ましくは充填物塊１６と同じポリマー物質の細孔内に密閉されている。さらに、二次参照エレメント８は導体４６、たとえば白金線を介して二次電極４０と導通するプラグイン接点４８を有する。プラグイン接点４８は測定用プローブのヘッダー３２内またはハウジング２外に含まれる回路エレメントへの接続に役立つ。さらに、二次参照エレメント８は、たとえばガラスまたはポリマー物質の封止プラグ５０を含有してプラグイン接点４８が二次電解質４４に触れないようにしている。

【００２０】

図１で分かるように、一次参照エレメント６及び二次参照エレメント８は測定用プローブ内に、平行ではあるがジグザグ位置に配設され、一次参照エレメント６の開口端２６は二次参照エレメント８の開口端３８よりも開口部１２から遠くに離れている。さらに詳細に後述するように、ジグザグ配置は、電解質消耗領域５４の進行する境界前線５２が一次参照エレメント６に達する前に二次参照エレメント８に到達するという効果を有する。

【００２１】

好ましい選択として、電解質１０、一次電解質２４、および二次電解質４４は塩化カリウム水溶液中のミクロ微粒状塩化カリウム懸濁液を含有する。懸濁した塩化カリウムの比率は少なくとも３０％でなければならず、かつポリマー物質の乾量に対して１５００％ほど多くてもよい。好ましい範囲は１００％から８００％であって、２００％から４００％がもっとも好ましい。水溶液の代わりに、塩化カリウムの部分水溶液、たとえば水とグリセリンまたはエチレングリコールとの混合物中の塩化カリウム溶液を用いることもできる。これは水の蒸気分圧を下げる効果を有し、とくに高温での適用に望ましい。あるいはまた電解質１０および／または一次電解質２４および／または二次電解質４４はポリマー物質とともに固相電解質を形成することができよう。

【００２２】

測定用プローブのエージング状態が累積供用時間の増大とともに進行するにつれて、電解質１０、すなわち充填物塊１６中に当初含まれたカリウムイオンと塩化物イオンの増加部分が試料溶液中に移行する。その結果、密閉空間４内に電解質消耗領域５４が発達し、該領域５４の境界前面５２は開口部１２から測定用プローブの内部に向う方向に進行する

。境界面５２は懸濁したすべての塩化カリウム粒子が溶解した充填物塊１６の電解質消耗領域５４と、塩化カリウム粒子をなお含有する非消耗領域５６との境界を示す。

【００２３】

ＫＣｌ粒子の懸濁液の代わりに、たとえば塩化カリウムが約３モル濃度の水中近飽和溶液を用いることもできよう。しかし、充填物塊１６中に分散した塩化カリウムの初期の量は懸濁状態の電解質の場合よりも少ないのでこれには測定用プローブが短い供用時間を有するという欠点がある。図１の実施例において、電解質消耗領域の境界前線５２は実質的にハウジング２の縦方向の軸Ａに沿って進行する。境界線５２が図１に示すように、二次参照エレメント８の開口端３８に到達して、早くも通り過ぎた後、二次参照エレメント８の内部は二次電解質４４が消耗する。これは二次電極４０の予め一定の電位V_2の変化をもたらす。測定用プローブの連続使用の場合には、境界線５２は一次参照エレメント６に向かって進行すると思われ、その場合には一次電極２０の電位V_1の変化を生じるであろう。

【００２４】

図２は電解質消耗の境界前線の進行経路が著しく長くされた測定用プローブを示す。測定用プローブは電気絶縁物質、たとえばガラスまたはポリアリールエーテルケトン（ＰＡＥＫ），とくにポリエーテルーエーテルケトン（ＰＥＥＫ）のようなポリマー物質の円筒形ハウジング１０２を有する。ハウジング１０２内の密閉空間１０４は一次参照エレメント１０６、二次参照エレメント１０８、ならびに電解質１１０を含有する。ハウジング１０２の端末部分１１４には開口部１１２がある。密閉空間１０４には電解質１１０とともに充填物塊１１６を形成するイオン透過性で高粘度の微孔質ポリマー物質が充填されている。充填物塊１１６は図１の実施例と同じ組成を有するのが好ましい。

【００２５】

図２に示すように、一次参照エレメント１０６は、ハウジング１０２に対して実質的に平行に延びて、一端で開口する内部管１１８を有するカートリッジとして構成され、内部管１１８の開口端１２０が測定用プローブハウジング１０２の開口部１１２と反対方向に向くように配置されている。一次参照エレメントは公知の電極電位を有する一次電極１２２を含有する。図示例において、一次電極は、端部で塩化物化されて、一次電解質１２６中に浸漬される銀線１２４を有するＡｇ／ＡｇＣｌ電極である。一次電解質１２６が内部管１１８の開口端１２０から流れ出さないように、電解質をイオン透過性で微孔質のポリマー物質、好ましくは充填物塊１１６と同じポリマー物質の細孔内に密閉する。銀線１２４の塩素化末端部分１２８は内部管１１８の密閉端１３０の近傍に配置するのが有利である。ハウジング１０２のヘッダー部分１３４におけるシール１３６、たとえばガラスまたはプラスチックシールを介して、導線１３２、たとえば白金線が銀線１２４を、外部プラグイン接点１３８に接続する。

【００２６】

二次参照エレメント１０８は内部管１１８の開口端近傍に配置され、かつ端部で塩素化される銀線１４２の付いた二次電極１４０を有する。塩素化銀線を内部管１１８の開口端１２０近傍の一次電解質１２６の一部に浸漬する。したがって、この場合には一次電解質も二次電解質として役立つ。二次電極１４０をハウジング１０２のヘッダー部分１３４のシール１３６に延びる導線１４４によって外部プラグイン接点１４６に接続する。

【００２７】

図２の実施例において、電解質消耗領域は、開口部１１２から内部管１１８の開口端までまず上方に導く経路に沿って進行し、次いで下降方向に転じ、続いて内部管を最後まで通って密閉端１３０近傍領域に至る。図２は電解質消耗部分の境界前線１４８がすでに内部管１１８の内部に進行した状況を示す。

【００２８】

前記装置に代わるものとして、図３は二次電極１４０ａをカートリッジ管１１８の外側に配置した構造を示す。好ましくは、塩化物端部を有する銀線１４２ａは内部管１１８の開口端１２０のすぐ外側の電解質１１０の一部に浸漬されている。

【００２９】
図面に示す導線電極の代わりに、それ自体公知の概念を有する導電路の形をした電極を用いることもできよう。前記態様のいずれか１つにおいて、該導電路をカートリッジ状の参照エレメントの内もしくは外壁面またはプローブハウジングの内壁面に付着させることができよう。
【００３０】
イオン濃度またはレドックス電位の測定を意図する前記態様以外に、片ロッドの測定鎖中に本発明の測定用プローブを包含させることもできる。この場合には、測定用電極、たとえばｐＨ電極を測定用プローブに添加する必要がある。好ましい構造としては、たとえばＤＥ　３４　０５　４３１　Ｃ２の図４に示すように、測定用電極を、管状参照電極内部を縦方向に延びる中心管として配置する。
【００３１】
本発明の方法では、図２の測定用プローブの殘余供用時間は下記の説明に従って判定される。この方法は同種の他の測定用プローブにも同様に適用可能である。
測定用プローブを機能させる場合に、一次参照エレメント１０６を、たとえばプロセス監視用および／またはプロセス制御用に、通常のように一定の方法に従って電位測定を行うために使用する。一次電極１２２の電位V_1は、該測定の参照電位として機能するので、できるだけ一定でなければならない。しかし、電解質消耗領域の境界前面１４８が一次電極１２２に到達した時にはもはやこの条件は満足されない。この好ましくない事象の十分な事前警告を与えるために、本発明は二次電極１４０の電位V_2、より具体的には電位差$V_{12}=V_1-V_2$を監視する概念を提案する。V_{12}の監視は連続的又は間欠的、例えば周期的に行うことができる。
【００３２】
図４は、図２の測定用プローブの経過供用時間の関数としての電位V_1及びV_2並びに電位差V_{12}の例を示す。グラフは３つの特異な時間セグメントＡ、ＢおよびＣのパターンを示し、これらについては後で説明する。
【００３３】
新規または再生測定用プローブを供用している場合に、時刻ｔ＝０後の消耗境界線１４８は開口部１１２の極く近傍にある。一次電極１２２及び二次電極１４０が実質的に同一構造を有する場合には、それぞれの電位V_1およびV_2はほゞ等しく、また電位差V_{12}は無視できるほど小さいであろう。しかし実際には、一次電極と二次電極との間に明白な差があるので、すでに始めから少なくとも小さな電位差V_{12}が存在するであろう。図４の実施例の場合には、V_1およびV_2はいずれも初めに負で、電位差V_{12}は負の値V_Aを有する。消耗境界線１４８が開口部１１２と二次電極１４０との間の領域にありさえすれば、電位V_1およびV_2ならびに電位差V_{12}は実質的に一定のままである。この状態は図４の時間セグメントＡに特有のものである。
【００３４】
ある長さのプローブの供用後に、消耗境界線が二次電極１４０に近づくにつれて、二次電極の電位V_2が変化しはじめ、さらに消耗境界線が二次電極を通り過ぎた後新しい、実質的に一定の値を取る。図４の実施例において、V_2の新しい値は正である。同時に、電位差V_{12}は初期値V_Aから新規値V_Bまで第１の段階的転移点を通過する。続く時間間隔Ｂの間に、電位差V_{12}は実質的に一定のままである。この時間間隔中に、消耗境界線１４８は二次電極１４０と一次電極１２２との間の領域にある。これは図２に示す状態に相当する。
【００３５】
消耗境界線１４８が一次電極１２２に達すると、電位V_1に変化が生じる。図示例において、変化は段階的増大の形状を有する。その結果、電位差V_{12}は、図４の実施例において、値V_Bから値V_Cまでの第２の段階的転移として現れる類似の変化を受ける。
【００３６】
前記実施例から結論づけられるように、電位差V_{12}における第１の段階的変化は消耗境

界線が二次電極に達し、したがって一次電極電位の差し迫った好ましくない変化に対する事前警告として役立つことができることを示す。事前警告は時間間隔Ｂに実質的に等しい事前警告時間とともに生じる。時間間隔Ｂは一方では２つの参照エレメントが互いに相殺する距離Ｌにより、他方では消耗境界線が進行する速度による。さらに進行速度は物質の性質ならびに測定用プローブの供用条件による。

【００３７】

測定用プローブの供用において、所定の許容基準に対して電位差V_{12}を監視する。電位差V_{12}が許容基準に適合しなくなると、基礎供用時間t_Gはプローブの供用開始時点からの経過供用時間として判定される。その目的によって、電解質消耗領域前線が二次電解質に到達する時点に、基準に対する違反がほゞ生じるように許容基準を設定する。図４の実施例に関しては、許容基準に対する違反が電位差V_{12}の第１の段階的変化の領域に生じるように許容基準が設定されよう。基礎供用時間t_Gが判定された後、測定用プローブの残余供用時間$\triangle t_R$を基礎時間長さの関数として算出する。本発明の考え方に準じて、残余供用時間$\triangle t_R$の結末、すなわち時間$t_A = t_G + \triangle t_R$において、電解質消耗領域の前線はまだ一次参照エレメントまで進行せず、すなわち電位V_1の望ましくない変化はまだ起こっていなかった。したがって、図４の実施例に関しては、残余供用時間$\triangle t_R$は明らかに時間間隔Ｂよりも長いはずはない。

【００３８】

測定用プローブが信頼できるように機能するのを確かめるために、基礎供用時間終了後でかつ残余供用時間$\triangle t_R$の終わりよりも遅くない場合に、プローブの交換または充填物塊の再生のような適当な手段を講じる必要がある。好ましい特徴としては、許容基準に対する違反は、たとえば整備手段を必要とする光学的および／または音響学的表示のような警告信号を発生させる。整備手段を開始する前に、計画によって現在実施している方法を完了できるように、警告信号とともに残余供用時間が指示される場合にはとくに有利である。

【００３９】

下記の考察は結果として許容基準の有利な運用上の定義および残余供用時間の算出方法をもたらす。定義はとりわけ経時的なある量の監視に基づく。これらの時間依存量は後の文脈において連続関数として論じるけれども、結論は、ばらばらの個々の点においてその価値が判定される関数にも同様に当てはまる。とくに連続関数に関連して後文で用いられる微分係数の意味における「時間導関数」という用語がばらばらに表にされた関数を意味するときには微分係数と理解すべきである。同様な用語の理解は信号の円滑処理及び信号のフィルタ処理に当てはまる。

【００４０】

原則的に、許容基準に対する違反は、電位差V_{12}が所定の許容基準値の上方または下方を越える点と定義することができよう。しかし、一次および二次電極のそれぞれの種類および個々の特性によって、電位差が最初に正または負で有り得ることを考慮に入れる必要がある。さらに、電位差の第１の段階的変化は正または負値をもたらすことがあり、また電位差の絶対値$|V_{12}|$は増大または減少することがある。したがって監視基準として所定許容範囲からの絶対値$|V_{12}|$の離脱を用いるのが適当である。原則的に、許容範囲は上部許容限界V_0および下部許容限界V_uの所定の値によって規定することができる。他の方法としては、許容範囲を電位差の絶対値$|V_{12}|$の初期値に対応させる。図５の実施例では、許容範囲を絶対値$|V_{12}|$の初期値$|V_A|$を中心とする許容帯と規定する。基礎供用時間t_Gは$|V_{12}|$を許容範囲外に及ぶ時点までの経過供用時間として判定される。図５の場合には、これは$|V_{12}|$が上部許容限界V_0を横切って変化する場合である。しかし、二次電極における消耗境界線の到達が、とくに参照エレメントが相互に異なるように構成され、かつ著しく異なる初期電位V_1およびV_2を有する場合には、電位差V_{12}の減少をもたらす場合もあり得ることを強調する必要がある。この場合には、第１段階の変化は電位差の絶対値$|V_{12}|$のより小さな値をもたらし、したがって絶対値$|V_{12}|$を下部許容限界V_u以下に低下させるであろう。

【００４１】
別の可能性としては、電位差の第１の時間導関数ｄＶ$_{12}$／ｄｔ（以後Ｖ$_{12}$′と呼ぶ）、またはさらに具体的には、その絶対値｜Ｖ$_{12}$′｜を採用することによって基礎供用時間ｔ$_{G}$を判定することができる。第１の時間導関数は関数の変化の比を表すので、関数がほゞ一定値に留まりさえすれば、第１の時間導関数の値は実質的にゼロである。関数が段階的変化を受ける場合には、第１の時間導関数は最大または最小値を通る。この場合には段階的変化が関数値の増大または減少を表すかどうかに関係無く、第１の時間導関数の絶対値は最大値においてピークに達する。図６は電位差Ｖ$_{12}$の第１の時間導関数の絶対値｜Ｖ$_{12}$′｜の時間グラフを表し、この場合に｜Ｖ$_{12}$′｜のピーク値は電位差の段階的変化の領域における最も急勾配の部分に相当する。許容基準に対する違反の時点は、電位差の第１の時間導関数の絶対値｜Ｖ$_{12}$′｜が所定の許容値Ｖ$_{0}$′を上回って推移する瞬間と定義するのが適切である。しかしながら、たとえば、電位差の第１の時間導関数の絶対値｜Ｖ$_{12}$′｜をまず第１の許容値Ｖ$_{0}$′を上回るように上げ、次に第２の許容値Ｖ$_{u}$′を下回るように下げることを必要とすることによって、許容基準に対する違反の条件を規定することもできる。

【００４２】
第１の時間導関数の絶対値｜Ｖ$_{12}$′｜の代わりに第２の時間導関数の絶対値｜Ｖ$_{12}$″｜を使って動作できると思われることは前記の考察から直ちに分かる。図７は電位差Ｖ$_{12}$の第１の段階的変化の前後の時間セグメントに対する電位差の第２の時間導関数の絶対値｜Ｖ$_{12}$″｜のグラフを示す。｜Ｖ$_{12}$″｜の２つのピーク値間のゼロまでの下降は、電位差が段階的変化を通過する領域における変曲点に相当する。

【００４３】
許容基準に対する違反の時点は、電位差の第２の時間導関数の絶対値｜Ｖ$_{12}$″｜が所定の許容値Ｖ$_{0}$″を上回って推移する瞬間と規定するのが適切である。しかし、前記のように、許容基準に対する違反の条件は、たとえば絶対値｜Ｖ$_{12}$″｜が２つ以上の許容値を越えて変化することを必要とすることによって規定することもできる。

【００４４】
原則として、残余供用時間△ｔ$_{R}$は、たとえば、過去の経験に基づく所定の参照値を用いることによって、基礎供用時間ｔ$_{G}$に関係なく設定することができよう。しかし、たとえば所定の係数を乗ずることによって、基礎供用時間ｔ$_{G}$の関数として残余供用時間△ｔ$_{R}$を算出する場合に著しい利点がある。これは、とくに、たとえば電解質消耗の境界前線の異常に早いか又は遅い進行をもたらす可能性があるように現行供用条件を考慮する機会を与える。

【００４５】
乗数ｍは、計算した残余供用時間が終ったときに、電解質消耗前線がまだ一次参照エレメントに到達していないように選ぶ必要がある。乗数ｍの概略の上限として、とくに二次電極１４０から一次電極１２２までの経路長さＬ$_{21}$と開口部１１２から二次電極１４０までの経路長さＬ$_{02}$との比Ｌ$_{21}$／Ｌ$_{02}$を用いることができよう。本文脈中の用語「経路長さ」は必ずしもそれぞれの位置間の幾何的距離に等しい必要はなくて、電解質消耗領域の境界線１４８が移行する有効経路長さを示す。安全対策として、乗数ｍは上記系路長さ比よりも小さい値、たとえば該比の９０％を選ぶ必要がある。いうまでもなく、これは過去の経験に基づく乗数の選択を除外するものではない。

【００４６】
電位Ｖ$_{1}$の変化に気付き損なった後、測定用プローブの連続使用に対して留意するためには、許容基準の限界値を越えた後警告基準下の連続監視によって、補足的安全対策を達成することができる。警告基準に対する違反が検知された場合に残余供用時間をゼロに設定することによって、オペレータまたはプロセス管理装置は測定用プローブによって送られる結果がもはや信用できないという信号を示すことができる。警告信号は、とくに整備方策を即時必要とするというメッセージの形を有することができる。警告基準に対する使用上の定義が許容基準に対するものと類似することがあるのは、それが同様に電位差Ｖ$_{12}$

の段階的変化を検知する方法を含むからである。したがって、警告基準はこれも電位差自体の絶対値または電位差の第１の時間導関数若しくは第２の時間導関数の絶対値に依存することができる。

【００４７】

残余供用時間△t_Rの計算が疑わしく思われる場合、例えば過去の経験からのいかなる参照値も乗数ｍの選択に有効でない場合、または不定もしくは未知の供用条件のために消耗境界線の進行速度が不定若しくは未知である場合には、警告基準下で測定用プローブを監視することが特に有利である。

【００４８】

警告基準下の監視段階は一定種類の測定用プローブを用いる予備試行実験においても有利に用いられる。この場合には、計算した残余供用時間を無視して、残余供用時間の計算に対して参照値を得るために警告基準を実際に発生させる時点まで測定用プローブの供用が続けられる。

【００４９】

図４から７の時間グラフはある適用に関する限り理想化され、信号は余分の変動及びノイズ成分を含んでいる。信号のこの望ましくない部分は時間導関数においてさらに強く現れ、すなわち信号対ノイズ比は高次の導関数の場合には漸次低下する。監視量｜V_{12}｜または｜V_{12}'｜または｜V_{12}''｜の瞬間的変動が許容基準又は警告基準の早期違反を生じかねないリスクを防ぐために、電位差の監視において信号のフィルタ処理を用いるのが適切である。監視プロセスに用いられる測定原理によって、アナログまたはデジタルフィルタ処理法を用いることができる。

【００５０】

本発明による装置がプロセス監視および／またはプロセス制御に有用な用途を有することは明らかである。電解質消耗による測定誤差を防ぐ手段を提供することによって、電位測定用プローブの残余供用時間を判定する概念がプロセスの安全性に著しく寄与する。

【図面の簡単な説明】

【００５１】

【図１】図１は参照電極として構成される測定用プローブの縦断面図を示す。

【図２】図２は電解質消耗が進行する縦方向の経路を有する測定用プローブの中央部分を切断することによって短くなった縦断面図を示す。

【図３】図３は電解質消耗が進行する縦方向の経路を有する別の測定用プローブの上部の縦断面図を示す。

【図４】図４は経過供用時間の関数としての２つの参照エレメントの電位ならびに電位差の例を示す。

【図５】図５は経過供用時間の関数としての図４の電位差の絶対値を示す。

【図６】図６は経過供用時間の関数としての電位差の第１の時間導関数の絶対値の例を示す。

【図７】図７は経過供用時間の関数としての電位差の第２の時間導関数の絶対値の例を示す。

【符号の説明】

【００５２】

２　ハウジング
４　２の内部空間
６　一次参照エレメント
８　二次参照エレメント
１０　電解質（電解液）
１２　２の開口部
１４　２の先端部
１６　充填材
１８　６のカートリッジ

２０　一次電極
２２　２０の塩化処理を施した銀線
２４　一次電解質
２６　１８の開放端
２８　２０の導線
３０　２０のプラグイン接続用の接片
３２　２の頭部
３４　１８の封止栓
３６　８のカートリッジ
３８　３６の開放端
４０　二次電極
４２　４０の塩化処理を施した銀線
４４　二次電解質
４６　４０の導線
４８　４６のプラグイン接続用の接片
５０　３６の封止栓
５２　消耗前線
５４　１６の電解質消耗領域
５６　１６の電解質非消耗領域
１０２　ハウジング
１０４　１０２の内部領域
１０６　一次参照エレメント
１０８、１０８ａ　二次参照エレメント
１１０　電解質
１１２　１０２の開口部
１１４　１０２の先端部
１１６　充填材
１１８　内部管体
１２０　１１８の開放端
１２２　一次電極
１２４　１２２の塩化処理を施した銀線
１２６　一次電解質
１２８　１２４の塩化処理を施した先端部
１３０　１１８の閉塞端
１３２　１２２の導線
１３４　１０２の頭部
１３６　１０２の封止部材
１３８　１３２のプラグイン接続用の接片
１４０、１４０ａ　二次電極
１４２、１４２ａ　１４０の塩化処理を施した銀線
１４４　１４０の導線
１４６　１４４のプラグイン接続用の接片
１４８　消耗前線
Ａ　２の長手方向軸
Ｌ　６と８との間の長手方向オフセット量
V_1　一次電極の電極電位
V_2　二次電極の電極電位

【図１】

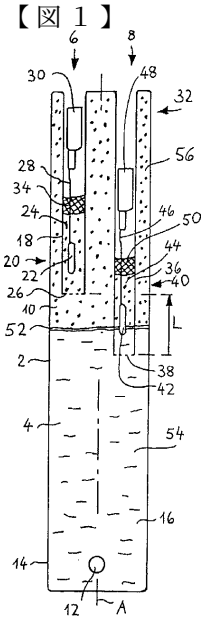


Fig. 1

【図２】

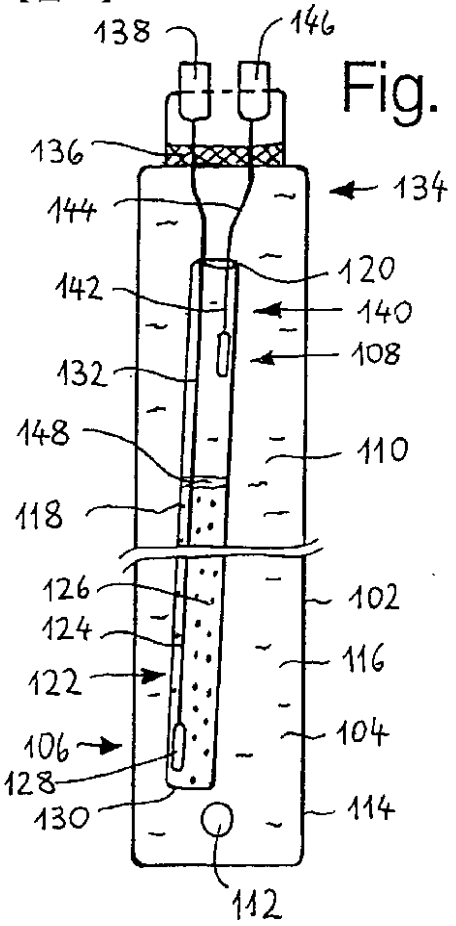


Fig. 2

【図３】

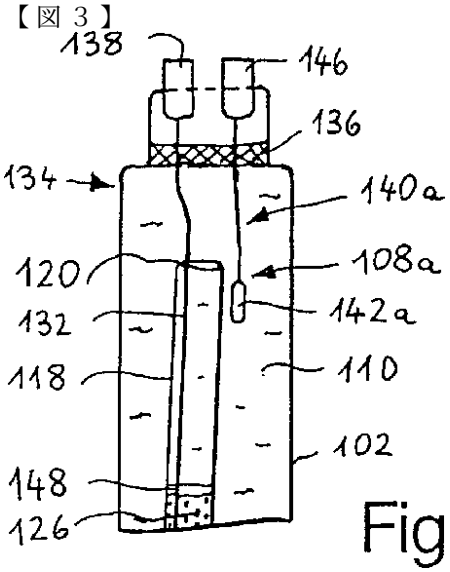


Fig. 3

【図４】

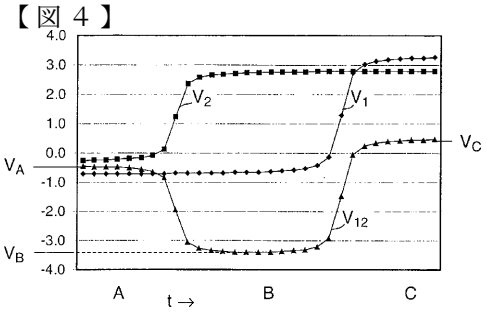


Fig. 4

【図５】

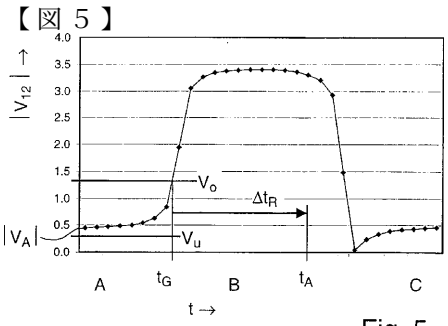


Fig. 5

【図６】

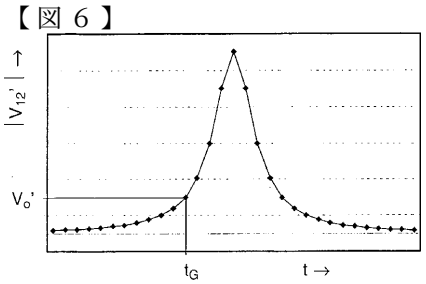


Fig. 6

【図７】

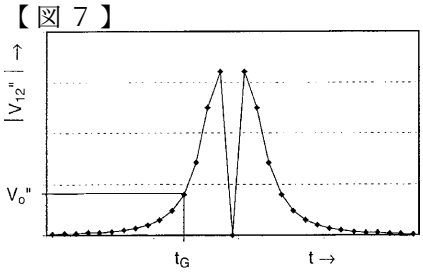


Fig. 7

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
(74)代理人 100092967
弁理士 星野 修
(72)発明者 アンマン，ユールゲン
スイス国ツェーハー－８０４９，チューリヒ，リンマッタラーシュトラーセ ４７

審査官 郡山 順

(56)参考文献 特開平６－２３５７１８（ＪＰ，Ａ）
特開平４－１３２９４８（ＪＰ，Ａ）
欧州特許出願公開第４１９７６９（ＥＰ，Ａ１）
欧州特許出願公開第２４１６０１（ＥＰ，Ａ１）
西独国特許出願公開第３４０５４３１（ＤＥ，Ａ）
西独国特許出願公開第１９５１０５７４（ＤＥ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G01N 27/26
G01N 27/30
G01N 27/401