

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年3月2日(02.03.2023)



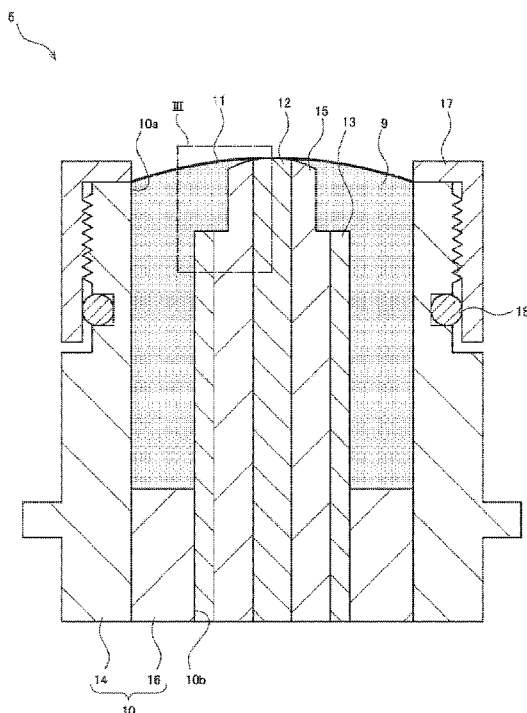
(10) 国際公開番号

**WO 2023/026918 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*G01N 27/404* (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/031052
- (22) 国際出願日: 2022年8月17日(17.08.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2021-138710 2021年8月27日(27.08.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社堀場アドバンスドテクノ(HORIBA ADVANCED TECHNO, CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6018551 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 戸田 憲輔(TODA, Kensuke); 〒6018551 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場アドバンスドテクノ内 Kyoto (JP). 小松 佑一郎(KOMATSU, Yuichiro); 〒6018551 京
- (74) 代理人: 弁理士法人ユニアス国際特許事務所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

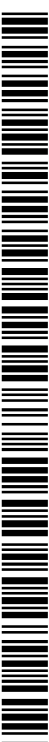
(54) Title: OXYGEN SENSOR, WATER QUALITY MEASURING DEVICE, AND OXYGEN MEASURING METHOD

(54) 発明の名称: 酸素センサ、水質測定装置及び酸素測定方法



(57) Abstract: This oxygen sensor comprises: an electrolyte; a liquid holding part that has an opening and holds the electrolyte therein; a permeable membrane that has oxygen permeability and covers the opening; and a positive electrode and a negative electrode that are disposed so as to contact the electrolyte. The negative electrode contains tin, and the electrolyte contains polyol.

(57) 要約: 酸素センサは、電解液と、開口を有し、電解液を内部に収容する液収容部と、酸素透過性を有し、開口を覆う透過膜と、電解液に接するように配置される正極及び負極と、を備え、負極は、錫を含み、電解液は、ポリオールを含む。



WO 2023/026918 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：酸素センサ、水質測定装置及び酸素測定方法

### 技術分野

[0001] 本出願は、酸素センサ、水質測定装置及び酸素測定方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、例えば、酸素センサは、電解液と、電解液を内部に収容する液収容部と、酸素透過性を有する透過膜と、電解液に接するように配置される正極及び負極とを備えている（例えば、特許文献1）。そして、特許文献1に係る酸素センサにおいては、負極は、錫を含んでいる。

[0003] これにより、負極が、カドミウム、水銀及び鉛等を含んでいないため、環境負荷を低減することができている。ところで、酸素センサは、例えば、温度の低い対象液の溶存酸素を測定する場合がある。そして、特に、0℃以下の温度の対象液の溶存酸素を測定する場合に、電解液が凍ることによって、溶存酸素を測定できない虞がある。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2006-194708号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] そこで、課題は、温度の低い対象液の溶存酸素を適正に測定することができる酸素センサ、水質測定装置及び酸素測定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] 酸素センサは、電解液と、開口を有し、前記電解液を内部に収容する液収容部と、酸素透過性を有し、前記開口を覆う透過膜と、前記電解液に接するように配置される正極及び負極と、を備え、前記負極は、錫を含み、前記電解液は、ポリオールを含む。

[0007] 水質測定装置は、前記の酸素センサを備える。

[0008] 酸素測定方法は、前記の酸素センサを用いて、対象液の溶存酸素を測定する。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、一実施形態に係る水質測定装置の全体図である。

[図2]図2は、図1のII-II線の断端面図である。

[図3]図3は、図2のIII領域拡大図である。

[図4]図4は、Sn-H<sub>2</sub>O系の電位-pH図（温度：25℃）である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、酸素センサ及び水質測定装置における一実施形態について、図1～図4を参照しながら説明する。なお、各図において、図面の寸法比と実際の寸法比とは、必ずしも一致しておらず、また、各図面の間での寸法比も、必ずしも一致していない。

[0011] 図1に示すように、例えば、水質測定装置1は、測定の対象である対象液の水質を検出する検出部2と、検出部2と通信可能な装置本体3と、検出部2と装置本体3とを通信可能な通信手段4とを備えていてもよい。装置本体3は、例えば、本実施形態のように、情報が入力される入力部3aと、情報を処理する処理部3bと、情報を出力する出力部3cとを備えていてもよい。

[0012] 通信手段4は、例えば、本実施形態のように、有線通信手段（例えば、ケーブル）であってもよく、また、例えば、無線通信手段であってもよい。なお、検出部2と装置本体3とは、一体的に構成されていてもよい。

[0013] 入力部3aは、特に限定されないが、例えば、ボタン、タッチパネル等とすることができる。そして、入力部3aには、例えば、測定を開始する指示の情報等が入力されてもよい。

[0014] 処理部3bは、例えば、CPU及びMPU等のプロセッサ、ROM及びRAM等のメモリ、各種インターフェイス等を備えていてもよい。具体的には、処理部3bは、例えば、検出部2及び入力部3a等から情報を取得する取得部と、情報を記憶する記憶部と、情報（例えば、水質値）を演算する演算

部と、水質測定装置 1 の各部（例えば、出力部 3 c）を制御する制御部とを備えていてもよい。

[0015] 出力部 3 c は、特に限定されないが、例えば、表示装置等とすることができ。なお、出力部 3 c は、例えば、水質測定装置 1 の外部へ信号を出力（送信）する送信手段としてもよい。そして、出力部 3 c は、測定した結果（例えば、水質値）等を出力してもよい。

[0016] 検出部 2 は、対象液の水質を検出するセンサ 5, 6 を備えている。具体的には、検出部 2 は、対象液の溶存酸素を検出する酸素センサ 5 を、少なくとも備えている。そして、検出部 2 は、例えば、溶存酸素とは異なる水質項目（例えば、pH、導電率、濁度、温度等）を検出する他のセンサ 6 を少なくとも一つ備えていてもよく、また、例えば、酸素センサ 5 のみを備えていてもよい。特に限定されないが、本実施形態においては、検出部 2 は、酸素センサ 5 と、対象液の温度を検出する温度センサ 6 とを備えている。

[0017] 検出部 2 は、例えば、各センサ 5, 6 が取り付けられる検出部本体 7 と、酸素センサ 5 を保護する保護部 8 とを備えていてもよい。例えば、各センサ 5, 6 は、本実施形態のように、検出部 2 の先端部に配置されている、という構成でもよい。これにより、測定者が検出部本体 7 を把持し、検出部 2 の先端部、即ち、各センサ 5, 6 が対象液に浸されることによって、対象液の水質を検出することができる。

[0018] 保護部 8 は、酸素センサ 5 を保護するために、例えば、酸素センサ 5 を覆うように、検出部本体 7 に取り付けられている、という構成でもよい。そして、保護部 8 は、例えば、本実施形態のように、変形しないように剛性を有して（例えば、金属によって）形成され、対象液が内部に浸入するための開口 8 a を備えている、という構成でもよい。なお、保護部 8 は、例えば、弾性を有する膜状に形成されている、という構成でもよい。

[0019] また、特に限定されないが、温度センサ 6 は、例えば、本実施形態のように、検出部本体 7 の凹状の位置に配置されていてもよい。これにより、例えば、検出部 2 が河川等に投げ込んで使用された場合に、温度センサ 6 が川の底

や壁面に当たることを抑制することができる。

[0020] 図2に示すように、酸素センサ5は、電解液9と、先端部に開口10aを有し、電解液9を内部に收容する液收容部10と、酸素透過性を有し、液收容部10の開口10aを覆う透過膜11と、電解液9に接するように配置される正極12及び負極13とを備えている。そして、負極13は、錫を含んでいる。

[0021] 特に限定されないが、負極13は、例えば、錫の削り出し成形、錫の押し出し成形、導電性部材の表面に錫を蒸着又はメッキ加工すること等によって、形成することができる。なお、錫の含有量が多いほど、長寿命になるという観点から、錫の削り出し成形及び錫の押し出し成形の方が、導電性部材の表面に錫を蒸着又はメッキ加工することよりも、好ましい。

[0022] また、特に限定されないが、本実施形態においては、酸素センサ5は、正極12及び負極13間に外部電源等による電圧の印加が不要であり、正極12及び負極13間に電位が自然発生するガルバニ電池式センサである。そして、正極12及び負極13間に発生する電位を測定することによって、溶存酸素を測定することができる。

[0023] 透過膜11は、酸素を透過し且つ液体を透過しない膜である。特に限定されないが、透過膜11は、例えば、ポリエチレン膜や、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合体（FEP）等のフッ素樹脂膜等としてもよい。また、特に限定されないが、透過膜11の厚みは、例えば、12.5～50 $\mu\text{m}$ としてもよい。

[0024] 酸素センサ5は、例えば、本実施形態のように、筒状に形成される筐体14と、筐体14の内部に配置され、正極12及び負極13を保持する保持部15と、正極12及び負極13を筐体14に固定する電極固定部16と、筐体14の間で透過膜11の外周部を挟むことによって、透過膜11を固定する膜固定部17とを備えていてもよい。

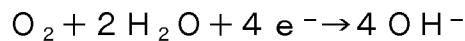
[0025] 特に限定されないが、本実施形態においては、液收容部10は、筐体14及び電極固定部16によって構成されている。そして、電解液9は、透過膜

11によって、液収容部10の内部に封入されている。なお、特に限定されないが、本実施形態においては、液収容部10は、基端部に開口10bを備えており、正極12、負極13及び保持部15は、開口10bを閉塞している。

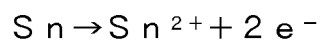
[0026] そして、正極12及び負極13のそれぞれの少なくとも一部は、液収容部10の内部に配置されている。なお、酸素センサ5は、例えば、筐体14と膜固定部17との間から液収容部10の内部に対象液が浸入することを防止するために、封止部（例えば、リング）18を備えていてもよい。

[0027] 酸素センサ5においては、対象液中の酸素が透過膜11を通過し、透過膜11を通過した酸素が正極12において還元され、電解液9を介して、負極13において電気化学反応が起こる。具体的には、以下のような電気化学反応が起こる。

<正極反応>



<負極反応>



[0028] 上記の電気化学反応を効率的に起こすために、負極13の表面の面積は、正極12の表面の面積の20倍以上にすることが好ましい。なお、本明細書において、電極12、13の「表面」とは、電極12、13のうち、電解液9に接する部分のことを指し、電極12、13の「接液面」ともいう。そこで、本実施形態のように、負極13は、筒状に形成されている、という構成が好ましい。

[0029] これにより、正極12の表面の面積に対する負極13の表面の面積を大きくすることができるため、電気化学反応を効率的に起こすことができる。したがって、例えば、酸素センサ5の測定精度を向上させることができる。しかも、負極13の表面の面積を大きくできる一方で、負極13の体積が大きくなることを抑制することができるため、例えば、酸素センサ5が大型化することを抑制することができる。

- [0030] 保持部 15 は、例えば、正極 12 及び負極 13 にそれぞれ固定されていてもよい。例えば、本実施形態のように、保持部 15 は、負極 13 の内部に配置され、保持部 15 の外周部は、負極 13 の内周部に固定されている、という構成でもよい。また、例えば、本実施形態のように、保持部 15 は、筒状に形成され、正極 12 は、柱状に形成され、正極 12 は、保持部 15 の内部に配置され、正極 12 の外周部は、保持部 15 の内周部に固定されている、という構成でもよい。
- [0031] 電極固定部 16 は、例えば、負極 13 及び筐体 14 にそれぞれ固定されていてもよい。例えば、本実施形態のように、電極固定部 16 は、筒状に形成され、負極 13 は、電極固定部 16 の内部に配置され、負極 13 の外周部は、電極固定部 16 の内周部に固定されている、という構成でもよい。また、例えば、本実施形態のように、電極固定部 16 は、筐体 14 の内部に配置され、電極固定部 16 の外周部は、筐体 14 の内周部に固定されている、という構成でもよい。
- [0032] また、上記の電気化学反応を効率的に起こすために、正極 12 の表面は、負極 13 の表面よりも、透過膜 11 に近くに配置されていることが好ましい。そこで、本実施形態のように、保持部 15 の先端部は、負極 13 から突出しており、正極 12 の表面は、保持部 15 の先端部に配置されている、という構成が好ましい。
- [0033] さらに、正極 12 での電気化学反応を効率的に起こすために、正極 12 の表面は、透過膜 11 に接している、という構成が好ましい。なお、「正極 12 の表面が透過膜 11 に接する」とは、例えば、毛細管現象によって、正極 12 の表面と透過膜 11 との隙間に電解液 9 が僅かに存在している状態も含む。そして、本実施形態のように、弾性を有する透過膜 11 に張力が付与されるように、正極 12 の表面は、透過膜 11 に加圧して接する、という構成がさらに好ましい。
- [0034] なお、各電極 12, 13 で起こる電気化学反応は、各電極 12, 13 の温度によって影響する。したがって、正極 12 の温度と負極 13 の温度との差

が大きい場合には、酸素センサ 5 で測定される溶存酸素の値に大きな誤差が生じる虞がある。

[0035] そこで、図 3 に示すように、正極 1 2 と負極 1 3 とは、近くに配置されている、という構成が好ましい。そこで、本実施形態のように、正極 1 2 の表面と負極 1 3 の表面との最小距離  $W_1$  は、4.5 mm 以下である、という構成が好ましい。これにより、電解液 9 を介して、正極 1 2 の温度と負極 1 3 の温度との間に差が生じることを抑制することができる。なお、図 3 においては、電解液 9 は、図示していない。

[0036] また、正極 1 2 の温度と負極 1 3 の温度とが、対象液の温度の影響を受けるため、負極 1 3 は、透過膜 1 1 の近くに配置されている、という構成が好ましい。そこで、本実施形態のように、負極 1 3 の表面と透過膜 1 1 との最小距離  $W_2$  は、4.0 mm 以下である、という構成が好ましい。これにより、正極 1 2 の温度と負極 1 3 の温度とは、それぞれ対象液の温度に近づくことになるため、正極 1 2 の温度と負極 1 3 の温度との間に差が生じることを抑制することができる。

[0037] ところで、対象液は、特に限定されず、例えば、水道水、飲料水、上下水、河川や沼湖、汽水域の水、養殖用水槽、工業廃水、産業廃液、半導体製造プロセス、食品工場排水、し尿、空調用冷却水等とすることができ、そして、処理施設の処理液（処理中の液、処理後の液）であったり、容器に入れられた試液であったりする場合がある。そして、対象液の温度は、特に限定されないが、例えば、 $0^{\circ}\text{C}$  以下であったり、 $40^{\circ}\text{C}$  以上であったりする場合がある。

[0038] そこで、電解液 9 は、水溶性であり且つ不揮発性であるポリオールを含む、という構成が好ましい。具体的には、電解液 9 は、ポリオールのうち、グリセロール、エリスリトール、ソルビトール、エチレングリコール、及びプロパンジオールの少なくとも一つを含む、という構成が好ましい。

[0039] これにより、電解液 9 の凝固点が、 $0^{\circ}\text{C}$  よりも低くなるため、対象液の温度が、 $0^{\circ}\text{C}$  以下であっても、電解液 9 の凝固点よりも高い温度である場合に

、電解液9が凍ることを抑制することができる。したがって、温度の低い対象液の溶存酸素を適正に測定することができる。そして、電解液9の凝固点は、例えば、 $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $-5^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

[0040] また、電解液9に含まれる塩の濃度を調整することで凝固点効果により、電解液9の凝固点を $0^{\circ}\text{C}$ 以下にすることは可能であるが、溶液には溶解度があり対象液の塩の濃度と同濃度以下の塩の濃度しか電解液9に溶解することができない。即ち、電解液9の凝固点は、対象液の凝固点と同温度以上の温度となる。しかしながら、電解液9にポリオールを含む場合、その塩の濃度が対象液の塩の濃度が同等であった場合でも、ポリオールが含まれる分、電解液9の凝固点が対象液の凝固点よりも低くなるため、対象液が凝固しはじめる温度付近でも対象液の溶存酸素を適正に測定することができる。

[0041] なお、電解質9に含まれるポリオールの極性（分子内に存在する電気的な偏り）は、水に近いことが好ましい。例えば、極性は、溶解度パラメータ（SP値）で表すことができる。そして、水の溶解度パラメータが $23.4 [(\text{MP a})^{1/2}]$ であることに対して、特に限定されないが、ポリオールの溶解度パラメータは、例えば、 $11 [(\text{MP a})^{1/2}]$ 以上であることが好ましく、また、例えば、 $14 [(\text{MP a})^{1/2}]$ 以上であることがさらに好ましく、また、例えば、 $16 [(\text{MP a})^{1/2}]$ 以上であることが非常に好ましい。これにより、上記の電気化学反応を効率的に起こすことができる。

[0042] 例えば、グリセロールの溶解度パラメータは、 $16.5 [(\text{MP a})^{1/2}]$ であり、エチレングリコールの溶解度パラメータは、 $14.2 [(\text{MP a})^{1/2}]$ であり、1,3-プロパンジオールの溶解度パラメータは、 $11.5 [(\text{MP a})^{1/2}]$ である。したがって、電解液9は、ポリオールの各物質のうち、グリセロールを含む、という構成が好ましく、特に、電解液9に含まれるポリオールは、グリセロールのみである、という構成がさらに好ましい。しかも、グリセロールは、水溶性、保湿性及び不揮発性を有し、毒性がない。

[0043] また、電解液9におけるポリオールの体積比は、適切に設定されることが

好ましい。例えば、電解液 9 は、塩（例えば、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 等）を含んでおり、電解液 9 におけるポリオール の体積比とは、「電解液 9 の体積」に対する「ポリオール の体積」の比である。

[0044] 例えば、電解液 9 におけるポリオール の体積比が低くなり過ぎることを抑制するために、電解液 9 におけるポリオール の体積比は、例えば、10%以上であることが好ましく、また、例えば、20%以上であることがさらに好ましい。これにより、温度の低い対象液を測定した場合に、電解液 9 が凍ることを抑制することができる。

[0045] また、例えば、電解液 9 におけるポリオール の体積比が高くなり過ぎることを抑制するために、電解液 9 におけるポリオール の体積比は、例えば、70%以下であることが好ましく、また、例えば、50%以下であることがさらに好ましい。これにより、塩の体積比を確保することができるため、電解液 9 を介して上記電気化学反応を確実に発生させることができる。

[0046] ここで、図 4 には、 $\text{Sn}-\text{H}_2\text{O}$ 系の電位-pH図（温度：25℃）が示されている。図 4 において、横軸は、水溶液の pH、縦軸は、NHE 基準の電位である。そして、図 4 において、 $\text{SnH}_4(\text{g})$ 、 $\text{Sn}(\text{s})$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s})$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{s})$ 、 $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ 、 $\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$ 、 $\text{SnO}_3^{2-}(\text{aq})$  を付した領域は、それぞれが安定に存在することを示している。

[0047] このように、図 4 によれば、負極 13 が錫で形成された場合に、負極 13 上で発生する電位（縦軸）と電解液 9 の pH（横軸）とに基づいて、安定に存在する物質、即ち、多く生成される物質が分かる。なお、(g) は、ガスであり、(s) は、不溶性の固体であり、(aq) は、水溶性のイオンであることを示している。また、図 4 において、1 点鎖線は、水と酸素との酸化還元平衡に対応する境界線であり、2 点鎖線は、水と水素との酸化還元平衡に対応する境界線である。

[0048] そして、正極 12 における電気化学反応を効率的に起こすために、正極 12 は、金、銀、白金、及びカーボンの少なくとも一つを含む、という構成が

好ましい。そして、正極 1 2 が金、銀、白金、又はカーボンで形成され、且つ、負極 1 3 が錫で形成されている場合に、以下のような電気化学反応が起こる。

<正極反応>

$O_2 + 2 H_2 O + 4 e^- = 4 O H^- + 0.401 V$  (正極の標準酸化還元電位)

<負極反応>

$S n = S n^{2+} + 2 e^- + 0.138 V$  (負極の標準酸化還元電位)

[0049] したがって、負極 1 3 上で発生する電位は、以下のように、 $-0.539 V$ となる。

「負極 1 3 上で発生する電位」

$= - (\text{正極の標準酸化還元電位} + \text{負極の標準酸化還元電位})$

$= - (0.401 V + 0.138 V)$

$= -0.539 V$

[0050] 図 4 において、破線は、発生電位が  $-0.539 V$  を示す線である。そして、図 4 によれば、水酸化錫  $[S n (O H)_2]$  が安定に存在する領域と錫酸イオン  $[S n O_3^{2-}]$  が安定して存在する領域との境界 B 1 である pH の値は、12.2 であると推測される。

[0051] これにより、酸素センサ 5 においては、電解液 9 の pH が 12.2 よりも小さい場合に、不溶性の固体である水酸化錫  $[S n (O H)_2]$  が安定に存在することになる。したがって、水酸化錫が生成され、水酸化錫が電極 1 2, 1 3 (特に、負極 1 3) の表面を覆ことによって、上記の電気化学反応が起きることを阻害する虞がある。

[0052] そこで、電解液 9 の pH は、12.2 以上である、という構成が好ましい。これにより、水溶性である錫酸イオン  $[S n O_3^{2-}]$  が安定に存在することになる。したがって、水酸化錫が生成されることを抑制することができるため、水酸化錫が電極 1 2, 1 3 の表面を覆うことを抑制することができる。

[0053] その結果、電気化学反応が起きることを阻害することを抑制することがで

きるため、例えば、溶存酸素量を適正に測定することができたり、また、例えば、酸素センサ5の寿命を延ばすことができたりする。なお、水酸化錫 [ $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ] が安定に存在する領域と錫酸イオン [ $\text{SnO}_3^{2-}$ ] が安定に存在する領域との境界B1であるpHの値は、水溶液の温度によって変化しない。

[0054] 電解液9のpHは、例えば、12.3以上である、という構成がより好ましく、また、例えば、12.4以上である、という構成がさらに好ましく、また、例えば、12.5以上である、という構成が非常に好ましい。これにより、不溶性の固体である水酸化錫 [ $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ] が存在することを抑制することができる。なお、特に限定されないが、例えば、本実施形態のように、電解液9のpHは、12.8以上としてもよい。また、特に限定されないが、例えば、本実施形態のように、電解液9のpHは、14.0以下としてもよい。

[0055] また、本実施形態においては、正極12の表面は、透過膜11に接している。これにより、不溶性の固体である水酸化錫が生成された場合でも、水酸化錫が正極12の表面と透過膜11との間に侵入することを抑制することができる。したがって、水酸化錫が正極12の表面を覆うことを抑制することができる。

[0056] なお、特に限定されないが、電解液9は、緩衝物質を含んでいてもよい。これにより、酸性ガスの影響によって電解液9のpHが変動することを抑制することができる。なお、特に限定されないが、緩衝物質を含む緩衝液として、例えば、リン酸緩衝液、KCl-NaOH緩衝液等が挙げられる。

[0057] ところで、例えば、負極13が亜鉛を含んでいる場合には、電極反応で発生する生成物が最終的に酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) になる場合もある ( $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ 、及び、 $\text{ZnO}$ )。斯かる場合に、酸化亜鉛がポリオールを含む電解液9中に配置されると、酸化亜鉛が光触媒としての役割を果たし、水素を発生させる虞がある。

[0058] そして、電解液9中に水素が発生した場合には、透過膜11が膨れ上がる

ため、正極 1 2 と透過膜 1 1 との間に隙間が発生することになる。これにより、酸素センサ 5 で対象液の溶存酸素を適正に測定することができなくなる。それに対して、本実施形態に係る酸素センサ 5 においては、負極 1 3 が錫を含んでいるため、電解液 9 中に水素を発生させるような触媒機能がないため、正極 1 2 と透過膜 1 1 との間に隙間が発生することを抑制することができる。

- [0059] 以上より、本実施形態に係る水質測定装置 1 は、酸素センサ 5 を備える。
- [0060] そして、本実施形態のように、酸素センサ 5 は、電解液 9 と、開口 1 0 a を有し、前記電解液 9 を内部に収容する液収容部 1 0 と、酸素透過性を有し、前記開口 1 0 a を覆う透過膜 1 1 と、前記電解液 9 に接するように配置される正極 1 2 及び負極 1 3 と、を備え、前記負極 1 3 は、錫を含み、前記電解液 9 は、ポリオールを含む、という構成が好ましい。
- [0061] 斯かる構成によれば、電解液 9 がポリオールを含むため、電解液 9 の凝固点は、0℃よりも低くなる。これにより、対象液の温度が、電解液 9 の凝固点よりも高い温度である場合に、電解液 9 が凍ることを抑制することができる。したがって、温度の低い対象液の溶存酸素を適正に測定することができる。
- [0062] なお、本実施形態のように、酸素センサ 5 においては、前記ポリオールは、グリセロール、エリスリトール、ソルビトール、エチレングリコール、及びプロパンジオールの少なくとも一つを含む、という構成が好ましい。
- [0063] また、本実施形態のように、酸素センサ 5 においては、前記正極 1 2 は、金、銀、白金、及びカーボンの少なくとも一つを含み、前記電解液 9 の pH は、12.2 以上である、という構成が好ましい。
- [0064] 斯かる構成によれば、負極 1 3 が錫を含み、正極 1 2 が金、銀、白金、及びカーボンの少なくとも一つを含み、そして、電解液 9 の pH が 12.2 以上であるため、負極 1 3 上で発生する電位によって、不溶性の固体である水酸化錫が発生することを抑制することができる。これにより、水酸化錫が電極 1 2, 1 3 の表面を覆うことを抑制することができる。

- [0065] また、本実施形態のように、酸素センサ5は、前記正極12及び前記負極13を保持する保持部15をさらに備え、前記負極13は、筒状に形成され、前記保持部15は、先端部が前記負極13から突出するように、前記負極13の内部に配置され、前記正極12の表面は、前記保持部15の先端部に配置される、という構成が好ましい。
- [0066] 斯かる構成によれば、負極13が筒状に形成されているため、正極12の表面の面積に対する負極13の表面の面積を大きくすることができるため、電気化学反応を効率的に起こすことができる。しかも、負極13の体積が大きくなることを抑制することができるため、酸素センサ5が大型化することを抑制することができる。
- [0067] また、本実施形態のように、酸素センサ5においては、前記正極12の表面と前記負極13の表面との最小距離W1は、4.5mm以下である、という構成が好ましい。
- [0068] 斯かる構成によれば、正極12の表面と負極13の表面との最小距離W1が4.5mm以下であるため、電解液9を介して、正極12の温度と負極13の温度との間に差が生じることを抑制することができる。これにより、溶存酸素量の測定誤差が生じることを抑制することができる。
- [0069] また、本実施形態のように、酸素センサ5においては、前記負極13の表面と前記透過膜11との最小距離W2は、4.0mm以下である、という構成が好ましい。
- [0070] 斯かる構成によれば、負極13の表面と透過膜11との最小距離W2が4.0mm以下であるため、正極12の温度と負極13の温度とは、それぞれ対象液の温度に近づくことになる。これにより、正極12の温度と負極13の温度との間に差が生じることを抑制することができるため、溶存酸素量の測定誤差が生じることを抑制することができる。
- [0071] なお、水質測定装置1、酸素センサ5及び酸素測定方法は、上記した実施形態の構成に限定されるものではなく、また、上記した作用効果に限定されるものではない。また、水質測定装置1、酸素センサ5及び酸素測定方法は

、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加え得ることは勿論である。例えば、下記する各種の変更例に係る構成や方法等を任意に一つ又は複数選択して、上記した実施形態に係る構成や方法等に採用してもよいことは勿論である。

[0072] 上記実施形態に係る酸素センサ5においては、負極13は、筒状に形成されている、という構成である。しかしながら、酸素センサ5は、斯かる構成に限られない。例えば、負極13は、平板状に形成されている、という構成でもよい。

### 符号の説明

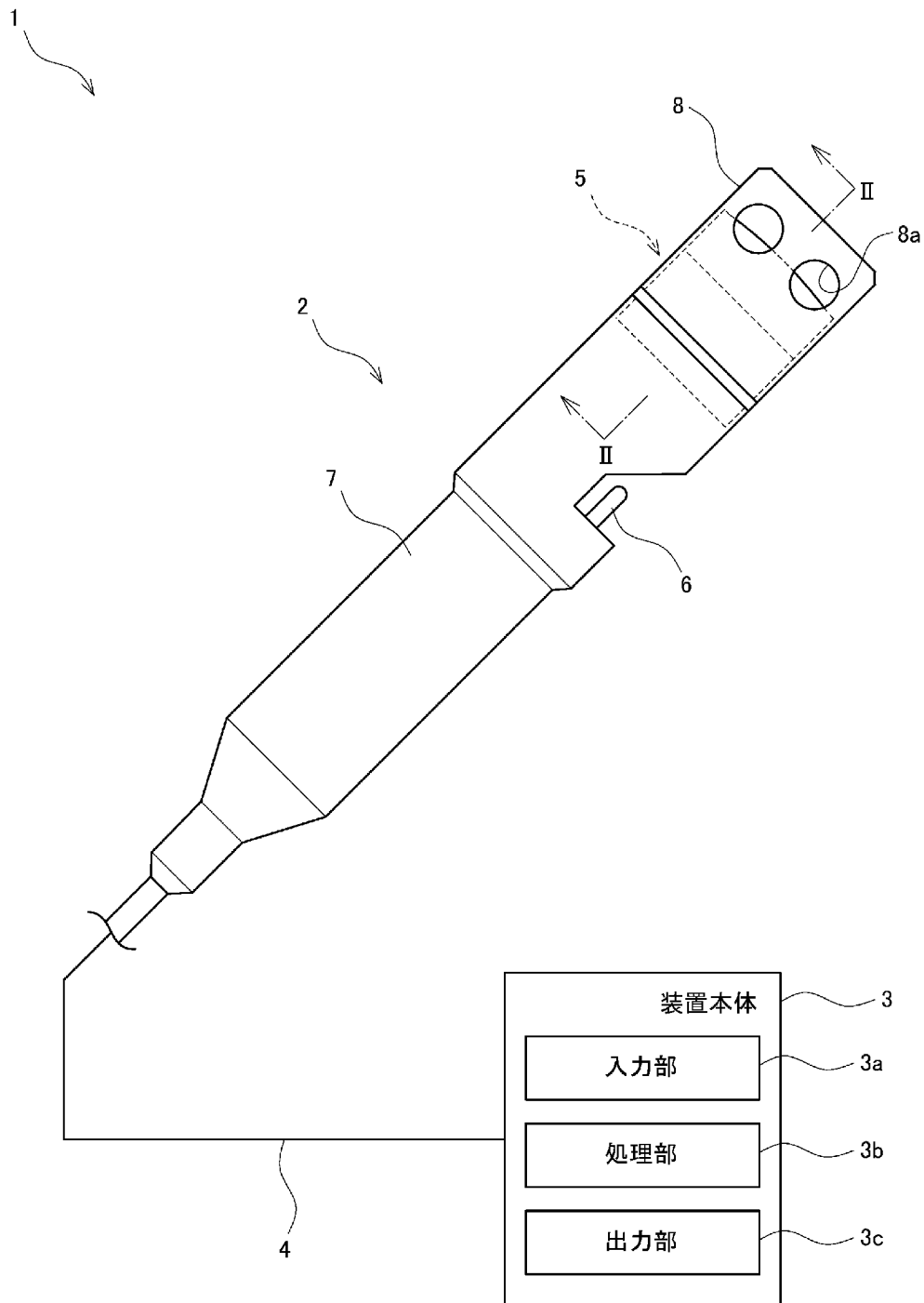
[0073] 1…水質測定装置、2…検出部、3…装置本体、3a…入力部、3b…処理部、3c…出力部、4…通信手段、5…酸素センサ、6…温度センサ、7…検出部本体、8…保護部、8a…開口、9…電解液、10…液収容部、10a…開口、10b…開口、11…透過膜、12…正極、13…負極、14…筐体、15…保持部、16…電極固定部、17…膜固定部、18…封止部

## 請求の範囲

- [請求項1] 電解液と、  
開口を有し、前記電解液を内部に収容する液収容部と、  
酸素透過性を有し、前記開口を覆う透過膜と、  
前記電解液に接するように配置される正極及び負極と、を備え、  
前記負極は、錫を含み、  
前記電解液は、ポリオールを含む、酸素センサ。
- [請求項2] 前記ポリオールは、グリセロール、エリスリトール、ソルビトール、  
エチレングリコール、及びプロパンジオールの少なくとも一つを含  
む、請求項1に記載の酸素センサ。
- [請求項3] 前記正極は、金、銀、白金、及びカーボンの少なくとも一つを含み  
、  
前記電解液のpHは、12.2以上である、請求項1又は2に記載  
の酸素センサ。
- [請求項4] 前記正極及び前記負極を保持する保持部をさらに備え、  
前記負極は、筒状に形成され、  
前記保持部は、先端部が前記負極から突出するように、前記負極の内  
部に配置され、  
前記正極の表面は、前記保持部の先端部に配置される、請求項1～  
3の何れか1項に記載の酸素センサ。
- [請求項5] 前記正極の表面と前記負極の表面との最小距離は、4.5mm以下  
である、請求項4に記載の酸素センサ。
- [請求項6] 前記負極の表面と前記透過膜との最小距離は、4.0mm以下であ  
る、請求項4又は5に記載の酸素センサ。
- [請求項7] 前記正極及び前記負極間に電位を自然発生させるガルバニ電池式セ  
ンサである、請求項1～6の何れか1項に記載の酸素センサ。
- [請求項8] 請求項1～7の何れか1項に記載の酸素センサを備える、水質測定  
装置。

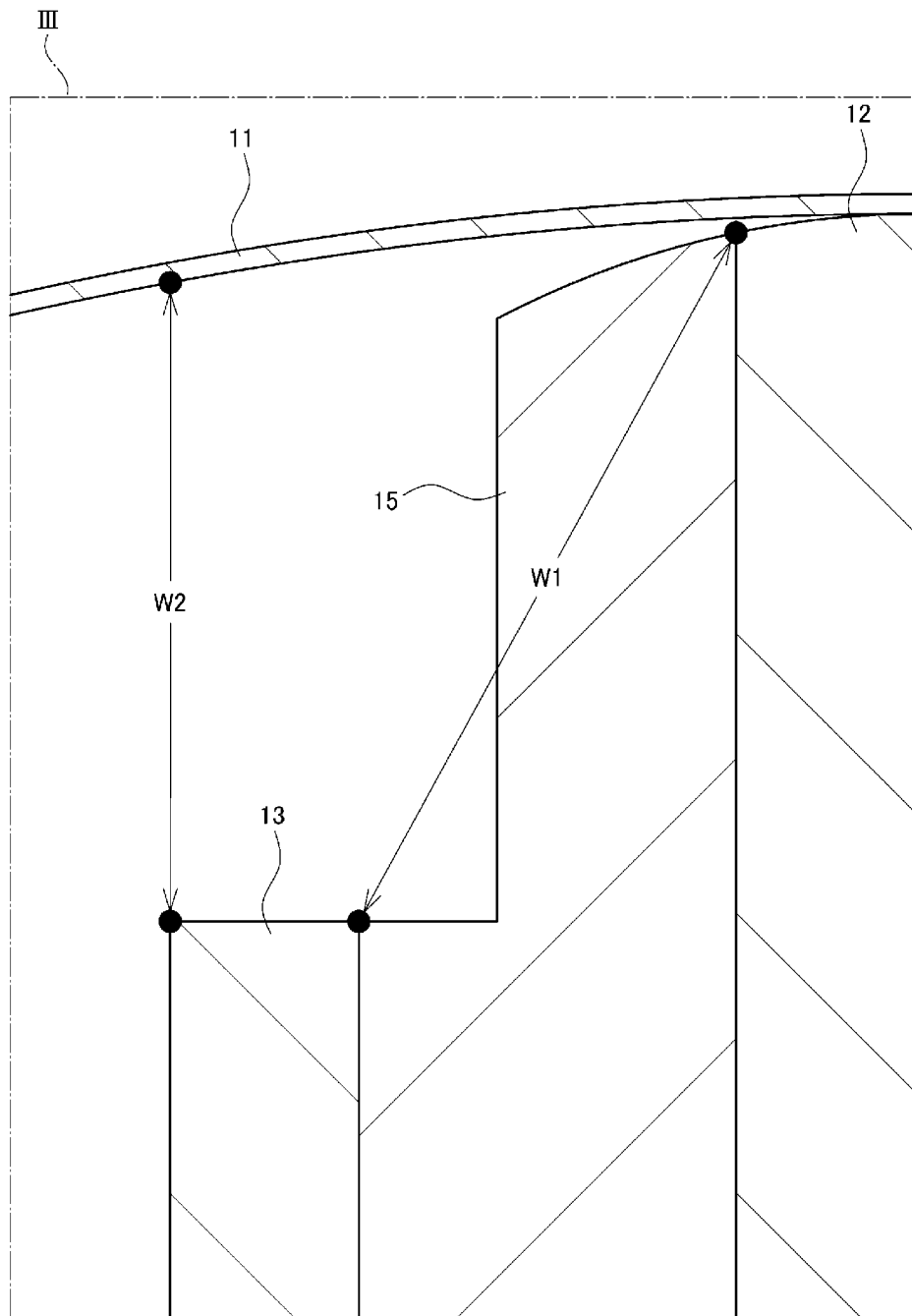
[請求項9]           請求項1～7の何れか1項に記載の酸素センサを用いて、対象液の溶存酸素を測定する酸素測定方法。

[図1]

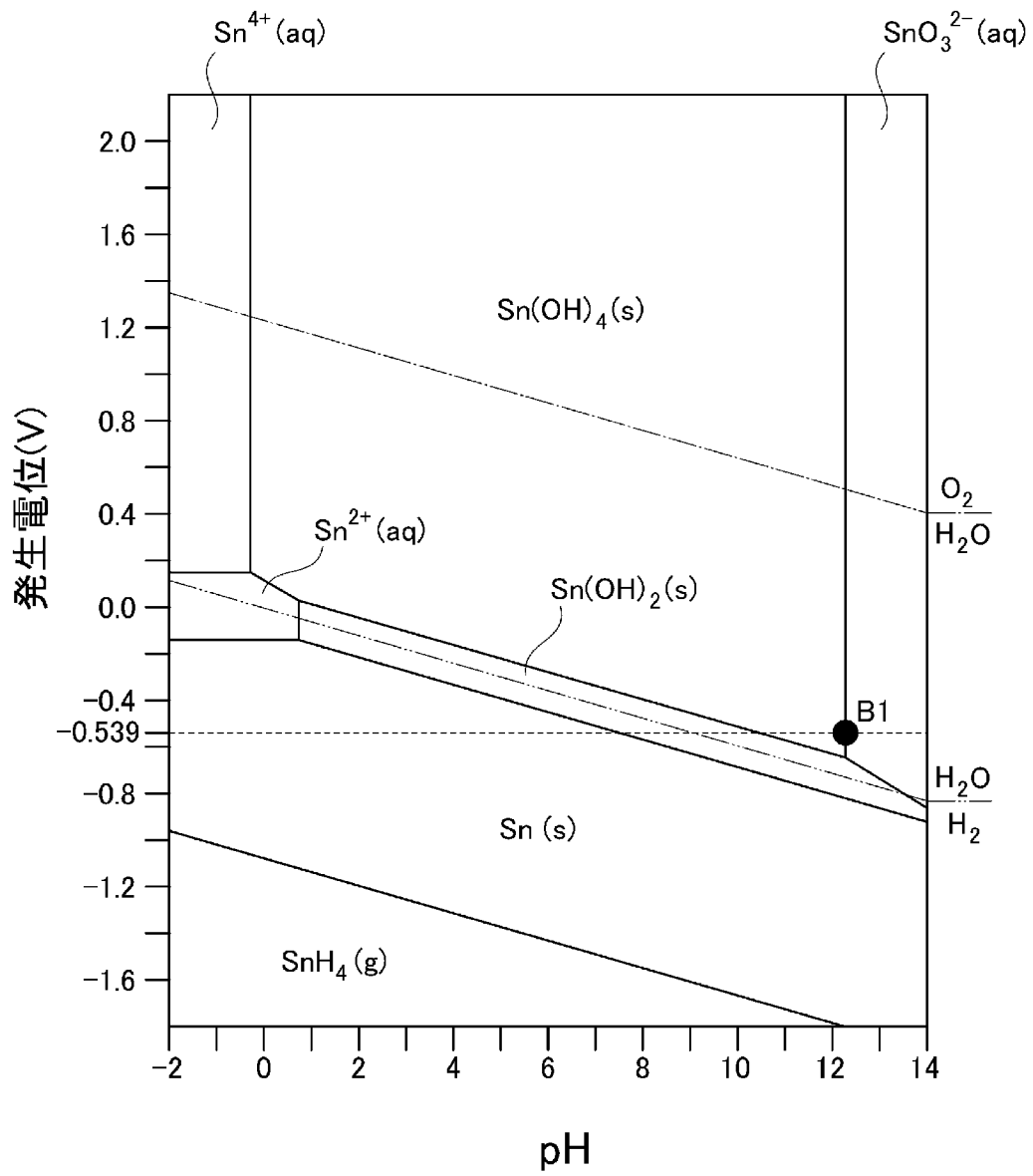




[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/031052

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>G01N 27/404</i> (2006.01)i; <i>G01N 27/416</i> (2006.01)i FI: G01N27/404 341K; G01N27/404 341B; G01N27/416 381		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N27/404; G01N27/416		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-173375 A (MAXELL HOLDINGS LTD) 08 November 2018 (2018-11-08) claims, paragraphs [0006]-[0008], [0010]-[0012], [0022], [0042]-[0046]	1-2, 4-9
Y	JP 2018-59719 A (GS YUASA CORPORATION) 12 April 2018 (2018-04-12) claims, paragraphs [0011]-[0013], [0036]-[0049]	1-2, 4-9
Y	JP 6-66761 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 11 March 1994 (1994-03-11) claim 1, paragraphs [0004]-[0012]	1-9
Y	US 4268370 A (BECKMAN INSTRUMENTS, INC.) 19 May 1981 (1981-05-19) specification, column 1, lines 30-32	1-9
Y	JP 2016-534360 A (DRAGER SAFETY AG & CO. KGAA) 04 November 2016 (2016-11-04) paragraphs [0001]-[0002], [0034], [0039]	1-9
Y	WO 2009/069749 A1 (GS YUASA CORPORATION) 04 June 2009 (2009-06-04) claims, paragraphs [0012], [0014]-[0015], [0035]-[0047]	1-9
Y	JP 2004-132915 A (OJI KEISOKU KIKI KK) 30 April 2004 (2004-04-30) claim 1, paragraphs [0001]-[0003], [0046], fig. 1	4-6, 8-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>26 October 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>08 November 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/031052**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-300530 A (FUJI ELECTRIC SYSTEMS CO LTD) 02 November 2006 (2006-11-02) claim 1, paragraphs [0001], [0028], fig. 3	4-6, 8-9
A	JP 2016-161395 A (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 05 September 2016 (2016-09-05) entire text, all drawings	1-9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/031052**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-173375	A	08 November 2018	(Family: none)	
JP	2018-59719	A	12 April 2018	(Family: none)	
JP	6-66761	A	11 March 1994	(Family: none)	
US	4268370	A	19 May 1981	(Family: none)	
JP	2016-534360	A	04 November 2016	US 2016/0103092 A1 paragraphs [0002]-[0003], [0043], [0048] WO 2015/032481 A1 CN 105308446 A KR 10-2016-0025004 A	
WO	2009/069749	A1	04 June 2009	US 2010/0252432 A1 claims, paragraphs [0020], [0024], [0026], [0082]-[0103] EP 2219024 A1	
JP	2004-132915	A	30 April 2004	(Family: none)	
JP	2006-300530	A	02 November 2006	(Family: none)	
JP	2016-161395	A	05 September 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/404(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i FI: G01N27/404 341K; G01N27/404 341B; G01N27/416 381		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N27/404; G01N27/416 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2018-173375 A (マクセル株式会社) 08.11.2018 (2018 - 11 - 08) [特許請求の範囲], [0006]-[0008], [0010]-[0012], [0022], [0042]-[0046]	1-2, 4-9
Y	JP 2018-59719 A (株式会社GSユアサ) 12.04.2018 (2018 - 04 - 12) [特許請求の範囲], [0011]-[0013], [0036]-[0049]	1-2, 4-9
Y	JP 6-66761 A (三菱電機株式会社) 11.03.1994 (1994 - 03 - 11) [請求項1], [0004]-[0012]	1-9
Y	US 4268370 A (BECKMAN INSTRUMENTS, INC.) 19.05.1981 (1981 - 05 - 19) 明細書第1欄30-32行	1-9
Y	JP 2016-534360 A (ドレーガー セイフティー アクチエンゲゼルシャフト ウント コンパニー コマンディートゲゼルシャフト アウフ アクチエン) 04.11.2016 (2016 - 11 - 04) [0001]-[0002], [0034], [0039]	1-9
Y	WO 2009/069749 A1 (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 04.06.2009 (2009 - 06 - 04) [請求の範囲], [0012], [0014]-[0015], [0035]-[0047]	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	26.10.2022	国際調査報告の発送日 08.11.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  大瀧 真理 2J 9812  電話番号 03-3581-1101 内線 3252	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-132915 A (王子計測機器株式会社) 30.04.2004 (2004 - 04 - 30) [請求項1], [0001]-[0003], [0046], [図1]	4-6, 8-9
Y	JP 2006-300530 A (富士電機システムズ株式会社) 02.11.2006 (2006 - 11 - 02) [請求項1], [0001], [0028], [図3]	4-6, 8-9
A	JP 2016-161395 A (ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド) 05.09.2016 (2016 - 09 - 05) 全文, 全図	1-9

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/031052

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-173375 A	08.11.2018	(ファミリーなし)	
JP 2018-59719 A	12.04.2018	(ファミリーなし)	
JP 6-66761 A	11.03.1994	(ファミリーなし)	
US 4268370 A	19.05.1981	(ファミリーなし)	
JP 2016-534360 A	04.11.2016	US 2016/0103092 A1 [0002]-[0003], [0043], [0048] WO 2015/032481 A1 CN 105308446 A KR 10-2016-0025004 A	
WO 2009/069749 A1	04.06.2009	US 2010/0252432 A1 claims, [0020], [0024], [0026], [0082]-[0103] EP 2219024 A1	
JP 2004-132915 A	30.04.2004	(ファミリーなし)	
JP 2006-300530 A	02.11.2006	(ファミリーなし)	
JP 2016-161395 A	05.09.2016	(ファミリーなし)	