(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3642789号
(P3642789)
(45)発行日　平成17年4月27日(2005.4.27)　(24)登録日　平成17年2月4日(2005.2.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G01N 27/06	G01N	27/06	Z
G01N 31/00	G01N	31/00	D
G01N 33/18	G01N	33/18	B

請求項の数 12　(全 16 頁)

(21)出願番号	特願平8-519288
(86)(22)出願日	平成7年12月14日(1995.12.14)
(65)公表番号	特表平9-510791
(43)公表日	平成9年10月28日(1997.10.28)
(86)国際出願番号	PCT/US1995/016407
(87)国際公開番号	WO1996/018887
(87)国際公開日	平成8年6月20日(1996.6.20)
審査請求日	平成14年1月11日(2002.1.11)
(31)優先権主張番号	08/355,968
(32)優先日	平成6年12月14日(1994.12.14)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者
ミリポア・コーポレイション
アメリカ合衆国０１７３０マサチューセッツ州ベドフォード、アシュビー・ロード８０
(74)代理人
弁理士　倉内　基弘
(74)代理人
弁理士　風間　弘志
(72)発明者　メランソン，ポール・シー
アメリカ合衆国８０３０３コロラド州ボウルダー・ドーバー・ドライブ３３２０
(72)発明者　ガービン，ロバート・エル
アメリカ合衆国８０３０１コロラド州ボウルダー・エセックス・プレイス７７５３
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光化学反応を監視するための改良セル及び回路

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
放射への露出中に液体の電気特性を測定するための装置であって：
サンプルのための内容積を画定し、前記放射に対して透明な材料から形成される少なくとも１つのウインドウを備えた細長い管状部材；
前記内容積の内部と流体の伝達が可能な少なくとも１つの液体ポート；
前記内容積の軸に沿って、互いに平行に拡張している細長い一組の電極；
前記内容積を前記管状部材と共に画定し、前記管状部材の両端の内側で前記電極の両端を封止する第１及び第２の封止手段；
放射中に前記内容積内の液体の電気特性を監視するために前記電極と外部回路との間に電気的接続が維持できるように、前記電極の遠位の端に接続され、前記第１封止手段を突き抜けて拡張する電気的伝導性部材；及び、
予め決められた波長を放射する、細長い放射源であって、前記放射が前記内容積内の液体に入射するように、前記管状部材の長手方向と平行方向に拡張する放射源、
から成る装置。
【請求項２】
前記細長い管状部材が単一の透明な材料から形成されている、請求項１に記載の装置。
【請求項３】
前記両方の電極の表面の有効面が前記放射源からの放射に直接露出されるように前記電極が配向され；

前記電極の表面が、前記放射源からの前記予め決められた波長の放射に露出したときに、目的とした反応を光触媒的に刺激する材料から形成される、請求項１に記載の装置。

【請求項４】

前記目標とする反応が超純水中の有機炭素含有材料の二酸化炭素への酸化であり、前記放射の前記予め決められた波長が紫外線を含み、前記電極の表面の材料がTiO_2、$SrTiO_3$、CdS、WO_3、Fe_2O_3、及びMO_3からなる群から選択されるＮ型半導体である請求項３に記載の装置。

【請求項５】

前記半導体材料が固体のチタン電極部材の表面の酸化によって形成されるTiO_2であり、前記紫外線の放射源が、実質的に184.9及び253.7nm波長で放射を出している低圧水銀灯である請求項４に記載の装置。

【請求項６】

サンプルの内容積を画定している前記細長い管状部材がUV透過ガラス、石英及び合成の石英ガラスからなる群から選択される、前記放射源に対して透明な材料から形成される主管を含み、

前記第１及び第２封止手段が前記主管の第１及び第２端部に溶接または溶融されたガラス製の２穴管の部分を含み、前記電極の端部が前記２穴管の第１及び第２の内腔内に受容されている請求項５に記載の装置。

【請求項７】

第１及び第２の入力及び出力ポートであって、各々が前記主管との間に液体の伝達が確立されるように前記主管に溶接または溶融されたガラス管を備える第１及び第２の入力及び出力ポートをさらに備える、請求項６に記載の装置。

【請求項８】

液体のサンプルを含み、放射源から予め決められた波長の放射で液体を放射すると同時に、液体の予め決められた電気特性を測定するためのセルの製造方法であって：

前記放射の予め決められた波長に対して実質的に透明なガラス、石英ガラス、または石英材料から形成される細長い管状材料の第１部分を用意すること；

管状材料の前記第１部分の端を封止するための、前記管状材料に可融性の材料の端部材であって、管状材料の前記第１部分の中央で下方に拡張する、２つの平行な細長い電極を支持するための支持部材を備える端部材を用意すること；

放射中に前記液体の前記予め決められた電気特性を測定するために適した材料の、２つの細長い電極を用意すること；

管状材料の前記第１部分の材料に可融性の材料の、少なくとも１つの管を用意すること；

管状材料の前記第１部分の内部との間に液体の伝達が確立されるように、前記少なくとも１つの管を管状材料の第１部分に溶接または溶融すること；

前記電極を前記端部材に取り付けること；及び、

前記電極が管状材料の前記第１部分に沿って軸方向に互いに平行に拡張し、電極の近位の端が１つの端部材内に封止され、電極の遠位の端が反対側の端部材の外部に拡張するように、前記端部材を管状材料の前記第１部分に溶接または溶融すること、

のステップから成る方法。

【請求項９】

管状材料の前記第１部分の材料に可融性の材料の、少なくとも１つの温度センサ格納管を用意すること；

前記温度センサ格納管が管状材料の前記第１部分の内部と液体の伝達が可能にならないように、前記少なくとも１つの温度センサ格納管を管状材料の前記第１部分に溶接または溶融すること、のステップをさらに含む請求項８に記載の方法。

【請求項１０】

前記電極の表面の材料がTiO_2であり、固体のチタン電極部材の表面の酸化によって前記電極の表面上に前記TiO_2を形成するステップをさらに含む請求項８に記載の方法。

【請求項１１】

紫外線放射を含む予め決められた波長を照射するランプを含む封止された筐体に前記セルを取付けるステップをさらに含む請求項８に記載の方法。

【請求項１２】

前記第１及び第２端部材が管状材料の前記第１部分の第１及び第２端部に溶接または溶融されたガラス製の２穴管の部分から形成され、

前記電極の端部が、前記２穴管の第１及び第２の内腔内に受容される請求項８に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

この発明は、一般に例えば、予め決定された波長の放射がその中の反応を誘導し又は促進させられる液体サンプルに照射され、一方この液体の伝導度又は他の電気特性が反応の進展を監視するために測定される光化学反応を監視する分野に関する。特定の実施例において、本発明は、水の全有機炭素量を測定することに関する。

発明の背景

本出願の譲受人は、水の全有機炭素量『TOC』の測定用の機器を指向した多くの特許を保有している。これらの特許において開示された機器は、まず、有機汚染物質を含む水のサンプルを紫外線『UV』の放射にさらし、有機物の酸化による二酸化炭素の形成によってサンプルの電気伝導度の変化を測定して操作される。そのような機器に指向された米国特許は、番号4,626,413と、4,666,860と、5,047,212を含む。UVへの露光時に有機物の二酸化炭素への酸化を促進し加速させるUV刺激触媒として作用するある材料の更なる発見は、特許4,868,127及び5,275,957で反映される。UVへの露光期間中にセル内の水サンプルの伝導度を測定するこのような機器に用いられる回路は、特許4,683,435、5,260,663及び5,334,940に開示される。

代表的に実行されるように、上記一覧された特許において、開示された水の全有機炭素量を測定するための機器は、水の静止サンプルが伝導度測定電極間で維持され、一方、サンプル及び電極が184及び253ナノメータ波長のUVを放射する源に露光されたサンプルセルを含む。好ましくは電極は、TiO_2表面を持つように酸化させられた中実のチタンから形成される。このＮ型半導体は短波長UVに露光される時に、水中の有機炭素化合物のCO_2への反応を触媒する。

分析されるべき水が通常当該分野で『高純』又は『超純』水と呼ばれるもの代表的に例えば１～18MΩ－cmの非常に低伝導度を持つように脱イオンされた水であるかはこのような機器の操作にとって一般に重要である。水が脱イオンされた時にのみ、有機物の酸化によって形成される二酸化炭素が溶液のイオンとして引き離されて、サンプルの伝導度の監視が有効となって、そのCO_2量を評価する。比較すると、もしサンプルの伝導度がかなり高いならば、即ち、もし水サンプルが超純でないならば、CO_2の留分が気泡を形成し、溶液中のCO_2の量従って水の伝導度が水のpHと、重炭酸塩と炭酸塩レベルに依存する。これらの変数は容易に測定することができず、複雑な方法の水の化学に順々に依存する。結果は、脱イオンされなかった水のサンプルは伝導度の測定が容易にCO_2量毎の値に変換することができないことである。

更に特許5,260,663及び5,334,940で詳細するように、水の有機炭素量を決定するために水サンプルの伝導度を正確に測定し、例えばその中の変化を監視することは単純な事ではない。実際、両直列容量及び並列容量がサンプルセルに存在し、もし適切に補償されないならば、抵抗値の誤差を含んだ測定がなされる。更に、電極へのUV照射が光電効果に従ってそれに交差した電圧を誘導する。これらの特許は、このような固有の容量及び他の誤差源毎に伝導度の測定を正確に補償する回路の種々の改良を開示している。

譲受人の上記の特許に記述された機器は、高度に成功して、実際この種の機器毎の世界市場の殆どのシェアを捕捉したが、特に生産コストを下げることに関していつも改良する余地がある。特定のゴールは、例えば、幾つかの高価に機械加工されたチタン部品を含む米国特許5,279,957に示されたセルデザインの単純化であった。更に、特許5,260,663及び5,334,940で示された回路を簡単にすること、特に、複雑な補償技術を必要とする直列抵抗

を導入する電解効果トランジスタ・スイッチング要素の数を減少させることが要望された。

上述の一般譲渡された特許に加えて、水の全有機炭素『TOC』を分析する主題と密接な関係がある追加の先行技術は、レーガン氏の米国特許3,958,941と、ヒュルス社のドイツ国の特許出願公告3,223,167と、エゴジー氏等の米国特許5,272,091とを含む。

レーガン特許は、UVの露光による有機物の酸化時に形成されたCO_2の相当の留分がガスの形態に留まる非超純水中のTOCを分析するシステムを示している。従って、レーガン特許においては、CO_2がサンプルを通る泡状空気によってサンプルから除去され、その後CO_2搬送空気流が超純水の流れに導入され、CO_2が引き離されてイオンになる。超純水の伝導度がCO_2量を評価するために測定される。このようなシステムは幾分複雑で、CO_2輸送段階が完全な反復精度をもって実行することができないことが明白である。従ってレーガン機器は、制限された精度を持ち、非超純水システムにだけ適している。

ヒュルス社の特許は、多種類の伝導度の水でTOCを測定する機器を教示している。超純水に関連して使用された基本測定技術は、伝導度の変化がその中の有機物の測定を形成するように、UVの露光前及び後の流動流の伝導度を測定することである。しかしながら、ヒュルス機器は、種々の有機物の酸化速度が非常に大きく異なるので、いくら良くみても存在する有機物の量の質的指示を形成するだけで、それの正確な測定を形成するのに信頼できない。サンプル中の有機物が完全に酸化させられないので、有機物の種々の型は、存在する特定の有機物の酸化度、UV露光セルにおけるサンプルの平均滞留時間、有効UV強度及び他の変数に依存してより大きいか又はより小さい割合で効果的に測定される。

上述の一般譲渡された特許に開示された機器は、代表的に、TOCがその後正確に測定することができるように、UV露光室で静止サンプルを保持し、反応が実質的に完了した時を決定する時間関数としてサンプルの伝導度を連続的に監視することによって、この問題を指摘している。一般に各伝導度が時間とともに同様に変化するように一連の一般に類似したサンプルがとられる限り、最終の伝導度は、酸化が完了する前に正確に推察することができる。さらにある状況の下では、２つの直列接続されたこのような機器は、UV放射による部分酸化に応答するサンプル流の伝導度の変化を検知する、例えば連続工程を監視するために使用することができる。特許4,666,860のコラム21～22の説明を参照せよ。

極最近エゴジー氏等の特許が発行された。一般にヒュルス社の特許に類似するエゴジー特許は、連続工程流のTOCを監視するために、UV露光室の入口及び出口側の超純水の伝導度を測定することを教示している。エゴジー氏は、流れのTOCの正確な測定はサンプルを完全に酸化させることが必要であること、或は最低限、その究極の伝導度が予測することができる単一サンプルに関して酸化を十分に進ませなければならないことを認識している。また注目されるように、特定のサンプルの部分酸化後の最終TOCを予測することは、上述の種々の一般譲渡された特許において提案されている。

また、ローリンガ氏の英国特許出願2,029,015は、一般に関連している。この開示は、食品にUVを露光して食品の酸化度を測定することに関する。消費された酸素はポーラログラフ電極を用いて測定される。

上記のように、本発明は、主に超純水の全有機炭素量の測定用の機器、測定技術及び回路における改良を指向しているが、実際本発明の教示のための追加の応用例がある。必須的に、本発明は、液体サンプルの伝導度（又はインピーダンス又はインダクタンスのような他の電気特性）を監視し、一方予め決定された周波数の放射にサンプルを露光する改良された極めて効果的な非常に低コストのセル及び回路を提供する。このセルは、流れ入射分析の使用、有機温浸、窒素含有化合物分析又は他の元素分析の監視及び液体クロマトグラフィに見い出されてもよい。また、ここに開示された回路は、放射期間で液体サンプルの分析を超えた応用性を持っている。

発明の目的

従って、本発明の目的は、予め決定された波長の放射への露光期間中に、その中の液体の伝導度又は他の電気特性を監視する、改良された特に高価でないセルを提供することである。

本発明の更なる目的は、液体の伝導度を監視するために使われた電極が放射源に露光される時に、目標の反応に光触媒的に刺激する材料の表面を持ち、従って電極の表面が放射源に実質的に直接露光されるこのようなセルを提供することである。
本発明の更なる目的は、放射への露光期間中にセル中の液体サンプルの伝導度のような所定の目的の電気特性を測定し、スプリアス容量及び他の影響を正確に補償し、伝導度値の広範囲に亙って有用な低コスト回路を提供することである。
本発明の更なる及びより具体的な目的は、極めて信頼できる正確な測定を形成しながら、かなり安価に実行され得る水のサンプルの全有機炭素量の測定のための改良された装置、回路及び方法を提供することである。
以下に進展する説明として現れる本発明のこれら及び他の目的は、目標の放射に透明な材料の管の中央セクションを備え、管の長さに沿って軸方向に延長するように取付けられた１対の平行電極を持つセルによって達成される。使用において、このセルは、管内の液体サンプルが放射にさらされながら、電極が液体の伝導度を測定するために用いられるように、予め決定された周波数の細長い放射源を並置される。高純粋水『HPW』サンプルのTOCを測定するために最適化されたセルの状況において、放射源は、185及び254nm波長の紫外線を出力し、好ましくは電極が酸化によってその上に形成されるTiO_2被膜を持つ中実のチタンロッドである。TiO_2表面は紫外線に直接露光されて、水中の有機物のCO_2への酸化を触媒する。
特に便利な実施例において、セルの端部には石英製の２穴管の短い部分が形成され、この２穴管は、２穴内にぴったりとチタンロッドが装着され、主要な管に溶接されて、電極の固定及びかなり安い取付構造を形成するように寸法化されている。同様に入口及び出口管は、セルの主要部分に溶接させられて、サンプルの出入を許容する。同様に温度センサ溜め（ウエル）は、その中に配置されたサーミスタ又は他の温度センサがサンプルと熱的に良導体であるが、流体的に連通しないように、管の本体に溶接させられる。
システムの部品上でのUVの影響を制限するために、入口及び出口管と、端部部材と、センサ溜めは全てUV吸収ガラス又は石英で作られるが、管の本体が述べるようにUV透過材料から形成される。UV透過の主要な管が溜めの基部を形成する温度センサ溜めの基部では、銅、アルミニウム又は金のようなUV吸収、熱的に良導金属の被膜が形成され得る。
電極への電気接続は、２穴管に形成された端部部材の１つの向こう側にその末梢端部から延長して形成され、機械的接合剤又は金属／ガラス密封材が形成され得る。
首尾よく試された実施例において、合成ゴム密封材は、機械的締め具によって２穴管に圧入される。これらは、経年劣化を防止するためにUV遮蔽材によって保護される。
完全な機器において、従来の低圧水銀灯を備えたUV源がセルと共に密封されたハウジングに取付けられる。ストレ酸素即ち密封から漏洩する酸素の存在は、UVランプを収容する室において、活性炭又はアルミニウムのような、短波長のUVが空気中の酸素に露光した時に発生するオゾンに優先的に反応する材料の量を与えることによってアドレスされる。このようにして、酸素及びオゾンは機器の効率を減少させるUVを吸収から防止される。
上記されるように、本発明による伝導度回路の主要なデザインゴールは、水中の有機物質のCO_2への酸化のような光化学反応期間中に、超純水のような液体サンプルの溶液の伝導度のための正確な値を形成するために必要な部品の費用を減少させることである。先の特許4,683,435と5,260,663と5,334,940の場合のように、AC方形波ドライブ信号は伝導度セルと容量的に連結される。本発明によれば、同じドライブ信号は、サーミスタ及び利得校正抵抗に続いて印加される。入力信号のこの多重化は、各１つがセル、サーミスタ及び校正抵抗と直列になる増幅器のセットにドライブ信号を供給して達成される。増幅器は、電力がそれに印加され、マイクロプロセッサによって形成された制御信号の順序に応答する対のスイッチングトランジスタによって制御される時のみ対応の負荷にドライブ信号を導く。
相互インピーダンス受信器として構築された更なる増幅器が、結果のAC電流を電圧波形に変換する。このAC電圧は、信号を整流し直列及び並列セル容量を抑制するために、同期的に繰り返しサンプルされる。結果の直流信号は濾波されて、デジタル信号に変換される。

好ましい実施例において、これは直流信号を周波数に変換し、この周波数を測定することによって行なわれる。その後マイクロプロセッサは、一般に上記参照された先の一般譲渡された特許の教示に従って、それのTOCを決定するために、溶液の伝導度と比例した信号を分析する。

従ってAC結合のマルチプレクサは、伝導度セル間で続く入力ドライブ信号、伝導度測定の温度訂正のために使用されたサーミスタ及び校正抵抗を接続する。また、入力信号は、オフセット測定がなされた期間、接続されない。マルチプレクサは、オンオフ制御される電源接続を有する３つの電圧フォロアの増幅器からなる。増幅器用の直流バイアスは、各々が各入力毎にコンダクタンス範囲と変動する最大オフ時間及び最小オン時間を持って精度を維持するように維持される。電力スイッチングは、電導度測定セルを通る直流電流を除き、マルチプレクサの直流バイアスを最適化するために、各増幅器毎に形成された入出力結合コンデンサの好ましい電荷を維持するために、伝導度ドライブ信号に同期した一貫サイクルで実行される。

【図面の簡単な説明】

本発明は、添付図面を参照したならば、より良く理解される。

図１は、水の全有機炭素量の測定用に実行される本発明によるシステムを概略的に示す。

図２及び３は、図１のライン２－２及び２－３に各々沿った横断面を示す。

図４は伝導度測定回路のブロック図を示す。

図５は伝導度測定回路のアナログ部分のより詳細な回路図を示す。

図６及び７は回路の操作を説明するタイミング図を示す。

好ましい実施例の説明

上述されるように、ここに開示され主張された本発明は、上記一覧された本出願の譲受人に発行された５つの米国特許に記載された水の全有機炭素量の測定用の機器及びそれゆえに上記参照され同譲受人に譲渡された３つの更なる米国特許に開示され請求された伝導度測定回路の改良に関連してなされている。しかしながら、本発明はその環境に適用されるものとして説明されているが、本発明の多数の教示が特に溶液の電気特性が監視されながら、溶液が予め決定された波長の放射にさらされる他の極めて敏感な機器に応用性を持つことは理解されるべきである。このような応用は、例えば溶液中のイオン化された有機化合物が溶液の伝導度を監視して測定される限り、流れ入射分析期間中の酸化測定、有機温浸或は窒素含有化合物温浸の分析又は他の元素分析又は、液体クロマトグラフィ検知のための機器を含んでもよい。水中の有機物質の測定と関連した本発明によって形成される利点の多くは、言わなかった他の利点と同様にこのような追加の応用に適用できる。更に、ここに記載された回路は、所定のデバイスの特定の電気特性の測定が比較によって比べると予め決定された特性の公知値を表す基準デバイスに校正される広範囲の応用に有用である。それゆえに本発明は、水の全有機炭素量の測定のための完全なシステムに関連して詳細にここに記載されたが、本発明はそれに限定されない。

図１～３は、完全な機器の他の主要部品への接続と共に本発明による物理的セルを示す。分析されるべき液体サンプルは、ランプ12からの放射にさらされながら、セル10に閉じ込められる。目標のサンプルの電気特性は、ランプ12の長手方向に平行で、セル10内で軸方向に延長した１対の電極14を交差して測定される。特に電極の表面は、ランプによって露光される時に、液体内の目標の反応を触媒又は刺激する材料を有する限り、電極14は、それらを含む平面がセルの中心とランプとを結ぶ線と垂直になるように配置される。図３を参照せよ。このようにして電極14の表面積の相当の部分がランプ12からの放射に直接さらされる。電極は、伝導度変化に対するそれらの電気応答を最適化するために、相互に近接して間隔配置される。

セル10には、入口管18及び出口管20が適宜形成される。最小限、液体が注入され、その後反応が完了した後回収することができるセルの内容積と連通する少なくとも１つのポートが形成されなければならない。

水サンプル内の有機物のCO_2への酸化の場合において、一般に22で示されるプロセス源22等からの水は、入口管18でセルに入れられて、反応期間中その中に閉じ込められる。サン

プルの密閉は、出口管20に接続されたバルブ24によって制御される。また、連続流れプロセスでセル10を使うことは本発明の範囲内である。どちらの場合でも、有機物のCO_2への酸化は、ランプ12からの紫外線放射で駆動され、好ましくは254及び185nm波長でかなりの成分を含んでいる。電極の表面は好ましくは酸化を触媒するＮ型半導体である。これらの表面は、中実チタン電極14の表面の酸化によって適宜形成されたTiO_2である。他の好適な材料は$SrTiO_3$、CDS、WO_3、Fe_2O_3及びMO_3を含む。光触媒酸化プロセスの完全な討論のために一般譲渡された特許4,868,127（参照でここに協働する）を参照せよ。

有機物のCO_2への反応の分析は、水サンプルの全有機炭素『TOC』を決定するために、水の伝導度を測定することによって実行される。伝導度に対するCO_2量の関係は、水温と共にかなり変動する。従って、温度検知デバイス代表的にサーミスタ26（図２参照）は、温度センサ26がセル10の内容積の水と良熱伝導接触するように、セル10の１つの壁に固定された温度センサ溜め28の基部に固定される。センサ26によって形成される温度に応答する可変抵抗信号は、導体32で運ばれる伝導度信号と共に導体30で伝導度測定回路42に供給される。これらの信号は、サンプルのCO_2量がサンプルのTOC用の値に変換されるマイクロプロセッサを代表的に備える制御デバイス34に導体33を経て供給される前に多重化される。示されるように代表的出力デバイスは、可視表示器36、プリンタ38又は遠隔位置等と通信する手段40を含む。

サンプルのTOC量が時間関数としてサンプルの伝導度のモニタに応答して決定される技術は、上記参照の一般譲渡された特許、即ち伝導度測定が温度補正後CO_2量毎の値に望ましく変換されることを開示した極最近の特許5,275,957（参照でここに協働する）に著しく詳細に説明されている。更に、一連のCO_2値は、測定値が既に測定されたサンプルに一般に合致する限り、所定のサンプルの最終CO_2量を予測するために使用されてもよい。これの代わりに、特に好ましい分析技術において、サンプルは、一定時間酸化させられ、その後伝導度が測定されて、複数の測定が酸化の完了を保証するようになされてもよい。

図１に示されるように、電極14上の信号は、制御器34に供給される前に、図４～図６に関連して詳細に後述される伝導度測定回路42で処理される。制御器34は、制御器34によってUVランプ電源46に供給した制御信号44によって示されるようにUVランプの操作及び信号接続48によって示されるようにドレーンバルブ24の操作を含むプロセスの全ての面を制御する。

上記されるように、特に今セルの構成の詳細に向けて、本発明の主要目的は、非常に敏感な測定が必須であるように、非常に高抵抗率の少量のサンプルの伝導度を高精度測定するに好適な安価なセルを提供することである。全反応時間は、UVの強度に依存して減少させられる。従って、UVを効率よく集中させるセルが望まれる。更なる制約としては、水サンプル内の有機物を酸化させる短波長紫外線放射の使用は、極めて破壊的な紫外線放射を、さもなければセルを形成するために使用されるプラスチック又はエラストマ密封材のような種々の敏感部品から遮断しなければならないことを意味することが当該分野の熟練者によって認識される。更に、低コストのセルを形成するためには、高価な材料を重大な量機械加工することを回避することが望ましいことが理解される。例えば上記参照の一般譲渡された特許において、電極はチタンの相当の量がスクラップになるように機械加工された。従って、本発明の低コストのセルは、最小の機械加工及び他の高価操作が要求される組立在庫品を用いている。図１～３に示されたセルは、このゴールの満足に貢献する多くの特徴を持っている。

特に、図２及び３に示されたセル10は、目標の放射に透明な材料から形成された細長い主要な管セクション62を備える。機器が水中の有機物のCO_2への酸化のために使われる限り、主要な管は、185及び254nmのUVを透過させる合成の石英ガラス又は溶融石英材料から形成される。現在好ましい実施例においては約0.4mlの全内容積が形成される5mmの内径『ID』、7mmの外径『OD』及び0.75インチの長さの『Supracil』溶融石英管が使用される。電極14は、TiO_2表層が他の複雑な段階なしに、機械加工なしで形成されるように、UVに露光されながら、水内で酸化するのを許容し、長さに切断された２つの0.75mm径の中実チタンロッドである。２つのチタン電極14を取付けるためには、その中に２つの平行な0.82mmの

穴を持ち、チタン電極14を受入れる基部端部部材64及び末梢端部部材66を形成する4.25mm外径の２穴管の２セクションは使用された。従って電極は、1mmの間隔で平行に保持たれる。この近い間隔は、機器の有用な範囲を広げて、サンプル水が低伝導度を持っていてもコンダクタンスが重要なことを保証する。

２穴管セクションは、従来のガラス吹出し技術による主要な管62の溶融石英に溶接する材料から形成される。セリウムをドープした石英は、この目的に好適でUV吸収の更なる利点を形成する。示されるように末梢端部部材64は封鎖され、一方電極14は電気接続がそれに形成することができるように、基部の端部部材66から突出している。電極14及び基部の端部部材66間の密封は機械的密封、接着剤又はガラス／金属密封材を含み得る。もし、使用されたならば、ガラス／金属密封材用の適切な合金は、ジルコニウムとタングステンとチタンとモリブデンと白金とタンタルを含む。勿論種々の材料は、セル10で測定される特定の反応に依存して、電極14用に使用され得る。また電極から分離した触媒部材が用いられてもよい。

水のTOC測定用に実行されるような本発明の機器の首尾よく試された実施例において、テフロン又は他の弗素プラスチック層70と対面し、電極を通す２つの穴を持つエラストマ壁68は、電極14上に置かれて、機械の弛み止め装置72によって基部の端部部材66の外の端部に対して堅く圧縮される。機械の弛み止め装置72は、弗素プラスチック管74に嵌合する成型とげ部材を備える。この管74には、弗素プラスチック管74が源12からのUVによって攻撃されないように、UV吸収金属等の円筒フォイル76が順々に覆われる。正味の結果はセル10への電極14の密封が外来技術なしで容易に達成されることである。

温度センサ26は、上記されるように、正確な温度測定がなされて伝導度の測定を補償することができるように、セル10の内部容量に含まれた液体と熱接触されなければならない。この結果、温度変化する抵抗、代表的にサーミスタを持つ温度センサ26は、熱伝導性エポキシ材料78によってセル10の壁と熱接触して接着させられる。サーミスタは、Heraeus M382として販売されている内径3mm、外径5mmの更なるUV吸収セリウムドープされた石英管から形成された温度センサ溜め28内に固定される。溜め28は、示されるように接合線80で主要な管62の外面に溶接させられる。主要な管62は、この位置に穴があいていない。特に、主要な管62の肉厚は、温度測定が１つのセルから次に繰り返すことができるように、それに温度センサ溜めを固定するプロセスで好ましくは影響しない。サーミスタ又は他の温度センサをUVから保護するためには、熱伝導性UV反射金属等のシールド82が溜めの底に置かれる。この金属は、銅、アルミニウム又は金である。

また、入口及び出口管18及び20は各々形成される。これらは内径1mm、外径3mmのHeraeus M382又はGE254型石英管から形成され、ライン84に沿って主要な管に溶接させられる。勿論、主要な管62の壁は、これらの位置で、流れサンプルが入り、セル10の内容積から出ることができる穴が開いている。入口及び出口管18及び20には、合成ゴム接続管21に信頼できる密封を形成するために、鋭い円周縁の嶺（当該分野で「オリーブ」として参照する）18a及び20aが形成される。その後管21は、23で示されるように、インジウム又はビスマス含有半田のような低融度合金或いは耐UVエポキシによってハウジング90に密封することができる。合成ゴム管21の形成は、破損のないセル及びハウジング間の差動熱膨脹を許容する。

セル10の内容量への紫外線放射を形成するランプ12の関係が図３で概略的に示される。代表的な低圧水銀灯は、最も有機物の分解に有効な185及び254nm波長範囲のUVを出力し、特に、184.9nm及び253.6nmの放射の効果的な量を出す。ランプ12からの放射がセル10の内容積の中央に集中する傾向があるように、セルの直径と略等しい距離にセルからランプまでを間隔配置することは望ましい。勿論追加の集束手段は形成できるが、セルの費用を増加させる。もし反応速度の更なる増加が望まれるならば、水内の有機物の酸化を含む多くの反応は、例えば、電源41から電極14を交差した直流電力の印加によって促進される。好ましい実施例において、ランプは、カリフォルニア州パモナのBHK株式会社によって供給されたモデル71－9025－01であって、上述されたように外径7mmのセル10の表面から約5mm離れて配置されている。明らかに他の放射源は、セル10によって定義されるサンプル量内の

効果的な光化学反応を保証する異なる配列を必要としてもよい。図３に示された部材86は、代表的な低圧水銀灯の水銀アークを含む『Ｄ』型チャンネルを示す。
公知なように、紫外の放射は、空気中の酸素およびオゾンで吸収される。特に酸素は185nmのUVによってオゾンに変換され、254nmのUVがオゾンで吸収される。機器効率を高く保持するためには、コンテナ内にUVランプ12を密封して、酸素又はオゾンによるUVの吸収を防止することが望ましい。本発明のこの面によれば、ランプ及びセルは、密封室92を定義する単一ハウジング90に取付けられる。例えば、もし酸素がパージポート94を通る窒素の導入によって室92から排気されるならば、UVの酸素による吸収が殆ど妨げられる。しかしながらこれは、何人かのユーザにとって、例えばもしランプ交換が要求されるならば或いは、もし密封が空気を漏らすならば、不便かもしれない。それ故に、本発明の好ましい実施例によれば、酸素及び／又はオゾン吸収材の相当量96が室92にも置かれる。これは、例えば繊維ガラスさやに閉じ込められた大量の活性炭又は大量の細分されたアルミニウム線を備え得る。炭素のCO_2への酸化又はアルミニウム線の$Al2O_3$への酸化は、両反応がオゾンの存在に有効であり、室92内の酸素とオゾンを消費する。
最終的にセル10の好ましい配向が図１に示されるよう、即ち出口20が入口18に垂直で上にあることが当該分野の熟練者によって理解される。これはセル10の内容積内で泡形成を防止する。好ましくは、ランプ12が図１に示されるより対向して配向され、即ちランプ12自身の上の電力接続98を持っている。これは室92で対流を制限する。図１に示された配向は、種々の接続を図表で示すことでより便利である。
図４は、機器の伝導度測定回路42のブロック図を示し、図５が追加のシステム部品への接続及び伝導度測定回路42のより詳細な回路図を示し、図６及び図７は時間関数としての種々の制御及び伝導度信号を説明する図を示す。図７は、図６の１つの部分の効果的拡大図である。
上述したように、UV放射期間中の水の伝導度を測定するために最適化された実施回路の操作は、繰り返し、校正抵抗、サーミスタ及びサンプルセルへのコモンAC入力信号を多重化し、それらの各応答を分析することを含む。好ましくはシステム応答は、入力信号が負荷に印加されない期間も監視される。これは、システムオフセット即ち零伝導度における校正値を測定することができる。各抵抗性負荷を通るAC電流は、まずAC電圧に変換され、その後直流電圧に整流されて、デジタル値に変換される。好ましい実施例において、デジタル化は、電圧を可変周波数信号に変換し、その後固定サンプル期間内のゼロ交差数をカウントして実行されて、電圧の振幅を決定する。
特に、訂正されたセルのコンダクタンスは、全て未接続と述べた３つの主要な負荷によって測定回路を通して流れる電流に応答するセルの『コンダクタンス周波数』及び『オフセット周波数』間の差を、『校正周波数』即ち、『オフセット周波数』を引いた校正抵抗のコンダクタンスに応答して測定された周波数を乗算することによって比率計的に計算される。従ってオフセットは、測定回路でどんな直流誤差も補償する。
今図４のブロック図を参照して、方形波ドライブ信号は源100から、詳細な構造が図５に詳細に示された多重化スイッチ102に印加される。スイッチ102は、負荷群に連続的にドライブ信号を印加し、この実施例において、セル104と、サーミスタ103と、校正抵抗105とを含んでいる。伝導度セル104に対応する等価回路は、直列抵抗R_{sol}106と、直列容量C_s108と、並列コンデンサC_p110とを含む。各源及び近似値は、上記参照の一般譲渡された特許5,260,663及び5,334,940で詳細に説明され、この対照によってここに協働する。当該分野の熟練者は、図１～３のセルが上記参照の一般譲渡された特許のそれらより高いセル定数を表し、対応のR_{sol}、C_p及びC_sより低い相対値を表すことを認識する。
多重化された負荷の出力は、帰還抵抗R_{fb}116及び帰還容量C_f117を持つ、相互インピーダンス増幅器として構築された増幅器114の反転入力112に印加される。増幅器114からのAC出力信号は、AC信号が直流電圧に変換される整流器118に供給される。これは、上記参照の一般譲渡され対照でここに協働する特許の教示に関連して一般に議論されたように、TOC量を計算するマイクロプロセッサ122にデジタル出力を形成するA/Dコンバータ120に順々に供給される。

特に一般に上記議論されるように本発明の１つの面によれば、源100からのドライブ信号は、それぞれ図６（ａ）～（ｃ）のロジックレベル信号によって示され、図６（ａ）上の「SYSTEM　CYCLE」ステータスラインに対応するように、伝導度セル104、サーミスタ103又は他の温度センサ及び校正抵抗105の入力端子に連続して印加される。各負荷を通過する電流は、電流を電圧に変換する相互インピーダンス受信器として構築された演算増幅器（増幅器）114によって測定される。この回路を持つ実験は、各入力が誤差を回避するために周期的にスイッチ・オンすべきであることを示した。従って、各入力は、図６のタイミング図に示された画期的なパターンで繰り返しサンプルされる。このパターンは、最も敏感な入力即ち（18MΩまでの）最低コンダクタンスのサンプルを含む時に極端に低電導度を持つセルは、全精度を増加させるために最長期間毎にアドレスされるように構築される。全システム時間サイクルは10個の等しい71.11msのブロックに分割され、入力ドライブ信号が次の負荷に印加される。セルへの７つのブロックＩ～VII（図６（ａ）参照）、温度センサの１ブロックVIII（図６（ｂ））及び校正抵抗測定への１ブロックIX（図６（ｃ））。第10ブロックＸ期間中には、入力ドライブ信号がいずれの負荷にも接続していない。

例えば整流器118の出力で形成される伝導度信号は図６（ｄ）に示される。一般譲渡された特許5,260,663及び5,334,940で説明されたように、セル等価回路の並列コンデンサC_p及び測定回路の他の容量は、伝導度信号（図６（ｄ））を各負荷への給電期間中に指数的に変動させる。こういう理由で、セルの伝導度は図６（ａ）に示されるように、対応の増幅器への給電期間の終りからのサンプル期間中にサンプルされる。全ての伝導度測定は、入力信号が沈静化した期間、即ちスイッチ時刻後の約10ミリ秒で始まり、次の負荷への給電の開始前の約1msに終わる約60msの存続期間毎のクロスハッチされたサンプル期間の後に実行される。セルの伝導度の測定は、ドライブ信号が伝導度セルに接続された期間の７ブロックの最後のブロックでのみ実行される。また、伝導度信号は、全増幅器が給電されないブロックＸにおけるオフセットサンプル期間に測定される。好ましい実施例においてはマイクロプロセッサ122がスイッチング及びタイミングの制御に使われるが、他の方法も同様に用いることができる。

今図５に戻って、図１の伝導度測定回路42特に図４の入力多重化スイッチ102の重要な部品は、伝導度セル104に直列接続された増幅器131と、サーミスタ103に直列接続された増幅器132と、校正抵抗105に直列接続された増幅器133とを備える。各増幅器131、132及び133の非反転入力は方形波ドライブ信号の源100に接続されるが、各増幅器は源136から給電される時にのみ、関連の負荷にドライブ信号を導く。テキサス州ダラスのテキサスインストルメント社によって型番TL081として販売された増幅器はこれらの部品にふさわしい。源136は、正側スイッチングトランジスタQ1、Q3及びQ5及び増幅器の負端子を接地に接続する負（戻り）側スイッチングトランジスタQ2、Q4及びQ6によって増幅器131、132及び133に接続される。増幅器131への給電を制御し、従って伝導度セル104を通るドライブ信号の流れを制御するトランジスタ対Q1、Q2は、マイクロプロセッサ122によって制御される同期選択ユニット138で形成されるCELL　Ａ及びCELL　Ｂ信号によって制御される。同様に、サーミスタを通るドライブ信号の流れは、Q3、Q4のベースに接続された制御信号THERM　Ａ及びTHERM　Ｂに応答して、増幅器132への給電が制御される。信号CAL　Ａ及びCAL　Ｂは同様にQ5及びQ6のベースに供給されて、校正抵抗105に直列接続された増幅器133を通る方形波ドライブ信号の伝導を制御する。図６のタイミング図は、制御信号CELL　Ｂ、THERM　Ｂ及びCAL　Ｂの順序を説明し、信号CELL　Ａ、THERM　Ａ及びCAL　Ａは、上記制御信号の逆に動作するので、示さない。従って、源100によって供給されたドライブ信号が伝導度セル、サーミスタ及び校正抵抗間でそれぞれ多重化される順序を説明する。

増幅器131、132及び133の入出力側のカップリングコンデンサ対C1とC4、C2とC5及びC3とC6は、それぞれ増幅器をデカップルし、部品等の経年変化による時間の経過で起こり得るドライブ信号のどんな直流バイアスも除いている。また、出力結合コンデンサC4、C5、C6は、セル分極による直流誤差を除き、要するに、入力チャンネル間の全ての直流差を除いている。先行技術の慣例は、代表的に測定された伝導度に関して直列インピーダンスを小

さく保持するために、幾分大容量の高価な出力カップリングコンデンサを必要としていた。本発明の１つの面によれば、この誤差項目は、２％までが許容され、その後指数関数への２次近似によって補償され、それによって測定された伝導度がサンプルのCO_2量用の値にマイクロプロセッサによって変換される。カップリングコンデンサ用の補正係数は、製造で実行される最大伝導度の自動単一点校正によって決定される。

各出力カップリングコンデンサは、各入力がオフになった時に、特定の電荷及び電圧を保持する。この電荷が負及び正の半サイクルで異なるので、新しい負荷への入力ドライブ信号の印加開始が、伝導度ドライブ信号に同期し、スイッチングトランジェントの沈静化を許すように、伝導度ドライブ信号のどちら縁も間に合うように分離される。負のドライブ半サイクル（図７（ｃ）参照）の中央は、経験的に最も実際的な入力スイッチング時間（図７（ｄ）参照）であることがわかった。一貫したタイミングサイクルで入力をスイッチすることは、一貫した測定を保証する。さもなければ、オフしながら入力増幅器電力及びバイアス抵抗の漏れが、入力がオフした時間の量に応答する誤差を導入する。

特に、図７（ａ）～（ｆ）は、全回路のタイミングの例として図６のブロックVII及びVIII間の領域を拡大させるタイミング図を示す。図７（ｅ）及び（ｆ）のCELL　Ａ、Ｂ及びTHERM　Ａ、Ｂの信号は、各々図６（ａ）及び（ｂ）のそれらに相当する。図７（ａ）は、図示のクロスハッチされたサンプリング期間中に伝導度信号（図６（ｄ））のサンプリングを制御するために用いられるSAMPLE信号を示す。その後入力信号に接続された負荷の伝導度が図示の間隔即ちDRIVE信号の各サイクル毎に１回の割合でサンプルされる。図７（ｂ）は、ドライブ信号が接続された負荷のスイッチングをクロックするために用いる倍速CLOCK信号を示す。倍速CLOCKの期間は示されるように、入力信号が１つの負荷から次に順々にスイッチされる時刻で、倍速CLOCKがDRIVEの負の半分の中央で遷移を形成するように、図７（ｃ）で指示されたDRIVE信号のそれの半分である。図７（ｅ）及び（ｆ）を比較せよ。

システムブロックの状態は、伝導度が測定され、マイクロプロセッサ122によって制御される負荷を決定する。図７に示されるように、代表的にブロック間の遷移は、マイクロプロセッサがDRIVE信号に同期する必要がないようにドライブ信号の遷移に対応しない時刻に発生する。従って、１ミリ秒台までの遅延は、その後DRIVE信号が連続した負荷に印加される時刻で各ブロックの終り及びDRIVE信号の次の負の半サイクルの中央間に発生する。これは、伝導度セルへのDRIVE信号の印加を制御するCELL　Ａ、Ｂ信号（図７（ｅ））及びサーミスタへのDRIVE信号の印加を制御するTHERM　Ａ及びＢ信号（図７（ｆ））間の遷移によって説明される。僅か異なって述べると、マイクロプロセッサが特定のブロック例えば、実施例におけるブロックVIIの終りで中断した後に、DRIVE信号は、示されるようにDRIVE信号の次の負の半分の中央に発生している倍速CLOCK信号の遷移で次の負荷に順に印加される。従って、1msまでの遅延は、各ブロックの終り及び図６のDRIVE信号のスイッチング間で示される。対応のサイクルにおける同じ点でのDRIVE信号を絶えず開閉することは、カップリングコンデンサの電荷を一定に維持することを許可する。

特に測定された抵抗率の有限のインピーダンスは、電荷を、正のドライブサイクル期間に出力ドライブコンデンサに記憶させ、いずれかのチャンネルがオンの間負のドライブサイクル期間中に引き算される。電荷は、ドライブ電圧、コンデンサ値及び、測定された抵抗率に依存し割合で記憶される。コンデンサ中の電荷の平衡を維持するためには、特定のチャンネルの増幅器は、オフになったドライブサイクルの同じ相対時刻でオンにならなければならない。従って上方に議論されるように、増幅器は、記憶された負及び正の電荷が等しくなるように、ドライブ信号の負の半サイクルの中央でオンオフされる。

好ましい実施例において、A/D変換は、まずAC出力電流を電圧に変換し、これを直流電圧に整流し、この電圧を周波数に変換し、その後タイマーを使って周波数を測定して、その後、回路の出力をデジタル化することによって実行される。これは、マイクロプロセッサが結果を適宜分析することができるように、伝導度セル、サーミスタ及び校正抵抗出力信号の各々に関して実行される。電流／電圧変換は、相互インピーダンス構築で動作させるために、並列接続の帰還抵抗R_{fb}116及び容量C_f117が形成された更なる増幅器114によって

実行される。類似した変換技術が上記参照の特許5,260,663及び5,334,940の回路に用いられている。しかしながら、ここに用いられた範囲設定用帰還抵抗ネットワーク24は、費用の点から本回路から削除されている。

記載のV/F変換技術は、費用を節約するために、デュアルスロープ型積分又は逐次近似A/D変換器に亙って選択された。V/F変換器はゼロ又は負の周波数を表すことができないので、入力がいつも正でなければならない。従って直流オフセットは、バイアス源134及び抵抗R_1、R_2、R_3、R_{bias}、R_{drv}（図５参照）の方法によって測定に故意に導入された。オフセットは、他の入力のどれもオンでないオフセット期間（図６（ｄ）参照）中に測定によって補償される。同様に、同期整流器又はV/F変換器は、例えば製造許容度又は温度変動によるバイポーラオフセットを表し得る。オフ期間中の実際のオフセットを測定するによって、これら誤差の源も、セル、サーミスタ及び校正抵抗測定値からオフセット値を引算することによって正確に補償され、従って不正確などんな源もそれらを補償することができる。

従って、本発明のこの面によれば、３つの増幅器131,132,133はスイッチとして用いられたことを理解することができる。これらは、継電器又は電解効果トランジスタをAC信号路で用いた先行技術スイッチング技術を置換している。この回路に増幅器を使用する第１の利点は800ナノアンペア台のTOC測定で経験する非常に低電流を扱うことに好適な電解効果トランジスタ又は継電器（リレー）のかなりの費用を回避することである。特に、乾燥型コンタクト継電器は、10マイクロアンペア以下の電流レベルで信頼できず、従って、水中のTOC測定に適していない。FET基準のシリコン・マルチプレクサは、伝導度測定及び動的計測範囲を制限する重大な抵抗及び漏れ電流を持っている。水銀スイッチは、電気的に満足を与えるが、機械的に複雑である。

回路の動作を詳細に記載すると、一般譲渡された特許5,260,663及び5,334,940で代表される先行技術とのある比較が今成すことができる。これらの特許に詳細に描写されるように、特にUVに露光中の水サンプルを含むために使用される伝導度セルは、直列容量C_s及び並列コンデンサC_pを表す。セルの伝導度の測定でC_p及びC_sの影響を除くために、それらの特許に描写された技術が非常に効果的であるが、必要とした回路が幾分高価である。本発明によれば、動的測定範囲の僅かな犠牲でだけで、大いに安価な回路が形成される。

所望の精度は、３つの主要な回路技術によって達成される。まず、減衰コンデンサC_{att}144（図５）は、減衰抵抗R_{att}146と並列に、ドライブ信号源100及び接地147の戻りの間で接続されて、形成される。ドライブ信号源100及び各増幅器の非反転入力間に接続されるR_{drv}148及び非反転入力及び戻り147間に接続されるR_{att}146間の比率は、入力信号の信号を効果的に制限する分圧器を形成する。このようにして入力信号は、電力がそれに印加される時以外、増幅器をイオンにするに十分強力にならない。特に、当該分野の熟練者が理解するように、一般に増幅器は、多数のダイオード及びトランジスタを備える。もし入力信号がピークツーピークで約１ボルトを越えるならば、内部ダイオードは、回路の他の部品によって成される測定に干渉するドライブ信号に導通し得る。従って、R_{att}を図示のように形成することは、入力信号を制限する。

C_{att}の形成は、増幅器の入力端子におけるドライブ信号の最大変化率が各入力信号の後に続くそれらの能力を越えないことを保証させて、方形波DRIVE信号の高周波成分を減衰させる。これは増幅器が閉塞ループ帰還モードに機能することを許容する。更に、C_pに起因する誤差信号が、C_pによって区別されたドライブ波形からの高周波から成る。セルを駆動する減衰された高周波によってのみ、C_pによって導入された誤差も減衰させられる。

C_p誤差を減少させるために用いた第２の主要な技術は、相互インピーダンス増幅器114を交差した帰還コンデンサC_f117を形成することである。必須的に示された回路は、$-C_p/C_f$に等しい利得を有するAC反転増幅器を形成する。C_fは、C_pの３又はそれ以上に選択され、従ってC_p誤差を減衰させる。

C_p誤差を減少させる第３の技術は、２つの一般譲渡された特許に示されたものと事実上同じで、即ち、C_pによる誤差がフル充電されたC_p分減少される時刻でセルの伝導度だけをサンプルする。図６（ｄ）及び図７（ａ）で示されるように、セルの伝導度は、セルに印加

されたドライブ信号の印加の細長い期間（図６（ｄ））の終りの方のクロスハッチされたセルサンプル期間中の間隔で測定される。各サンプルは、ドライブ信号（図７（ａ））の正の半サイクルの後者の部分の間に行われる。この点でC_pによる伝導度信号中の初期上方ピーク150は、C_pの充電によって指数的に減少した。

C_s誤差は、誤差がこの特定の回路によってアドレスされた測定された電導度の範囲に亙って許容範囲内であることを保証するために、十分なドライブ信号周波数（代表的に1KHz）を使うことによって制御され、C_sが溶液の電導度と共に変動することを認識するマイクロプロセッサによって印加された単純な数学的な補正によって減少することができる。

上述の一般譲渡された特許は、レンジ・スイッチングを形成するために、開閉（スイッチ）された抵抗ネットワーク24を用いている。レンジ・スイッチングは、示されるように本発明の回路によれば形成されないが、同じ方法で実行することができる。これの代りに、ドライブ周波数又はドライブレベルは、例えば、R_{att}146の値を変化させることによって変えることができる。

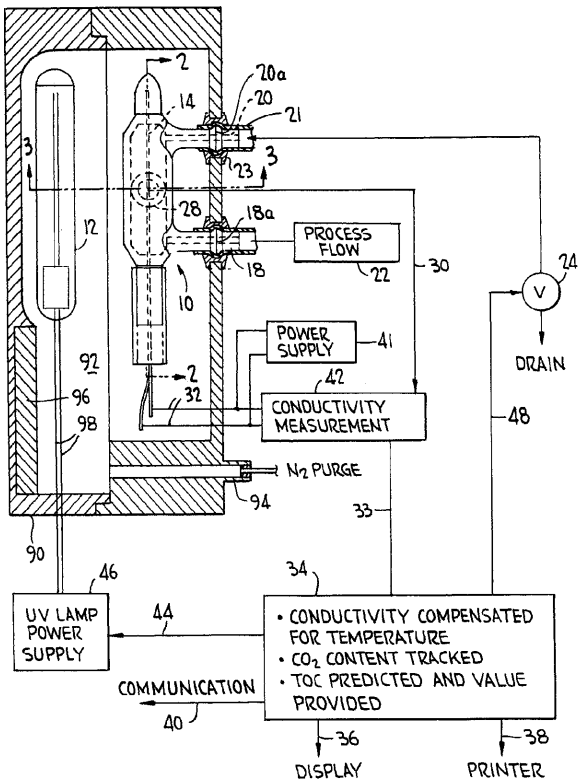
上述された一般譲渡された特許において、ドライブ信号は、ランプ信号による相当の高周波のノイズがゼロになるように、ランプ電源信号に同期される。それは本回路でこのような同期化を避けることを要求された。従って、ランプは、伝導度測定がなされる時に単にオフになる。これは、測定された伝導度値から光電効果によるどんなバイアス及びノイズも削除される。代表的に、ランプは、伝導度測定が実行されることを許容するために約１秒間ランプがオフになった後の、水の新しいサンプルがセルに導入された後に、90～120秒間に連続的に給電される。その後ランプは、５又は10秒間に再び給電されて、第２の伝導度測定が続行されてもよい。もし２つの測定が同じであるならば、サンプル中の有機物が完全に酸化させられ、サンプルのTOC用の値が出力することができる。もし少しの変動があるならば、酸化プロセスはしばらくの間続行してもよい。

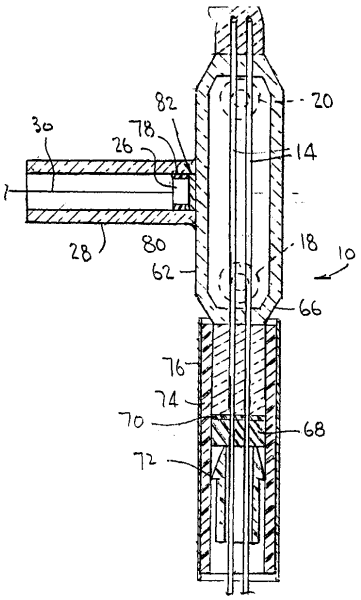
操作のこの方法が上記参照された一般譲渡された特許のように伝導度を連続的に追跡できないが、図示のランプ及びセルデザインは、殆ど目標の全ての有機物が充分に90～120秒の期間で酸化させられることに十分に有能であることは事実上見つけられる。勿論これの代わりに、ドライブ信号は上記参照された特許のようにランプ周波数に同期することができ、或は測定はランプのオン・オフを繰り返しする必要によるランプ寿命の少しの費用といえどもランプオフ間隔で固定で実行することができる。現在までのテストは、数分の全間隔で約５秒毎に数１秒計測用にランプをオフすることは、ランプ寿命が問題になる程度にランプを冷却できないことを指示する。非常に低伝導度レベルでの高ダイナミックな範囲及び精度の要求は超純水でのTOC測定に関連して最もたぶん重要であるが、この回路は非常に異なる分野で使用されることが当該分野の熟練者によって理解される。例えば、本発明の回路は、A/Dコンバータへの入力はサンプルの電気特性（インピーダンス、インダクタンス又は抵抗のような）が校正負荷、サーミスタ又は他の多重化デバイスのように他の負荷に比較で測定されるべきである実験的デバイスの間で多重化されなければならないのはどこだとしても、有用かもしれない。従って、本発明は、それのTOCを評価するために超純水中の伝導度の測定に限定されるべきでない。同様に上述されたように、本発明のセル及びその使用の方法は、光化学反応がサンプルの電気特性の分析によって監視されるべきであるのはどこだとしても、有用かもしれない。

それ故、本発明の好ましい実施例が詳細に議論されたが、本発明は、それによって限定されるべきでなく、以下の請求項によってだけ制限される。

【図１】

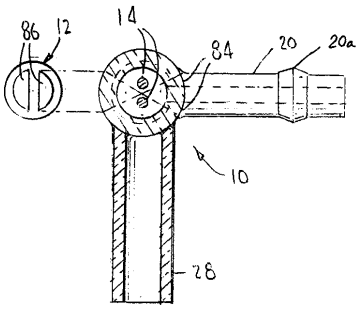
FIG. 1





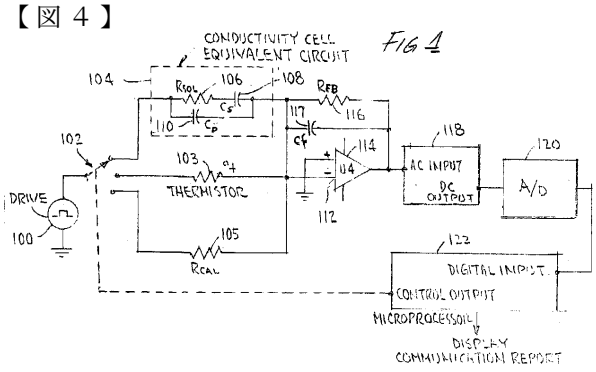
【図３】

FIG 3



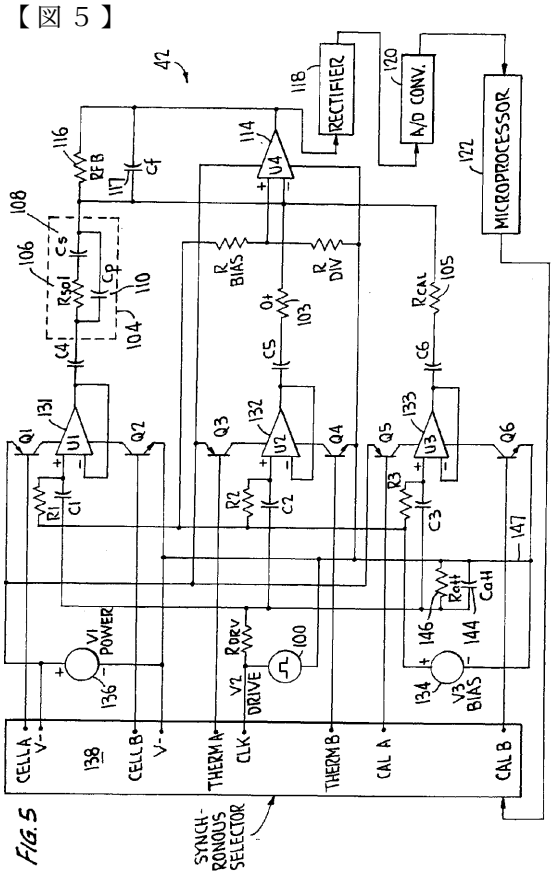
【図４】

FIG 4

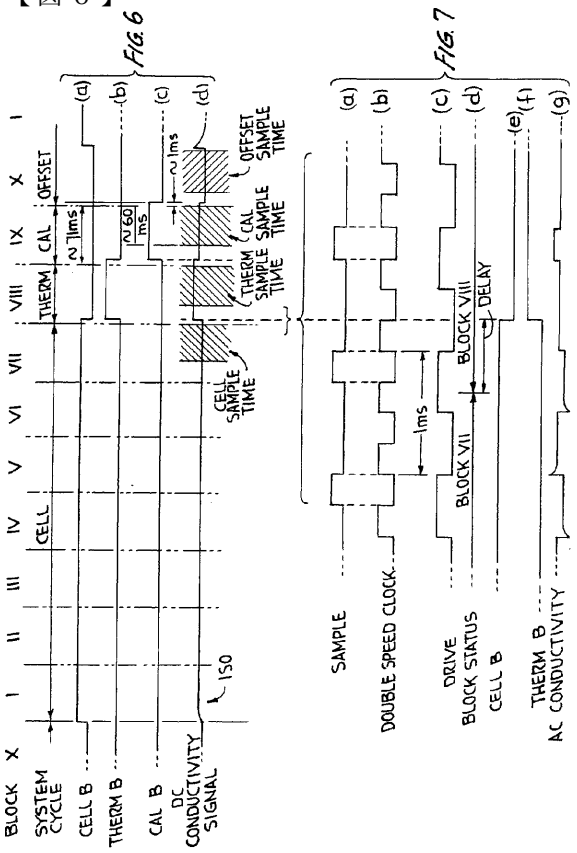


【図５】

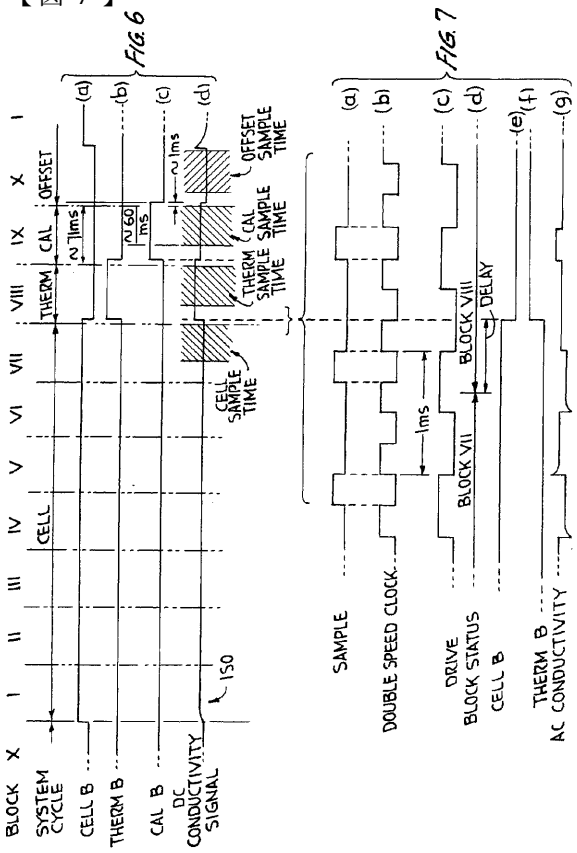
FIG. 5



【図６】


Fig. 6
Fig. 7
BLOCK
SYSTEM CYCLE
CELL B
THERM B
CAL B
DC CONDUCTIVITY SIGNAL
OFFSET
CAL
THERM
CELL
ISO
~1ms
~60 ms
OFFSET SAMPLE TIME
CAL SAMPLE TIME
THERM SAMPLE TIME
CELL SAMPLE TIME
SAMPLE
DOUBLE SPEED CLOCK
DRIVE BLOCK STATUS
BLOCK VII
BLOCK VIII
DELAY
THERM B AC CONDUCTIVITY

【図７】


Fig. 6
Fig. 7
BLOCK
SYSTEM CYCLE
CELL B
THERM B
CAL B
DC CONDUCTIVITY SIGNAL
OFFSET
CAL
THERM
CELL
ISO
~1ms
~60 ms
OFFSET SAMPLE TIME
CAL SAMPLE TIME
THERM SAMPLE TIME
CELL SAMPLE TIME
SAMPLE
DOUBLE SPEED CLOCK
DRIVE BLOCK STATUS
BLOCK VII
BLOCK VIII
DELAY
THERM B AC CONDUCTIVITY

フロントページの続き

(72)発明者　ド・マルチン，ローレンス・ケイ
アメリカ合衆国８０３０２コロラド州ボウルダー・アラパホー２５２５・#イー４２１９
(72)発明者　ペイン，デイビド・エイ
アメリカ合衆国８０５４０コロラド州ライアンズ・エヌ・セント・ブレイン・ドライブ１３９３０
(72)発明者　バルデズ，ジェイムズ・エイ
アメリカ合衆国８０３０１コロラド州ボウルダー・オニール・パークウェイ３０３５・ブイ－３４

審査官　田中　洋介

(56)参考文献　特公昭６３－０４６３７５（ＪＰ，Ｂ１）
実開昭６４－０３４５５５（ＪＰ，Ｕ）
特開平０６－１８６１８７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２３３３７０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２８４４５８（ＪＰ，Ａ）
実開平０４－０９１７９４（ＪＰ，Ｕ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G01N 27/00 - 27/24