

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
G01N 27/30(45) 공고일자 1990년04월16일  
(11) 공고번호 90-002502

(21) 출원번호	특1987-0009796	(65) 공개번호	특1988-0008021
(22) 출원일자	1987년09월04일	(43) 공개일자	1988년08월30일

(30) 우선권주장 191495 1986년12월11일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시끼가이샤 호리바 세이사꾸쇼 오오우라 마사히로  
일본국 교오또시 미나미꾸 깃쇼오인 미야노하가시마찌 2반지

(72) 발명자	도미다 가쓰히꼬 일본국 시가켄 오오쓰시 기누가와 2쵸오메 8-17 모도쓰네 아끼미 일본국 시마네켄 마쓰에시 히가시쓰다쵸오 2003-6 루몬고 105 고지마 준지 일본국 나라켄 나라시 니묘오쵸오 500-120
(74) 대리인	장용식

심사관 : 양영환 (책자공보 제1836호)(54) 이온측정용 전극용의 겸상부재**요약**

내용 없음.

**대표도****도1****명세서**

[발명의 명칭]

이온측정용 전극용의 겸상부재

[도면의 간단한 설명]

제 1 도 및 제 2 도는 종래구조의 이온측정용 유리전극 및 기존전극을 나타내는 부분측 단면도.

제 3 도는 본 발명의 pH 측정용 복합전극을 나타내는 정단면도.

제 4 도는 본 발명의 염분측정용 전극을 나타내는 단면도.

제 5 도는 제 4 도의 사시도.

제 6 도는 pH 측정용 시이트형 복합전극을 나타내는 분해사시도.

제 7 도는 III-III선을 따라 취한 제 6 도의 단면도.

제 8 도는 IV-IV선을 따라 취한 제 6 도의 단면도.

제 9 도는 케이싱내에 이온측정용 시이트형 전극을 하우징 하는 유니트의 외관을 나타내는 사시도.

제 10 도는 측정장치의 몸체와의 유니트의 연결의 외관을 나타내는 사시도.

제 11 도는 전극보존 및 pH 검정용 겸상부재를 나타내는 사시도.

제 12 도는 본 발명의 검정용 표준시료의 제 1 실시예를 나타내는 정단면도.

제 13 도는 본 발명의 검정용 표준시료의 제 2 실시예를 나타내는 정단면도.

제 14 도는 본 발명의 검정용 표준시료의 제 2 실시예를 나타내는 평면단면도.

제 15 도는 본 발명의 내부액용 겸상부재를 나타내는 확대사시도.

제 16 도는 U-젤리의 특징적인 예를 나타내는 그래프.

제 17 도는 본 발명의 전극의 pH 검정용 겸상부재를 나타내는 사시도.

제 18 도는 제 17 도의 변형예의 외관을 나타내는 사시도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 예컨대 이온측정용의 유리전극 및 거기에 대한 기준전극등(이하, 이것들을 총칭하여 이온측정용 전극이라 함)을 위한 내부액용부재라든가, 전극보존용부재라든가 혹은, 유리전극의 검정용부재로서, 특히 그의 이온측정용전극을 소형의 시이트형을 구성하는 경우에 있어서, 대단히 호적하게 이용할 수 있는 겔상부재에 관한 것이다.

종래의 pH, pNa 등의 측정용 유리전극은 제 1 도에 도시한 바와같이, 전기절연성 유리로 형성된 지지관(a)의 선단에 부착되도록 발루운법에 의해 형성된 반구형을 이루는 pH, pNa등의 이온응답유리막(b)을 접합하고, 그의 지지관(a)속에, 예컨대 Ag 선의 표면에 AgCl을 피복해서 이루는 내부전극(c)과, 예컨대 AgCl과 포화 3.3N-KCl 용액에 인산완충액을 첨가해서 이루는 내부액(d)을 봉입해서 구성되어 있었다. 또 종래의 기준적극은 제 2 도에 도시한 바와같이, 전기 절연성 유리로 형성된 지지관(e)의 선단부에 형성된 구멍내에, 예컨대 KCl을 함침시킨 무기소결다공체 혹은 유기고분자 다공체등으로 형성된 액체접합부재(f)를 설치하고, 그의 지지관(e)속에, 상기한 유리전극의 경우와 같이 예컨대 Ag선의 표면에 AgCl을 피복해서 이루는 내부전극(g)과, 예컨대 AgCl과 포화 3.3N-KCl용액에 인산완충액을 첨가해서 이루는 내부액(h)를 봉입해서 상기 지지관(e)에 부설된 덮개(j)부착의 내부액보충구이다.

이러한 종래의 유리전극 및 기준전극은 그들의 비교적 대형이고 또한 양산이 곤란하기 때문에 제조원가가 고가로 될뿐만 아니라 측정조작상 그다지 사용의 편리함이 좋지않고, 그 위에 그의 비상용시에 있어서도 유리 전극은 순수종에, 그리고 기준전극은 그의 내부액과 같은 3.3N-KCl 용액중에, 각각 침지시켜서 보존하여둘 필요가 있고 보수성의 면에서도 난점이 있었다. 또, 상기 유리전극의 검정(예컨대 pH 검정)은, 표준액(요컨대, pH4의 프탈산표준액, pH7의 중성인산표준액, pH9의 봉산나트륨 표준액)을 사용하여 행하나 이 경우에, 각 표준액을 비교적 다량으로 필요로함과 동시에, 표준액을 받기위한 용기(비이커등)도 필요하고, 또한, 이들 표준액을 개방상태로 방치하여두면, 농도변화, 결정의 석출, 변질등이 생기기 쉽기 때문에 그것을 장기간에 걸쳐서 양호하게 보존하는 것은 상당히 곤란하다. 따라서, 비교적 빈번하게 표준액의 교환이 필요하고, 사용이 대단히 번잡하고 비경제적이었다.

본 발명은 상기 종래결점을 해소할 수 있는 이온측정용 전극용의 겔상부재에 관한 것이며 내부액 또는 완충액 혹은 이온조정액등, 혹은 그들의 조합과 같은 소정의 수용액을 겔화제를 사용해서 겔상화함과 동시에 겔증발방지재료를 첨가하고 있는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 양산에 의한 제조코스트의 저렴화가 용이하게 달성됨과 동시에, 대단히 콤팩트하고 또한 조작성 및 보수성에도 뛰어난 시이트형의 이온측정용 전극의 실현이 가능하게 되고, 그위에 그의 시이트형 이온측정용 전극에 있어서의 유리전극부 및 기준전극부의 보존 및 유리전극부의 검정도 극히 간이하고 또한 경제적으로 행할 수 있다. 우선 본 발명을 이온측정용 전극의 내부액에 적용될 실시예에 대하여 설명한다.

제 3 도는 pH 측정용 복합전극을 도시하고, 동도면에 있어서, 1은 유리로 형성된 지지관, 2는 지지관(1)내에 끼워 넣어진 유리로된 내통이고, 그의 단부에 응답성 유리막(3)이 형성되어 있다. 4는 내통(2)에 끼워 넣어진 은선이고, 그의 단부가 염화은의 피막으로 피복된 측정용 내부전극(5)으로 구성되어 있다. 6은 상기 측정용 내부전극(5)을 피복해서 내통(2)내에 넣은 겔화 내부액이다.

7은 내통(2)외에 있어서 지지관(1)내에 끼워넣은 은선이고, 그의 단부를 염화은의 피막으로 피복해서 기준전극용 내부전극(8)이 구성되어 있다. 9는 내통(2)의 단부와 기준전극용 내부전극(8)을 피복하도록 지지관(1)내에 설치된 겔화내부액이고, 그의 일부를 지지관(1)외로 노출시켜서 액체접합부(10)가 구성되어 있다.

상기 겔화 내부액(6,9)은, 내부액으로서 3.3M KCl 수용액(AgCl 과포화)과 글리세린을 한천으로 겔화해서 구성되어 있고, 이 겔화내부액(6, 9)은 장기간 공기중에 방치하여도, 겔의 증발이 없고 그의 표면은 젖은 상태를 유지하고 있었다.

상기 구성에 있어서, 액체접합부(10)는, 겔화 내부액(9)의 일부로 형성되어 있고 또한 표면은 젖은 상태를 유지하고 있기 때문에, 액체접합부(10)의 일부를 절제등을 하지않고 반복 사용하는 것이 가능하다. 또, 액체접합부(10) 또는 외관(1)과 내통(2)을 공기가 유통하여도 겔화내부액(6,9)은 건조하지 않기 때문에, 측정정밀도를 안정화할 수 있음과 동시에, 외관(1)과 내통(2)의 폐쇄부가 밀폐가 불필요하게 되고, 그의 제조공정을 간략화 하는것이 가능하다.

상기 겔화내부액(6,9)에 있어서의 다른 내부액으로서는 3.3M KCl 포화수용액(AgCl) 미분말을 첨가한 것 또는 3.3M 이하의 KCl 수용액 기타 측정용전극의 내부액으로서 사용가능한 임의의 수용액을 사용할 수 있다.

겔증발방지제로서는, 상기 글리세린이외에 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 및 그의 유도체 등도 사용할 수 있다.

겔화제로서는, 젤라틴 기타 내부액과 겔증발방지제를 겔화할수 있는것도 사용할 수 있고, 또한 고흡수성수지를 병용하는것도 가능하다. 내부액, 겔증발방지제와 겔화제의 배합량으로서는, 내부액과 겔증발 방지제를 겔화할수 있음과 동시에, 상기 겔의 증발을 방지해서, 겔화 내부액(6,9)의 표면이 공기중에서 젖은상태를 유지할수 있는 양을 선택하면 좋다.

상기 배합량의 실시예를 표시하면 다음과 같다.

①	에틸렌글리콜	한천	3.3M KCl 수용액
40cc	1g	20cc	

②	디에틸렌글리콜	한천	3.3M KC1 수용액
( AgCl 과포화)			
25cc	1g	5cc	
③ 액			
40cc	글리세린	한천	0.1M KC1 수용
④ 액			
40cc	1g	20cc	
( AgCl 과포화)			
35cc	글리세린	한천	3.3M KC1 수용
⑤ 액			
40cc	20g	20cc	

이상의 각 배합에는, 어느것이나 위급에 적합한 굳기로 결화하고, 또한 공기중에 방지하였으나, 표면은 젖은 상태를 유지하였다. 3.3M KCl 수용액등의 내부액에 대한 글리세린등의 결증발방지제의 양은 50부피% 이상으로 하는것이, 결화 내부액(6.9)을 장기간 실온으로 방지했을 경우에 그의 표면의 건조를 방지하는데 대해 적합하다.

상기 실시예는, pH 측정용 복합형전극에 대해서 설명하였으나, 이온전극 또는 기준전극에 대하여도 실시 가능하다. 본 발명의 다른 실시예를 제 4 내지 5도에 있어서, 12는 염화비닐등의 기판이고, 그 위에 은전극(13)이 시크린인 인쇄등으로 형성되고, 또한 그의 복수개소에 염화은의 막으로 피복한 내부전극(14)이 형성되어 있다. 15는 각 내부전극(14)의 부분을 제외하고 기판(12)상에 형성된 염화비닐등의 지지체이고, 스크리인 인쇄등으로 형성된다. 16은 각 내부전극(14)에 겹쳐서 설치된 결화 내부액이고, 제 3 도에 도시한 상기 실시예에 도시한것과 같은것을 예컨대 가열하고 페이스트상으로 해서 스크리인 인쇄로 각 내부전극(14)상에 배치한다. 17은 각 결화 내부액(16)에 겹쳐서 그의 주위에 설치된 접착제로 고정한 응답막, 18은 지지체(15)의 표면측에, 각 응답막(17)을 수용가능한 크기로 형성된 측정오목부이고, 여기에 시료액이 주입된다. 19는 일단이 지지체(15)에 고착된 측정오목부(18)의 덮개, 20은 지지체(15)의 표면에 설치된 접착제로, 여기에 덮개(19)를 접착해서 측정오목부(18)를 밀폐상태로 하는것이 가능하게 구성되어 있다. 21은 은전극(13)으로 구성된 리이드이다.

이 염분측정용 전극은, 시료액의 한방울정도를 측정오목부(18)에 넣고, 그것을 덮개(19)로 각 응답막(17)에 밀어넓혀 또한 덮개(19)를 접착제(20)로 고정해서, 시료액의 염분을 측정하는 것이다.

결화내부액(16)은 제조공정중에 있어서, 그의 표면에 응답막(17)을 겹치기 이전에 표면이 바람건조되는 일이 없기 때문에, 제조가 용이함과 동시에 안정된 측정을 할 수가 있다.

상술한 실시예에 의하면, 내부액을 결화하고, 또한 거기에 결증발방지제를 첨가해서, 결화내부액을 상온의 공기중에 장기간 방지하여도 그의 표면이 건조되는 일이 없고, 젖은 상태를 유지시키는 것을 가능하게 하였다.

따라서, 액체접합부를 설치하는 경우는, 상기 결화내부액의 일부를 노출시켜서 액체접합부로 할 수가 있고, 또한 그의 표면의 간신이 불필요하기 때문에, 반복작용이 용이함과 동시에 보관이 용이하다. 또, 결화내부액의 전체를 통체내등에 수용하는 경우도, 통체등의 밀폐를 불필요로 할수 있고, 또한 스크리인 인쇄등에 의해 박막가공할 수도 가능하기 때문에 측정전극의 소형화 하는것이 가능하고, 그위에 항상 안정된 측정을 할 수 있다.

다음에 본 발명을 사이트형 pH 측정용 복합전극에 적용한 실시예에 대해서 설명한다.

제 6 도 내지 제 8 도에 있어서, A는 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같이, 전해물질을 함유하는 용액중에 침지하여도 충분히 높은 전기절연성을 가지는 재료에서 구성되는 기판이고, 그의 기판(A)의 상면에는 예컨대 Ag와 같은 전기 양도체를 포함한 페이스트를, 그의 기판(A)의 상면에 그라프트가공 및 실란커플링제등에 의한 앵커처리를 행한 후에 실크스크리인 인쇄해서 부착시키므로써, 내외 2쌍의 전극(D...)이 형성되어있다. 또, 그들 모두의 전극(D...)에 있어서의 기판(A)의 1단연부에 위치하는 기단부분은 그대로 리이드부(C...)로되고, 또, 외측의 한쌍의 전극(D,D)에 있어서의 상기 기판(A)의 대략 중앙부에 위치하는 다른쪽의 대략 원형선단부분은 예컨대 AgCl 등의 전극재료로 피복된 내부전극부(B,B)에 형성되고, 내측의 한쌍의 전극(D,D)에 있어서의 상기 기판(A)의 대략 중앙부에 위치하는 다른쪽의 선단부분간에 걸쳐서는 예컨대 더어미스터등의 온도보상용 전극부(T)가 설치되어 있다.

그리고, 상기 기판(A)의 상면에는 그것과 같이 충분히 높은 전기절연성을 가지는 재료로 이루어지고, 또한, 상기 양내부전극부(B,B)에 대응하는 개소에 구멍(E,E)을 가지는 지지층(F)(이 예에서는 폴리에틸렌 테레프탈레이트층)이, 상기 모두의 리이드부(C...) 및 그의 주변을 노출시키는 상태로, 상기 기판(A)의 상면에, 예컨대 스크리인 인쇄법 또는 충분히 높은 전기절연성(예컨대 10MΩ 이상)을 보증할수 있는 접합제(예컨대 폴리올레핀계, 실리콘수지계등)를 사용한 열융착 수단등을 사용해서 형성되어 있다. 또, 이 지지층(F)의 상면에도 그라프트가공 및 실란커플링제등에 의한 앵커처리를 하여둔다.

또, 상기 지지층(F)에 있어서의 상기 양구멍(E,E)내에는 각각, 기본적인 내부액(예컨대 AgCl 과 포

화의 3.3N-KCl에 인산 완충액을 가한것등)에, 예컨대 한천이나 젤라틴등의 겔화제와, 예컨대 글리세린이나 프로필렌 글리콜등의 수분증발 방지제를 첨가 혼합해서 소정의 형상(이예에서는 직경이 5mm로 두께가 0.2mm 정도의 원반형)으로 구성된 내부액용 겔상부재(G,G)가, 예컨대 가열해서 페이스트상으로 된 후에 스크리인 인쇄법등에 의해, 자유상태에 있어서 그 상면이 상기 지지층(F)의 상면보다도 약간 돌출하는 상태로 총전되어서 상기 내부전극부(B,B)상에 겹쳐 tj 설치되어 있다.

또한, 상기 양 구멍(E,E)중의 한쪽의 구멍(E)내에 있어서의 내부액용 겔상부재(G)의 위쪽에 있어서는 소정의 크기를 가지도록 사전형성된 평판상 극히 얇은 유리에 대해서 예열아래 고속표면 가열처리를 행하므로써 제작된 평판상의 pH 응답유리막(H)이, 그의 하면이 상기 내부액용 겔상부재(G)의 윗면에 밀착하고 또한 그의 내부액용 겔상부재(G)가 상기 구멍(E)내에 밀봉되는 상태로, 충분히 높은 전기 절연성을 가지는 접합재료(I)(예컨대, 실란커플링제등을 함유하는 실리콘, 에폭시계, 우레탄계 등의 유기고분자 접착제)를 사용해서, 그 주위에 있어서 상기 지지층(F)의 윗면에 고착되고, pH 측정용의 유리전극부(P)에 구성되어 있다.

또, 다른쪽의 구멍(E)내에 있어서의 내부액용 겔상부재(G)의 위쪽에 있어서는 KCl을 함침시킨 무기소결 다공체 또는 유기고분자 다공체등에서 이루는 액체접합막(J)이, 그의 하면이 상기 내부액용 겔상부재(G)의 상면에 밀착하는 상태로 그의 주위에 있어서 상기 지지층(F)의 상면에 접합되고, 기준전극부(R)에 구성되어 있다. 단, 내부액으로서 상기와 같이 겔상부재(G)를 사용하고 있기 때문에, 이 액체 접합막(J)은 생략하여도 좋다.

상기와 같이 구성된 이온측정용 전극은 본예에서는 그의 전체두께가 0.5mm 정도의 것으로 되고, 제9 도에 도시된 바와같이, 상기 유리전극부(P) 및 기준전극부(R)를 상면측으로 해방시키고 또한, 상기 리이드부(C...)가 형성되어 있는 기판(A)의 그단연부를 외측방으로 돌출시키는 상태로 합성수지제의 케이싱(K)(이예에서는, 세로×가로×높이가 23mm×23mm×7mm 정도의 것)의 내부에 수납되어서, 침상의 측정 유니트(U)가 구성된다. 그 침상 측정전극유니트(U)를 구성하는 케이싱(K) 피검액주입용 오목부(M)를 형성하는 상부틀체(N)와, 그 상부틀체(N)에 대한 바닥덮개(O)와, 상기 상부틀체(N)의 1단연부에 있어서 요동개폐 자유롭게 설치된 상기 피검액주입용 오목부(M)에 대한 위덮개(Q)로 이루어지고, 또한, 그의 케이싱(K)의 상부틀체(N)에 있어서의 상기 리이드부(C...)가 돌출되어 있는 측의 단연에서는, 후술하는 측정기본체(Z)에 대한 걸어맞춤용 돌편(V)에 연달아 설치되어 있다.

이러한 구성의 이온측정용 전극을 내장하는 침상측정전극 유니트(U)는, 상기 위덮개(Q)를 열어서, 상기 피검액주입용 오목부(M)내에 피검액을 한방울 내지 수방울 정도 주입하므로써, 그의 바닥부에 위치되는 유리전극(P) 및 기준전극(R)을 충분히 피검액으로 접액시킨 뒤에, 그의 위덮개(Q)를 닫고 그런후, 그의 침상 측정 전극유니트(U)를 제 10 도에 예시한 바와같이, 전탁형으로 구성된 측정기본체(Z)의 장착부(Y)에, 상기 리이드부(C...) 및 걸어맞춤용 돌편(V)에 있어서 꽂아 접속하고, 피검액의 pH를 측정하는 것이다.

그리고, 침상측정전극유니트(U)내의 이온측정용전극의 비사용시에 있어서의 보존 및 그의 유리전극부(P)의 측정전 혹은 측정후에 있어서의 pH 검정은 다음과 같은 신규인 수단에 의해 행하여진다.

즉, 내부액 또는 완충액 혹은 pH 조정액등, 혹은 그들의 조합으로 이루어지는 소정의 수용액에, 한천 혹은 젤라틴등의 겔화제와, 글리세린 혹은 에틸렌글리콜등의 수분증발방지제를 첨가 혼합하므로써 겔상화로 됨과 동시에, pH가 소정의 값에 조절설정되고, 또한 예컨대 제 11 도에 도시한 바와같은 소정의 형상(이예에서는, 상기 침상측정전극유니트(U)를 구성하는 케이싱(K)에 있어서의 피검액주입용오목부(M)내에 끼워넣고 얹어놓기 가능한 세로×가로×높이가 대략 15mm×15mm×2mm정도의 직방체 형상)으로 성형된, 복수종류(예컨대, pH4, pH7, pH9)의 겔상부재(G1)(pH4의 것), G2(pH7의 것), G3(pH9의 것)을 준비하여 둔다.

그리고, 침상 측정전극유니트(U)내의 이온측정용전극의 비사용시에 있어서의 보존 때는, 겔상부재(G2)(pH7의 것)를 상기 제 9 도에 있어서 상상선으로 도시된 바와같이 케이싱(K)의 피검액주입용오목부(M)에 끼워넣고 얹어놓은(예컨대, 유리전극부(P) 및 기준전극부(R)상에 얹어놓음) 뒤에 그의 위덮개(Q)를 닫아주는 것이고, 또 유리전극부(P)의 pH 검정때에는 그들 겔상부재(G1, G2, G3)를 순차 역시 상기 제 9 도에 있어서 상상선으로 도시된 바와같이, 피검액주입용 오목부(M)내에 끼워넣어 얹어놓고(예컨대, 유리전극부(P) 및 기준전극부(R)상에 얹어놓음), 각각 상술한 피검액측정시와 같은 순서로 측정을 행하는 것이다. 또, 이 경우에는, 상기 겔상부재(G1, G2, G3)는 각각 pH 검정용 겔상부재로서의 기능을 가지는 것은 물론, 그중의 G2(pH7의 것)은 유리전극부(P) 및 기준전극부(R)에 대한 공통의 보존용 겔상부재로서의 기능도 겸하고 있는 것이다. 다음에 본 발명을 검정용 표준시료에 적용한 실시예를 제 12 도에 의거하여 설명한다.

동도에 있어서, 101은 막대기상의 겔화표준액이고, KCl 등의 검정용 표준액에 겔증방지제로서 글리세린을 첨가하고 한천으로 겔화해서 구성되어 있다. 102는 용기상의 이동체이고, 여기에 겔화표준액의 일단이 끼워넣어져 고착되어 있다. 103은 이동체(102)의 주벽 외면에 돌출설치된 걸린돌출부이다.

104는 내통이고, 여기에 이동체(102)와 같이 겔화표준액(101)이 슬라이드 가능하게 끼워넣어지고, 또한 내통(104)에는, 그의 축선방향으로 설치된 슬릿(105)에 상기 걸린돌부(103)가 슬라이드 가능하게 끼워넣어져 있다. 106은 내통(104) 바닥부측 단부에 고착된 통상의 손잡이부, 107은 외통이고, 그 내부에 끼워넣어 고착된 걸림파이프(108)의 내주면에 나사선홀(109)이 형성되어 있다.

상기 걸림파이프(108)내에, 상기 내통(104)이 회전가능하게 끼워 넣어지고, 또한 상기 걸림돌부(103)의 선단이 상기 나사선홀(109)에 끼워넣어져 있다. 그리고 외통(107)은, 그의 일단이 걸림파이프(108)와 같이 손잡이부(106)로 지지되고, 또한 걸림파이프(108)의 타단에는, 상기 내통(104)의 선단외주에 설치된 걸림돌조(110)가 걸리어서, 내통(104)에 분리 불가능하게 설치되어 있다. 111은 캡이다.

이 겔화표준액(101)을 사용할때는 캡(111)을 제거하고 예컨대 손잡이부(106)를 고정해서 외통(107)

을 돌린다. 그러면, 나사선홍(109)의 회전에 의해 걸림돌부(103)가 슬릿(105)에 따라서 이동하고, 겔화표준액(101)을 쇄선으로 도시한 바와같이 외통(107)의 외부에 돌출시키기 때문에, 그의 표면에 검정을 하는 이온측정용전극의 응답부를 접촉시키는 것이다.

보관이나 휴대시에는, 겔화표준액(101)의 전체를 실선과 같이 내통(104)내에 수용한다. 따라서, 겔화표준액(101)을 캡(111), 내통(104)등이 보호하기 때문에 보관이나 휴대가 간단하게된다.

겔증발방지제로서는, 상기 글리세린 이외에, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 및 그의 유도체등도 사용가능하다.

겔화제로서는, 젤라틴 기타의 표준액과 겔증발 방지제를 겔화할수 있는 임의의 것도 사용할 수 있고, 또한 고 흡수성 수지를 병용하는 것도 가능하다.

표준액, 겔증발방지제와 겔화제의 배합량으로서는, 표준액과 겔증발방지제를 겔화할 수 있음과 동시에, 상기 젤의 증발을 방지하고 겔화 표준액의 표면이 상온의 공기중에서 젖은 상태를 유지하는 양을 선택하면 좋다.

상기 배합량의 실시예를, 표준액으로서 KCl 수용액을 사용한 경우에 대하여 표시하면 다음과 같다.

①	에틸렌글리콜	한천	3.3M KCl 수용액
40cc	1g	20cc	
②	디에틸렌글리콜	한천	3.3M KCl 수용액
( AgC1 과포화)			
25cc	1g	5cc	
③ 액	글리세린	한천	0.1M KCl 수용액
40cc	1g	20cc	
④ 액	글리세린	한천	3.3M KCl 수용액
( AgC1 과포화)			
35cc	1g	25cc	
⑤ 액	글리세린	젤라틴	3.3M KCl 수용액
( AgC1 과포화)			
40cc	20g	20cc	

이상의 각 배합예는, 어느것도 취급에 적합한 굳기로 겔화하고, 또한 상온의 공기중에 장기간 방치하였으나 표면은 젖은상태를 유지하였다.

3.3M KCl수용액등의 표준액에 대한 글리세린등의 겔증발 방지제의 양은 50부피% 이상으로 하는것이, 겔화표준액(101)을 장기간 상온에서 공기중에 방치된 경우에도 그의 표면의 건조를 방지하는 것에 대해서 적합하다.

표준액으로서 상기 배합예에서는, KCl수용액을 표시하였으나, 기타 임의의 표준액을 사용할 수가 있다.

제 13 내지 14도는 본 발명의 검정용 표준시료의 제 2 실시예를 표시하는 것이다.

동도에 있어서, 121은 막대기상으로한 겔화표준액이고, 상기 제 1 실시예와 같은 것이 사용되고 있다.

122는 이동체이고, 여기에 겔화표준액(121)은 단부가 고착되어 있다. 123은 통체이고, 그의 내부에 겔화표준액(121)과 이동체(122)가 슬라이드 가능하게 끼워넣어져, 또한 통체(123)의 내면에, 그의 축선방향으로 설치된 돌조(124)가 이동체(122)에 설치된 오목홈(125)에 맞물리고 있다.

126은 손잡이 부이고, 여기에 고착 돌출설치된 나사축(127)을 통체(123)의 바닥벽을 관통시킴과 동시에, 나사축(127)에 설치된 걸림돌부(128)에서, 회전가능하고 분리가능하게 나사축(127)이 통체(123)에 설치되고, 또한 나사축(127)이 이동체(122)의 나사구멍(129)에 비틀어 넣어짐과 동시에, 겔화표준액(121)내에 끼워넣어져 있다. 130은 캡이다.

이 실시예에서는, 예컨대 통체(123)를 고정해서 손잡이부(126)를 돌리면 나사축(127)의 회전에 의해 이동체(122)와 같이 겔화표준액(121)이 통체(123)에서 나오고, 또 통체(123)내로 들어가는 것이다.

본 실시예의 검정용 표준시료는, 검정표준액을 겔화제로 겔화해서, 통상용기내에 출입 가능하게 수용되어 있기 때문에, 그의 부피를 작게하는 것이 가능하고 보관이나 휴대를 간단하게 할수있다.

그리고, 이온측정용 전극의 검정은, 그의 응답부를 상기 겔화표준액의 표면에 접촉시키는 것만으로 아주 사용이 간단하다.

또, 겔화표준액에 겔증발방지제를 첨가해서, 그의 건조를 방지해서 표면이 항상 젖은 상태를 유지하도록 하였기 때문에 정밀도가 높은 검정을 할수있고, 또한 용기의 밀폐가 불필요하기 때문에, 임의의 구성의 통상용기를 사용하는 것이 가능하고, 그의 구성을 간이화할 수 있다. 또, 겔화표준액은

막대기상으로 해서, 통상용기에 출입 가능하게 수용하고 있기 때문에 반복사용이 용이하다.

다음에, 본 발명에 관한 이온측정용 전극용의 겔상 부재와 또 다른 실시예에 대하여 설명한다.

제 15 도는, 내부액용 겔상부재(20)를 도시하고, 예컨대  $\text{AgCl}$  과포화의 3.3N-KCl용액에 인산 완충액을 첨가해서 이루는 내부액에 아크릴계 종합체를 주성분으로 하는 고보습성의 함수젤리, 구체적으로는 U-젤리(쇼오와 덴꼬오 가부시끼가이샤에 의해 극히 최근에 개발된 상품의 명칭)를 용해시키과 동시에, 한천, 젤라틴, 아교, 알긴산등에서 선정되는 겔화제를 첨가시켜 겔상화시켜 또한, 절단 혹은 형끼우기 등의 수법에 의해 소정의 형상(이예에서는 상기 제 6 도 내지 제 8 도에 예시한 바와 같은 시이트형 이온측정용전극용의 원반형이고, 직경이 5mm정도로 두께가 0.1 내지 0.2mm정도의 것)으로 성형되어 있다.

그런데, 상기 고보습성의 함수젤리로서의 U-젤리란 원래는 화장용 크림임등의 베이스제로서 쇼오와 덴꼬오가부시끼가이샤에 의해 개발된 것으로, 아크릴계 폴리마의  $\text{Na}$ 염을 주성분으로 하는 투명인 함수제리이고, 다른 수용액에 대한 상용성이 대단히 높고, 또한 폴리마분자간의 수소결합에 의한 클라스레이트 형성에 의해, 제 16 도에 도시한 특성예에서도 명백한 바와같이, 종래 사용되었던 글리세린이나 프로필렌그리콜등의 수분증발방지제에 비해, 극히 뛰어난 수분지지기능을 가짐과 동시에, 증기압에 대한 평형상태 지지기능도 극히 뛰어나 있고, 따라서 공기중에 장기간 들어내도 드라이 아우트하지 않고, 충분한 윤활성을 장기간에 걸쳐서 지지할수 있음과 동시에, 아무리 주위공기의 습도가 높은 경우에 있어도, 그 공기중의 수분의 흡착이나 노결은 거의 생기는 일이 없고, 따라서 그의 표면의 젖은 상태가 항상 적당하게 유지되는, 라고하는 성질을 가지고 있다.

제 17 도는, 또는 다른 실시예에 관한 전극(pH)검정용 겔상 부재(202)(단, pH를 대략 7로하면 전극 보존용 겔상부재로서도 경용할 수 있다)를 도시하고, 예컨대 인산, 염산, 아세트산, 프탈산수소칼륨, 시트르산 2수소 칼륨등에서 선정되는 완충액과 염화칼륨(KCl), 수산화나트륨 4봉산나트륨, 아세트산나트륨, 탄산나트륨등에서 선정되는 pH조정액을 각각 적당량씩 혼합한 소정의 수용액에 상기 실시예와 같이 아크릴계 종합체를 주성분으로 하는 고보습성의 함수젤리(U-젤리)를 용해시키과 동시에, 한천, 젤라틴, 아교, 알긴산등에서 선정되는 겔화제를 첨가해서 겔상화하므로써, 소정의 pH치(예컨대 pH4, pH7, pH9)를 가지고, 또한 소정의 형상(이예에서는, 상기 제 9 도에 예시된 침상측정전극유니트(U)를 구성하는 케이싱(K)에 있어서의 피검액주입용오목부(M)내에 끼워넣고 얹어 놓기 가능한 세로×가로×높이가 대략 15mm×15mm×2mm정도의 직방체형상)을 가지도록 성형되어 있다.

이 소정의 pH치(4,7,9)에 조절 설정된 각 겔상부재(202)는, 먼저 설명한 겔상부재(G1,G2,G3)와 같이 해서, 침상측정전극 유니트(U)내의 이온측정용 전극의 비사용시에 있어서의 보존 및 그의 유리전극부의 pH 검정에 있어서 간편하게 사용된다.

또, 유리전극과 비교전극에 대한 공통의 전극보존용 겔상부재(202)로서는, pH7의 것을 사용하는 것이 바람직하지만 반드시 엄밀하게 pH7일 필요는 없고, 또 그의 pH치가 불명하여도 지장은 없다.

다음에, 상기와 같은 pH검정용 겔상부재(202)를 수종류 시작해서 각각의 pH치의 경시적 변화를 조사한 예에 대하여 설명하여 둔다.

① U-젤리(pH7.4)를 34g과, 3.3N-KCl을 함유하는 0.25N-인산완충액(pH6.92)을 6g과, 한천 0.5g을 혼합한 것.

② U-젤리(pH 7.4)를 28g과, 3.3N-KCl을 함유하는 0.25N-인산완충액(pH 7.13)을 12g과, 한천 0.5g을 혼합한 것.

③ U-젤리(pH 7.4)를 28g과, 3.3N-KCl을 함유하는 0.25N-인산완충액(pH 7.13)을 20g과, 한천 0.5g을 혼합한 것등의 샘플에 대하여, 각각 약 100°C까지 가온하고, 한천이 용해한 후 30cm×30cm정도의 평판상에 넓혀서 약 2mm정도의 스페이서를 두고, 그위에서 유리판을 얹어 방냉시켜 겔상화시켜, 그린후 소정의 형상(세로×가로×두께가 대략 15mm×15mm×2mm정도의 직방체)으로 절단하고, 그의 겔상부재 제작직후 및 소정기간 경과후에, 각각의 pH를 측정하였다.

그 결과, 하기 표에 표시한 바와같이, 어느 샘플의 경우에도 그의 초기의 pH치가, 장기간에 걸쳐 거의 변화하지 않고, 대단히 안정적으로 지지되어 있는 것을 알수있다.

샘플	pH 측정치		
	제작직후	8일 후	1개월 후
①	6.76		6.77
②	7.03	6.98	
③	6.95	6.96	

또, 상기 실시예에 있어서는, pH7에 조절됨과 동시에, 상기 제 9 도에 예시된 침상측정전극유니트(U)를 구성하는 케이싱(K)에 있어서의 피검액주입용 오목부(M)내에 끼워넣고 얹어 놓기 가능한, 세로×가로×높이가 대략 15mm×15mm×2mm정도의 직방체 형상으로 성형된 겔상부재(202)를, 유리전극과 기준전극에 대한 공통의 전극보존용 겔상부재로서 이용하는 경우를 표시하였으나, 제 18 도에 도시한 바와같이, 유리전극 보존용 겔상부재(203)와 기준전극보존용 겔상부재(204)로 분할 구성하여도 좋다.

이 경우에는, 유리전극보존용 겔상부재(203)는 pH7에 조절설정된 것으로 하고, 기준전극보전용 겔상

부재(204)는 상기 실시예에 있어서의 내부액용 겔상부재(201)와 같은 성분을 가지도록 구성함과 동시에, 각각을 상기 겔상부재(202)의 대략반의 크기(세로×가로×높이가 대략 15mm×7mm×2mm정도의 직방체형상)로 성형하면 좋다.

또, 상기한 각실시예에 관한 이온측정용 전극용의 겔상부재(201, 202, 203, 204)는, 같이 거기에 첨가된 U-젤리의 증기압에 대한 뛰어난 평형상태지지기능에 의해, 장기간에 걸쳐 그의 표면의 젖은 상태가 항상 적당하게(과도하게) 끈적하게 붙지 않고 촉촉히 또한 산뜻한 상태로)지지되는 것이지만, 예컨대 전극표면과의 밀착도를 높이기 위하는등, 필요에 따라서 그의 표면의 젖은 상태를 미조절하기 위해 또한, 수분흡착성이 있는 물질(예컨대 글리세린등)을 소량 첨가하도록 하여도 좋다. 이상 상술한데서 명백한 바와같이, 본 실시예에 관한 이온측정용 전극용의 겔상부재에 의하면, 거기에 첨가되는 수분증발방지제로서, 글리세린 혹은 프로필렌글리콜등에 비해서, 수분지지기능 및 증기압에 대한 평형상태지지기능이 보다 한층 뛰어나있는 아크릴계 종합체를 주성분으로 하는 고보습성의 함수젤리를 사용한 것에 의해, 주위 공기의 습도 여하에 불구하고, 그의 표면의 젖은 상태가 항상 적당하게 지지되어서 장기간에 걸쳐서 농도변화(pH 변화)등의 변질을 일으키지 않고, 항상 안정된 소기의 기능이 발휘되고, 따라서 특히 사이트 형의 이온측정용전극을 구성하는 경우에 있어서, 그의 유리전극 및 거기에 대한 기준전극의 내부액용의 부재, 전극보존용부재, pH검정용부재로서 극히 적합하게 사용할 수 있는, 라고하는 뛰어난 효과를 주효하기에 이르렀다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

내부액 또는 완충액 혹은 이온조정액등 혹은 그들의 조합으로 이루어지는 소정의 수용액을 겔화제를 사용해서 겔상화함과 동시에 겔증발방지재료가 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는 이온측정용 전극용의 겔상부재.

#### 청구항 2

내부액이 겔화제로 겔상화되고, 또한 상기 겔이 공기 중에서 증발하는 것을 방지하는 겔증발방지제로서, 수용성이고 물보다도 융점이 낮고 비점이 높아 상온에서의 증기압이 낮은 글리세린, 에틸렌 글리콜계등이 상기 내부액에 첨가된 것을 특징으로하는 이온측정용전극에 있어서의 내부액용의 겔상부재.

#### 청구항 3

검정용 표준액에 수용성이고 물보다도 융점이 낮고 비점이 높아, 상온에서의 증기압이 낮은 글리세린, 에틸렌 글리콜계등의 겔증발방지제를 첨가하고, 이 검정용표준액을 겔화제로 겔상화되어 있는 것을 특징으로 하는 이온측정용 전극에 있어서의 검정용표준액용의 겔상부재.

#### 청구항 4

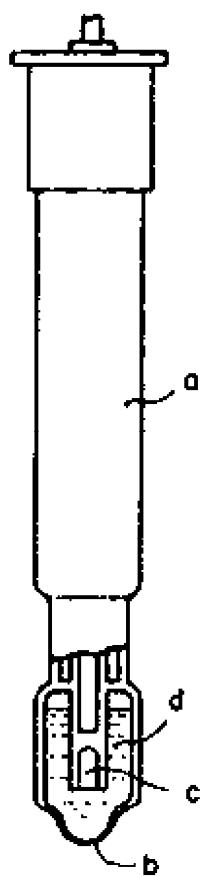
제 3 항에 있어서, 상기 겔상화된 표준액을 막대기상으로 형성해서 통상용기내에 출입 가능하게 수용한 것을 특징으로 하는 이온측정용전극에 있어서의 검정용표준액용의 겔상부재.

#### 청구항 5

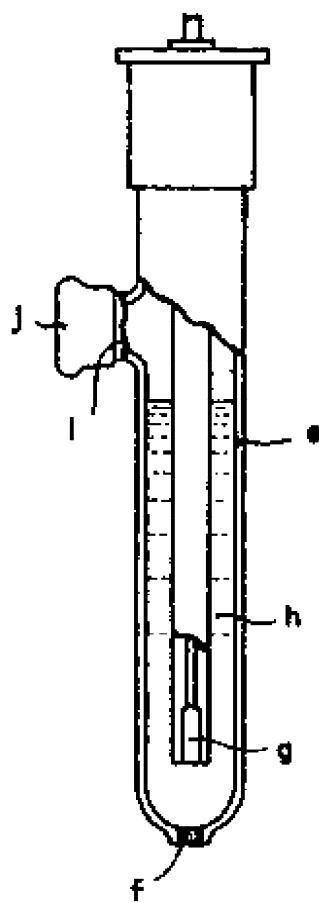
내부액 또는 완충액 혹은 pH조정액등, 혹은 그들의 조합으로 이루어지는 소정의 수용액에 겔증발 방지재료로서, 아크릴계 종합체를 주성분으로 하는 고보습성의 함수젤리를 용해시킴과 동시에 한천 또는 젤라틴등의 겔화제를 첨가해서 겔상화시켜, 또한 소정의 형상으로 성형되어 있는것을 특징으로하는 이온측정용전극용의 겔상부재.

### 도면

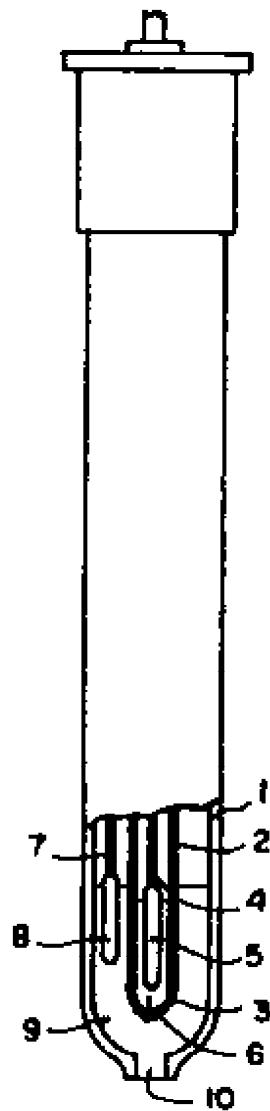
도면1



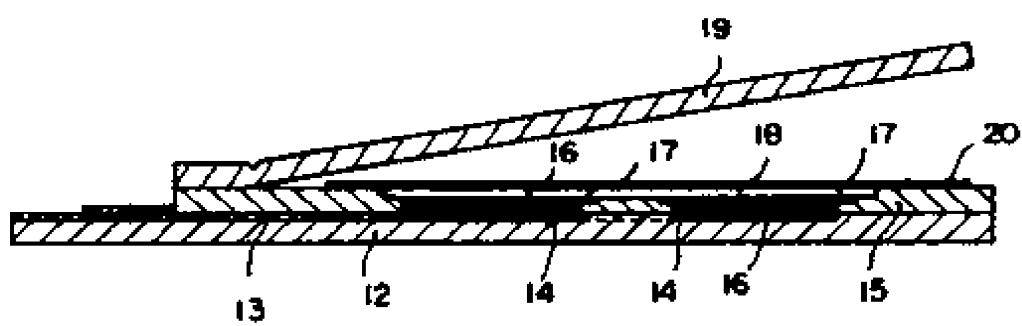
도면2



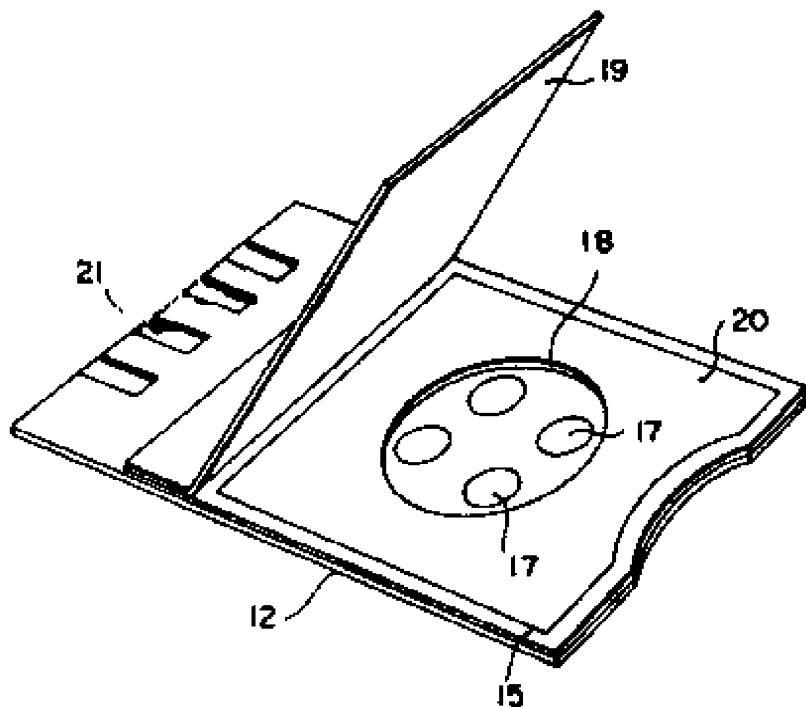
도면3



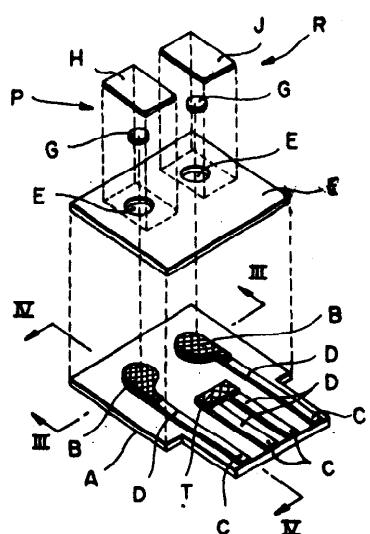
도면4



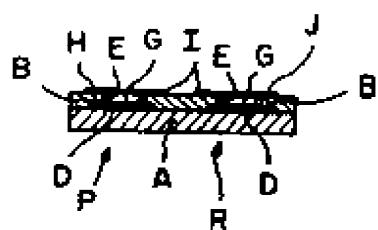
## 도면5



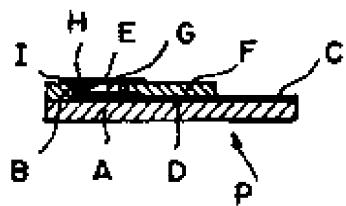
## 도면6



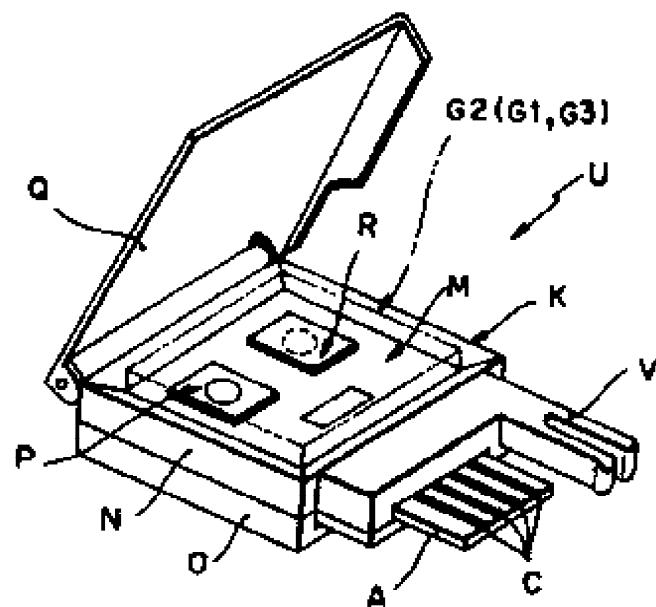
도면7



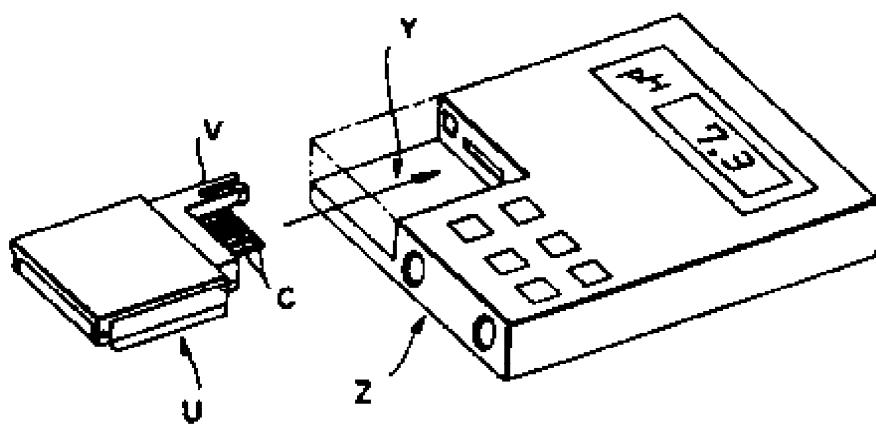
도면8



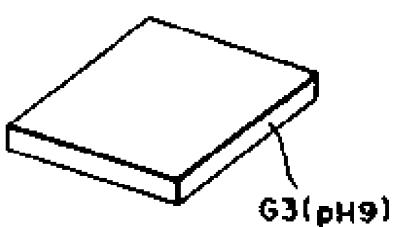
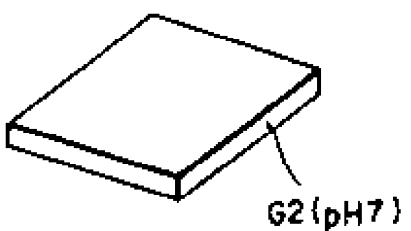
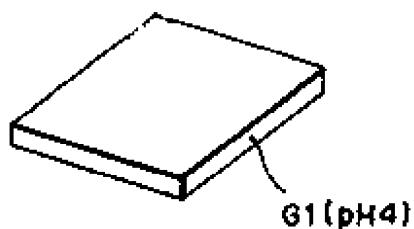
도면9



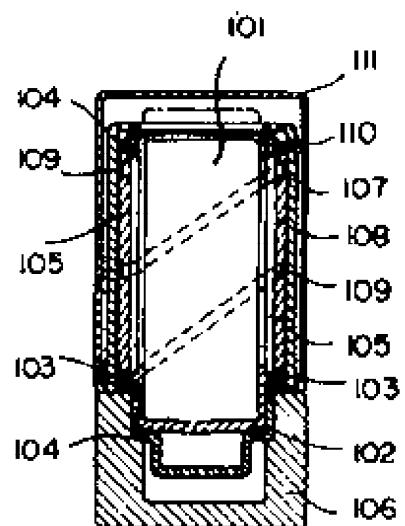
도면10



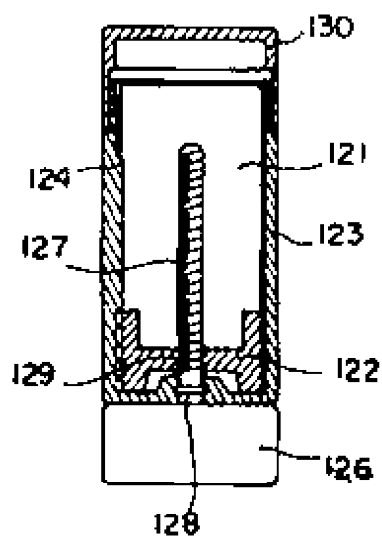
도면11



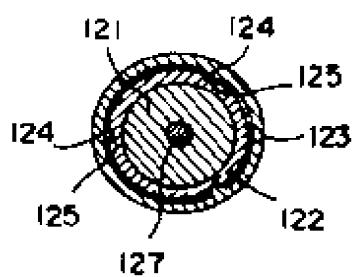
도면12



도면13



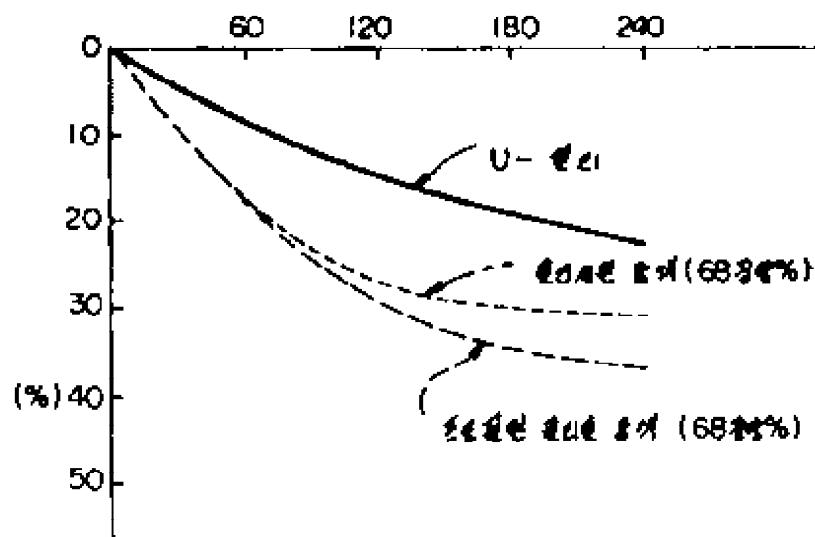
도면14



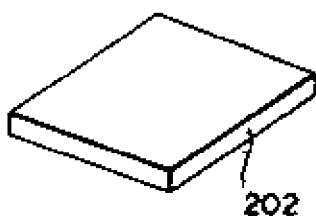
도면15



도면16



도면17



도면18

