

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 4 月 19 日 (19.04.2001)

PCT

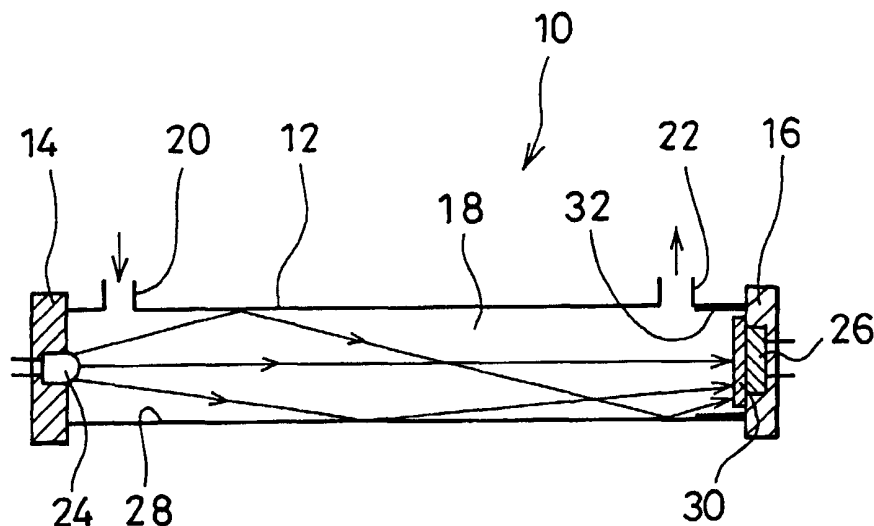
(10) 国際公開番号  
WO 01/27596 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G01N 21/35 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/07055 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 白川 洋 (SHI-  
RAKAWA, Hiroshi) [JP/JP]. 山下和雄 (YAMASHITA,  
Kazuo) [JP/JP]; 〒251-0042 神奈川県藤沢市辻堂新町4  
(22) 国際出願日: 2000 年 10 月 11 日 (11.10.2000) 丁目3番1号 エヌオーケー株式会社内 Kanagawa (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 伊藤 宏 (ITO, Hiroshi); 〒234-0054 神奈川県横浜市港南区港南台4丁目3番9号 荒井ビル20B号  
(26) 国際公開の言語: 日本語 Kanagawa (JP).  
(30) 優先権データ:  
特願平 11/290120 1999 年 10 月 12 日 (12.10.1999) JP  
特願2000/18032 2000 年 1 月 25 日 (25.01.2000) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): エヌ  
オーケー株式会社 (NOK CORPORATION) [JP/JP]; 〒  
105-0012 東京都港区芝大門1-12-15 Tokyo (JP). (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,  
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,  
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[続葉有]

(54) Title: CO SENSOR

(54) 発明の名称: COセンサ



(57) Abstract: A CO sensor using infrared spectroscopy suitable for detection of carbon monoxide concentration in reformed gas supplied to a fuel cell (10). The CO sensor (10) comprises a waveguide (12) including an entrance (20) and an exit (22) for the gas under test and defining an infrared spectroscopic chamber (18); an infrared source (24) arranged on one end of the chamber; an infrared detector (26) arranged on the other end of the chamber; a narrow band-pass filter (30) arranged in front of the detector (26); and limiting means for preventing the filter (30) from receiving infrared rays at angles of incidence greater than a predetermined angle. In one embodiment, the limiting means consists of antireflection coating (32) provided inside the end of the waveguide. A small amount of CO is accurately detected in a reformed gas that contains a high concentration of interfering gas (CO<sub>2</sub>).

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

燃料電池に供給される燃料改質ガス中の一酸化炭素の濃度を検出するに好適な赤外分光型COセンサ(10)。COセンサ(10)は、被検ガス入口(20)と出口(22)を備え赤外分光分析室(18)を画成する導波管(12)と、分析室の一端に配置された赤外線光源(24)と、分析室の他端に配置された赤外線検出器(26)と、検出器(26)の前に配置された透過帯域の狭いバンドパスフィルター(30)と、所定の角度よりも大きな入射角の赤外線がフィルター(30)に入射するのを制限する入射制限手段を有する。一実施態様では、入射制限手段は導波管の端部の内面に設けた反射防止コーティング(32)からなる。高濃度の妨害ガス(CO<sub>2</sub>)を含有する改質ガス中に存在する微量のCOを高精度で検出することができる。

## 明 細 書

COセンサ

## 5 技術分野

本発明は、赤外分光法を用いた一酸化炭素（CO）センサに関する。より詳しくは、本発明は、燃料電池に供給される燃料改質ガス中の一酸化炭素の濃度を検出するに好適なCOセンサに関する。

背景技術

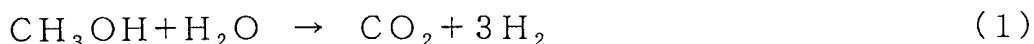
- 10 電気自動車等の動力源として燃料電池が提案されている。燃料電池は、水素と酸素の化学反応から燃焼によることなく直接に連続電流を生成するものである。

開発中の燃料電池には幾つかのタイプが知られているが、陽子交換膜（PEM）タイプの燃料電池はパワー密度が高いので自動車用の用途に望ましいと考えられている。

- 15 一般に、PEM燃料電池は、陽極板と陰極板との間に陽子伝導性の固体ポリマー電解質隔膜を挟むことにより形成された隔膜電極アッセンブリ（MEA）で構成されており、複数のMEAを互いに締結することにより燃料電池スタックが構成される。夫々のMEAの電解質隔膜の両面は薄い白金触媒でコーティングされている。陽極板および陰極板の表面にはフローチャンネルが形成してある。水素ガスは陽
- 20 極板の流路を流れ、酸素ガス（又は空気）は陰極板の流路を流れる。

陽極側では水素ガスは白金触媒の存在下で自由電子と陽子に解離する。自由電子は電極板によって電流の形で外部回路へと導かれる。陽子は電解質隔膜を通過して陰極側へ達し、陰極側では陽子は酸素および自由電子と結合して水を生じる。

- 25 実用的には、燃料電池で用いる水素ガスは、メタノール又は他の炭化水素の水蒸気改質プロセスにより得ることができる。例えば、メタノールの水蒸気改質プロセスでは、メタノールと水蒸気は次の反応に従って水素と二酸化炭素を生成する。



この反応は、メタノールが分解して一酸化炭素と水素を生じる次式



の分解反応と、式(2)の分解反応により生成した一酸化炭素と水が反応して二

5 酸化炭素と水素を生じる次式



のシフト反応とが同時進行することにより起こる。

理論的には、メタノール改質ガスは水素と二酸化炭素からなる。しかし、実際には、改質ガス中には高濃度の一酸化炭素(CO)が残留している。この一酸化炭素は燃料電池の陽極の白金触媒に吸着され、白金の触媒機能を喪失させる。これは白金触媒の被毒として知られている。

- 10 白金触媒の被毒を防止するためには、燃料電池スタックに送られる改質ガス中の一酸化炭素の濃度を十分に(例えば約20ppm以下に)低減しなければならない。そこで、メタノール改質器から出る改質ガスはシフト反応装置に送られ、上記式
- 15 (3)のシフト反応に従い一酸化炭素は二酸化炭素に変換される。

- シフト反応は改質ガス中の一酸化炭素の濃度を例えば約20ppm以下に低減するには充分でなく、幾らかの一酸化炭素(約100ppm以下)はシフト反応でも生き残る。そこで、JP-A-8-329969 および US-A-6,001,499 に開示されているように、シフト反応でも反応せずに残っている一酸化炭素をプロックス反応(優先酸化反
- 20 応)部で酸化させることが知られている。プロックス反応は次の通りである。



- プロックス反応部では、シフト反応部から流出する改質ガス中の一酸化炭素の濃度をCOセンサで検出し、検出したCO濃度に応じてプロックス反応部に吹き込む空気の量を制御することにより、改質ガス中の一酸化炭素の濃度を白金触媒
- 25 の被毒防止に必要な例えば約20ppm以下に低減する。

このように改質ガスのプロックス反応を制御するには、シフト反応部から来る100ppm以下の濃度のCOを例えば誤差10ppm以下の精度で検出することの可能なCOセンサが必要となる。

JP-A-8-329969、JP-A-8-138710 および US-A-6,001,499 には、改質ガスのプロックス反応の制御にあたり改質ガス中のCO濃度を検出するためのCOセンサが開示されている。このCOセンサは、陽極と陰極を有する電解質隔膜を有し、陽極触媒に吸着されたCOを電気化学的に酸化させた時に発生する電極間電位差に基づいてCO濃度を測定するようになっている。

この電気化学的なCOセンサは、COガスが電解質隔膜を透過する段階が律速となるので、燃料電池システムのプロックス反応部をリアルタイムで制御するには応答性が充分でないという難点がある。

また、従来技術においては、酸化錫に代表される金属酸化物半導体タイプのCOセンサが知られている。このタイプのCOセンサは、加熱された素子に被検ガスを吸着させ、その結果起こる素子の電気抵抗の変化に基づいてCO濃度を検出するものである。

しかし、改質ガス中には酸素がないので、金属酸化物半導体タイプのCOセンサを用いて改質ガス中のCO濃度を測定するのは困難である。これは、このセンサは、大気中のようなほぼ一定の酸素分圧下での素子への酸素吸着量を利用することによりCO濃度を測定するようになっているからである。

赤外分光法を用いたCOセンサも知られている（例えば、US-A-5,502,308、US-A-5,340,986、US-A-5,341,214）。この赤外分光分析タイプのCOセンサは、赤外光源と赤外線検出器を導波管内に設けてなり、検出器の前にはCOによる赤外吸収波長帯域の赤外線を透過するバンドパスフィルターが設けてある。この赤外分光分析タイプのCOセンサは応答性に優れているという利点がある。

しかしながら、赤外分光分析タイプのCOセンサを用いて燃料電池改質ガスのCO濃度を測定するにあたり当面する問題は、COによる吸収帯域は改質ガス中に存在する二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）による吸収帯域に部分的にオーバーラップしているということである。このようにCOによる吸収帯域がCO<sub>2</sub>による吸収帯域に部分的にオーバーラップしている場合には、センサの赤外線検出器はCOによる吸収をCO<sub>2</sub>による吸収から識別することができない。この場合、検出すべきCOに対してCO<sub>2</sub>は妨害ガスと呼ばれる。

CO<sub>2</sub>による妨害を回避するための1つのアプローチは、US-A-5,502,308 に提案されているように、CO<sub>2</sub>ガスを封入したフィルターセルを赤外線検出器の前に設けることである。このフィルターセルは、CO<sub>2</sub>固有の波長帯域の赤外線を吸収するので、COによる吸収帯域とCO<sub>2</sub>による吸収帯域とがオーバーラップする波長帯域の赤外線が減衰され、検出器は妨害ガスの影響から或る程度免責される。

しかしながら、式(1)から理解できるように、燃料改質ガス中には約25モル%までのCO<sub>2</sub>が含まれており、また、改質ガス中のCO<sub>2</sub>濃度は約15モル%から約25モル%の範囲で変動し得る。このように、改質ガスには多量のCO<sub>2</sub>が含まれていると共に、改質ガス中のCO<sub>2</sub>濃度は大幅に変動するので、フィルターセルに一定量のCO<sub>2</sub>ガスが封入してあっても、赤外線検出器は改質ガス中のCO<sub>2</sub>濃度変動の影響をかなり受ける。

これに対して、シフト反応部から流出する改質ガス中のCO濃度は100ppm以下と非常に小さいので、CO濃度変化による赤外線検出器の出力変化もこれに対応して非常に小さなものである。もっと不都合なことに、COの赤外吸収率は、そもそも、CO<sub>2</sub>の赤外吸収率よりも格段に小さい。従って、フィルターセルを設けたとしても、妨害ガス(CO<sub>2</sub>)の濃度変化による赤外線検出器の出力変化は、COの濃度変化による赤外線検出器の出力変化に対して、許容できない程大きなものとなる。従って、フィルターセルを用いたとしても、燃料電池の陽極の白金触媒の被毒を有効に防止するに十分な高い精度で改質ガス中の微量のCO濃度を測定することができない。

CO<sub>2</sub>による妨害を回避するための他のアプローチは、CO<sub>2</sub>の吸収帯域とオーバーラップする波長帯域の赤外線の透過は許容しないような狭い透過帯域のバンドパスフィルターを使用することである。

しかしながら、添付図面を参照しながら後述するように、このような狭い透過帯域を有するバンドパスフィルターの減衰性能は赤外線のフィルターへの入射角に依存していることが判明した。ここで、フィルターへの入射角とは、入射光線がフィルターの光軸(即ち、フィルターへの法線)に対して成す角度と定義する。

本発明者が調べたところ、フィルターに入射する赤外線の入射角が増大すると、フィルターの透過帯域は短波長側にシフトすることが分かった。このようにフィルターの透過帯域のシフトが起こると、 $\text{CO}_2$ の吸収帯域とオーバーラップする波長帯域の赤外線がフィルターを透過して検出器に入るので、やはり $\text{CO}_2$ による妨害を受けるおそれがある。

#### 5 発明の開示

そこで、本発明の目的は、燃料電池の改質ガス中の微量の $\text{CO}$ を高精度で測定することの可能な $\text{CO}$ センサを提供することである。

本発明の他の目的は、改質ガス中の高濃度の妨害ガス( $\text{CO}_2$ )の影響を受けることなく、高精度で $\text{CO}$ 濃度を検出することの可能な赤外分光分析型 $\text{CO}$ センサを提供することである。

本発明によれば、 $\text{CO}$ センサは：

両端が閉鎖され、被検ガス用の入口と出口を備え、反射性の内壁を有する赤外分光分析室を画成する導波管と；

15 前記分析室の一端に配置された赤外線光源と；

前記分析室の他端に配置された赤外線検出器と；

前記検出器に隣接して前記光源と検出器の間に配置されたバンドパスフィルターと；

所定の角度よりも大きな入射角の赤外線が前記バンドパスフィルターに入射するのを制限する入射制限手段；とを備えている。

本発明によれば、バンドパスフィルターは、一酸化炭素の吸収帯域には入るが二酸化炭素の吸収帯域とオーバーラップしない波長帯域の赤外線を選択的に透過するように設計されている。好ましくは、バンドパスフィルターは、約  $4.66 \mu\text{m}$  の中心波長と約  $0.09 \mu\text{m}$  の半値幅を有し、約  $4.5 \sim 4.8 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $4.54 \sim 4.78 \mu\text{m}$  の狭い透過帯域を有する。

このように、バンドパスフィルターは二酸化炭素の吸収帯域とオーバーラップする波長帯域の赤外線の透過は許容しない狭い透過帯域を有するので、赤外線検出器に入射する赤外線の強度は被検ガス中の二酸化炭素の有無および濃度変化の

影響を受けることがない。従って、被検ガス中に妨害ガスである二酸化炭素が高濃度で存在し、かつ、二酸化炭素の濃度が大幅に変動したとしても、赤外線検出器は、被検ガス中の一酸化炭素の濃度変化を正確に反映する出力信号を出力する。

しかし、前述したように、バンドパスフィルターの狭い透過帯域は赤外線の入射角が増大すると短波長側にシフトするであろう。その結果、二酸化炭素の吸収帯域とオーバーラップする波長帯域の赤外線がフィルターを透過して検出器に入るという望ましくない事態を招くであろう。

そこで、本発明によれば、COセンサには入射制限手段が設けてある。この入射制限手段は、赤外光源から出て導波管の反射性内壁で反射されながら導波管内を伝播する赤外線のうち、所定角度よりも大きな入射角をもった赤外線がバンドパスフィルターに入射するのを規制或いは制限する。

この入射制限手段があるので、二酸化炭素の吸収帯域とオーバーラップする波長帯域の赤外線の透過を許容しないように設定されたバンドパスフィルターの狭い透過帯域が短波長側にシフトするのが防止され、二酸化炭素の吸収帯域とオーバーラップする波長帯域の赤外線が検出器に送られるのを阻止するというバンドパスフィルターの機能が有効に確保される。

好ましくは、入射制限手段は、 $30^{\circ}$ 以上、より好ましくは $25^{\circ}$ 以上の入射角をもった赤外線の入射を制限するようになっている。

最も簡素な実施態様においては、入射制限手段は、導波管のうちバンドパスフィルターに隣接する区間の内面にコーティングされた反射防止層で構成されている。

代替的实施態様においては、入射制限手段は導波管とバンドパスフィルターとの間に配置された非反射性材料のスリーブで構成されている。

好ましい実施態様においては、導波管とバンドパスフィルターとの間には反射防止性内面を有する拡径された暗箱が配置してあり、この暗箱が入射制限手段を構成する。

他の実施態様においては、入射制限手段は光源とバンドパスフィルターとの間に配置された遮光部材からなり、この遮光部材は、フィルターから離間されフィ

ルターに整列する開口と、この開口とフィルターとの間で延長する内部通路を備え、この開口の直径並びに開口とフィルターとの間の距離は、所定角度以下の入射角をもった赤外線のみがフィルターに入射するのが許容されるように選ばれている。

- 5 好ましくは、遮光部材の内部通路は導波管の直径よりも大きな直径を備え、反射防止性の内面を備えている。或いは、遮光部材の内部通路はフィルターに向かって末広りの反射防止性内面を備えている。

- 好ましい実施態様においては、COセンサは、更に、赤外線検出器の隣に配置された基準赤外線検出器と、基準検出器に隣接して光源と基準検出器の間に配置された基準フィルターと、赤外線検出器の出力と基準検出器の出力との差に比例する出力信号を出力する差動回路とを備えている。基準フィルターは、一酸化炭素の吸収帯域および二酸化炭素の吸収帯域および他の妨害ガスの吸収帯域とオーバーラップしない波長帯域の赤外線を選択的に透過するようになっている。
- 10

- この構成によれば、光源の劣化による出力の経時的低下や、導波管の内側反射面の汚れによる反射光量の経時的低下や、雰囲気温度の変動を補償することができる。
- 15

- 好ましくは、最初のフィルターと基準フィルターとは導波管の軸線の両側に夫々配置されており、前記入射制限手段は、フィルターに隣接して導波管と同軸的に配置され光源の方向に尖った円錐形の反射防止性表面を有する円錐形の遮光部材を備えている。
- 20

好ましい実施態様においては、COセンサは、更に、測定時に分析室内の被検ガスを加圧する手段を備えている。

本発明の上記特徴や効果、並びに他の特徴や効果は、以下の実施例の記載につれて更に明らかとなろう。

## 25 図面の簡単な説明

図1は本発明の第1実施例によるCOセンサの模式的断面図；

図2は図1に示したCOセンサの一部の模式的拡大断面図；

図3はCOおよびCO<sub>2</sub>による赤外吸収スペクトルを示すグラフ；

図 4 は図 3 に示した吸収スペクトルの一部を拡大したグラフ；

図 5 はバンドパスフィルターの透過帯域のシフトを示すグラフ；

図 6 A および図 6 B は入射制限機構の変化形を示す模式的断面図；

図 7 は本発明の第 2 実施例による CO センサの模式的断面図；

5 図 8 は検出器出力処理回路のブロック図；

図 9 A、図 9 B、図 9 C、図 10 A、図 10 B、および図 10 C は図 7 に示した CO センサの種々の入射制限機構の変化形を示す模式的断面図；

図 11 は本発明の第 3 実施例による CO センサの模式的断面図；および、

図 12 は図 11 に示した CO センサによる測定シーケンスのフローチャートで

10 ある。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の第 1 実施例を示す図 1 参照するに、CO センサ 10 は例えば金属管からなる導波管 12 を備えている。導波管 12 の両端は端板 14 および 16 によって閉鎖されており、内部には赤外分光分析室 18 が画成されている。導波管 12  
15 は被検ガス用の入口 20 と出口 22 を備え、燃料電池の燃料改質システムのシフト反応部などから流出する被検ガス又はそのサンプルを赤外分光分析室 18 に通過させるようになっている。

一方の端板 14 には赤外線光源 24 が設けてあり、これに相對峙する端板 16 には赤外線検出器 26 が設けてある。導波管 12 の内壁は、例えば金、ニッケル  
20 又はアルミニウムのメッキにより形成された鏡面反射面 28 を有し、光源 24 からの赤外線が導波管 12 の内壁で反射されながら赤外線検出器 26 の方に進むようになっている。

赤外線光源 24 としては、タングステンフィラメントを有する白熱電球を好適に使用することができる。赤外線検出器 26 としては、光伝導型センサや光起電力型センサのような量子感応型センサや、サーモパイル、ボロメータ、焦電センサのような熱感応型センサを使用可能であるが、CO の吸収帯域は近赤外領域にあるので熱感応型センサが適している。  
25

検出器 26 に隣接して、光源 24 と検出器 26 との間にはバンドパスフィルタ

ー 30 が配置してある。このバンドパスフィルタ 30 は、CO の吸収帯域には入るが CO<sub>2</sub> の吸収帯域とはオーバーラップしない波長帯域の狭い透過帯域を有する。本発明の好ましい実施態様に従い、バンドパスフィルタ 30 は 4.54～4.78 μm の透過帯域を有し、約 4.66 μm の中心波長と約 0.09 μm の半値幅を有する。

5

図 2 から良く分かるように、導波管 12 の内壁 28 には、バンドパスフィルタ 30 に隣接する長さ  $\ell$  の区間にわたって、赤外線吸収性或いは反射防止性のコーティング 32 が設けてある。光源 24 から出て鏡面反射面 28 で反射されながら導波管 12 内を進む赤外線のうち、この反射防止コーティング 32 に入射した

10

赤外線は、反射防止コーティング 32 によって吸収されるので、バンドパスフィルタ 30 まで到達することがないであろう。

センサ 10 の光軸に対する角度が  $\theta$  より小さな赤外線は反射防止コーティング 32 に入射することなくバンドパスフィルタ 30 に到達する機会があるが、角度が  $\theta$  より大きな赤外線は必ず反射防止コーティング 32 の区間  $\ell$  に入射するので、バンドパスフィルタ 30 に到達するのが阻止されるであろう。従って、この反射防止コーティング 32 は、角度  $\theta$  よりも大きな入射角の赤外線がバンドパスフィルタ 30 に入射するのを制限する入射制限手段 34 を構成するものである。

15

導波管 12 の内径を  $D$  とすると、角度  $\theta$  は、 $\theta = \tan^{-1}(D/\ell)$  により求めることができる。本発明の好ましい実施態様に従い、反射防止コーティング 32 の区間の長さ  $\ell$  は、角度  $\theta$  が 25° になるように設定してある。

20

反射防止性のコーティング 32 は、グラファイト又はカーボンの粉末を分散媒に分散させた懸濁液を塗布し、乾燥後焼結することにより形成することができる。

CO 濃度の測定に際しては、被検ガス又はそのサンプルは導波管 12 の入口 20 と出口 22 を介して赤外分光分析室 18 内を流れさせられる。光源 24 からの赤外線は図 1 および図 2 に矢印で示したように反射性内壁 28 で反射されながら導波管 12 内を他端に向かって進む。その際、被検ガスの種々の成分の分子に固有の赤外吸収が起こる。

25

バンドパスフィルタ 30の手前には入射制限手段 34があるので、前述したように入射角が $25^{\circ}$ 以上の赤外線がバンドパスフィルタ 30に入射するのが制限される。

5 バンドパスフィルタ 30はそれに入射した赤外線のうち $4.54\sim 4.78\ \mu\text{m}$ の波長帯域の赤外線を選択的に透過する。バンドパスフィルタ 30を透過した赤外線は赤外線検出器 26によって検出される。検出器 26の出力は被検ガスのCO濃度に応じて変化する。検出器 26の出力は処理回路（図示せず）に送られ、後者は検出器 26の出力に基づいてCO濃度を演算する。

10 検出器 26の出力はCOによる赤外吸収の度合いの関数であり、後者は被検ガスのCO濃度の関数である。更に、状況によっては、検出器 26の出力は妨害ガスCO<sub>2</sub>の影響を受け得る。COおよび妨害ガスCO<sub>2</sub>による赤外吸収と検出器 26の出力との関係を図3および図4のグラフを参照しながら説明するに、図3のグラフはCO（濃度 1000ppm）とCO<sub>2</sub>（濃度 15 モル%および 25 モル%）による赤外吸収スペクトルを示し、図4のグラフは図3のグラフの一部を拡大したものである。

これらのグラフを参照するに、COによる赤外吸収は、約 $4.45\sim 4.80\ \mu\text{m}$ の波長帯域で起こる。他方、妨害ガスであるCO<sub>2</sub>による赤外吸収は約 $4.54\ \mu\text{m}$ 以下の波長帯域で起こり、図4から良く分かるようにCOの吸収と部分的にオーバーラップしている。

20 バンドパスフィルタ 30が設けてない場合には、COの赤外吸収のみによる検出器 26の出力変動（CO<sub>2</sub>による吸収を無視して考える）は、図4のグラフに実線ハッチングで示した吸収領域（但し、図4のグラフにはCOによる赤外吸収領域の一部しか示されていない）の面積に比例するであろう。しかし、本発明のCOセンサでは、バンドパスフィルタ 30（これはCO<sub>2</sub>の吸収帯域の上限 $4.54\ \mu\text{m}$ に対応する透過帯域下限 $\lambda_L$ を有する）が設けてあるので、バンドパス  
25 フィルタ 30が適正に機能するような条件下では、COの赤外吸収による検出器 26の出力変動は図4において透過帯域の下限 $\lambda_L$ よりも右側の実線ハッチング領域の面積に比例し、検出器 26の出力は妨害ガスCO<sub>2</sub>による赤外吸収の影響

を受けることがないであろう。

しかしながら、バンドパスフィルター 30 の透過帯域は光線の入射角に依存することが判明した。これを図 5 のグラフ（異なる入射角に対する同一のバンドパスフィルターの透過帯域を示す）により説明するに、図 5 のグラフから分かるように、バンドパスフィルターの透過帯域は、入射角の増大に応じて短波長側にシフトする。

再び図 4 を参照するに、このように入射角の増大に応じてバンドパスフィルター 30 の透過帯域の下限が矢印で示したように  $\lambda_L$  から  $\lambda_L'$  へと短波長側へシフトすると、検出器 26 の出力は妨害ガス  $\text{CO}_2$  による赤外吸収（図 4 に破線ハッチングおよびクロスハッチングで示す）の影響を受けざるを得ないことになる。

$\text{CO}_2$  によるこのような妨害を回避する 1 つの解決手段としては、透過帯域のシフトの影響を受けない程度にバンドパスフィルター 30 の透過帯域を著しく狭くすればよいであろう。しかし、超狭帯域のバンドパスフィルターは製造が困難であり、透過帯域を狭くするには限界がある。

他のアプローチとして、バンドパスフィルターの透過帯域の前述のシフトに起因する  $\text{CO}_2$  による妨害の影響は、前記 US-A-5,502,308 に記載された  $\text{CO}_2$  ガスを封入したフィルターセルを用いることによって或る程度は補償することができるであろう。

しかしながら、フィルターセルは、被検ガス中の  $\text{CO}_2$  の量がフィルターセルに封入された  $\text{CO}_2$  の量に対して無視できる程度に少ない場合にしか有効に機能しないのであって、燃料電池の改質ガスのように被検ガス中の  $\text{CO}_2$  濃度が約 15 モル%から約 25 モル%の範囲で変動する場合には、フィルターセルは有効ではない。

より詳しくは、被検ガス中の  $\text{CO}_2$  濃度が約 15 モル%から約 25 モル%の範囲で変動する場合には、 $\text{CO}_2$  の斯る濃度変動に起因する検出器 26 の出力変動は図 4 のグラフにクロスハッチングで示した領域の面積に比例して起こる。被検ガスが改質ガスの場合には、被検ガス中の  $\text{CO}_2$  の量はフィルターセルに封入された  $\text{CO}_2$  の量に対して無視できない程度に大きいので、図 4 のグラフにクロス

ハッチングで示した出力変動は、フィルターセルに封入された $\text{CO}_2$ による赤外吸収に対して無視できないほど大きなものであり、フィルターセルではキャンセルすることができないものである。図4のグラフに実線ハッチングで示した領域（これは $\text{CO}$ による吸収を表す）の面積とクロスハッチングで示した領域（これは妨害 $\text{CO}_2$ による吸収のうち、フィルターセルではキャンセルすることができない領域を表す）の面積とを対比すれば容易に理解できるように、バンドパスフィルター30の透過帯域が $\lambda_L$ から $\lambda_L'$ へとシフトした場合には、妨害ガスが検出器26の出力に与える影響は無視できないものとなるであろう。

しかるに、本発明の $\text{CO}$ センサでは、バンドパスフィルター30の前には入射制限手段34が設けてあり、大きな入射角 $25^\circ$ の赤外線がバンドパスフィルター30に入射するのを規制するようになっているので、バンドパスフィルター30の透過帯域のシフトを制限することができる。その結果、改質ガス中に高濃度の $\text{CO}_2$ が存在していても、改質ガス中の微量の $\text{CO}$ 濃度を高精度で検出することができる。

図6Aおよび図6Bは図2に示した入射制限手段34と代替的に使用可能な入射制限手段の変化形を示す。これらの図においては、図2に示した構成要素と同じ構成要素は同じ参照番号で示してある。相違点のみを説明するに、図6Aの変化形では、入射制限手段34は、非反射性材料で形成された、導波管12とは別の同径のスリーブ36で形成されており、従ってスリーブ36は非反射性の内面を有する。限界入射角 $\theta$ は、同様に、 $\theta = \tan^{-1}(D/\ell)$ により求められる。

図6Bの変化形では、入射制限手段34は導波管12よりも拡張された暗箱38で構成されており、暗箱38の内壁は反射防止コーティング32で被覆されている。暗箱38の内周壁は拡張されているので、角度 $\theta$ よりも大きな入射角の赤外線が破線で示したように内周壁で繰り返し反射される間に吸収減衰される確実性が增大する。

図7は本発明の第2実施例の $\text{CO}$ センサ40を示す。図7においては前述した第1実施例の構成要素と同じ構成要素は同じ参照番号で示し、説明は省略する。相違点を説明するに、この実施例では、最初の赤外線検出器26の隣には基準バ

ンドパスフィルター 4 2 を備えた基準赤外線検出器 4 4 が配置してある。基準赤外線検出器 4 4 は第 1 検出器 2 6 と同一の特性を有する。好ましくは、基準検出器 4 4 にはサーミスタ内蔵型のサーモパイルを用いる。

5 基準バンドパスフィルター 4 2 は、CO の吸収帯域および CO<sub>2</sub> の吸収帯域および他の妨害成分（特に、H<sub>2</sub>O や CH<sub>3</sub>OH）の吸収帯域とオーバーラップしない波長帯域の赤外線を選択的に透過するように、約 3.85~4.05 μm の透過帯域を有する。従って、基準検出器 4 4 の出力は CO 濃度変動の影響を受けない。

10 図 9 A に示したように、かつ、第 1 実施例と同様に、導波管 1 2 の内壁にはバンドパスフィルター 3 0 および 4 2 に隣接する長さ ① の区間にわたって反射防止コーティング 3 2 が設けてあり、前述した入射制限手段 3 4 を構成している。この入射制限手段 3 4 は第 1 バンドパスフィルター 3 0 と基準フィルター 4 2 の双方に共通に機能する。

15 CO センサ 4 0 は図 8 に示した処理回路を更に備え、赤外線検出器の出力はこの処理回路で処理される。図 8 を参照するに、処理回路は差動回路 4 6 と加算器 4 8 を備え、第 1 検出器 2 6 および基準検出器 4 4 の出力は、夫々、増幅器 5 0 および 5 2 を介して差動回路 4 6 に入力される。差動回路 4 6 は検出器 2 6 の出力と基準検出器 4 4 の出力との差に比例する出力信号を出力し、差動回路 4 6 の出力は加算器 4 8 に送られる。基準検出器 4 4 に内蔵されたサーミスタ（図示せず）からの出力は増幅器 5 4 で増幅され、加算器 4 8 に入力される。加算器 4 8  
20 は差動回路 4 6 の出力とサーミスタの出力との差に比例する出力信号を出力する。加算器 4 8 の出力は増幅器 5 6 で増幅された上でセンサ出力端子 5 8 から出力される。

25 この第 2 実施例では、光源 2 4 の劣化による出力の経時的低下や、導波管 1 2 の内側反射面 2 8 の汚れによる反射光量の経時的低下は、CO による赤外吸収を検出する検出器 2 6 の出力と基準検出器 4 4 の出力の双方に同等の影響を与える。差動回路 4 6 は検出器 2 6 の出力と基準検出器 4 4 の出力との差に比例する出力信号が出力するので、この実施例では、光源 2 4 の劣化による出力の経時的低下や、導波管 1 2 の内側反射面 2 8 の汚れによる反射光量の経時的低下を補償する

ことができる。

また、検出器 2 6 に内蔵されたサーミスタで雰囲気温度が検出され、加算器 4 8 は差動回路 4 6 の出力とサーミスタの出力との差に比例する出力信号を出力するので、雰囲気温度の変動に起因するセンサ出力の変動も補償される。

5 図 9 B および図 9 C は、図 9 A に示した入射制限手段 3 4 の変化形を示すもので、夫々、図 6 A および図 6 B に示したものと同一構造の入射制限手段を 2 つの並置されたフィルター 3 0 および 4 2 に適用したところを示す。図 9 B および図 9 C では図 6 A および図 6 B に示した構成要素と同じ構成要素は同じ参照番号で示しており、重複説明は要しないであろう。

10 図 1 0 A、図 1 0 B および図 1 0 C も、また、図 9 A に示した入射制限手段 3 4 と代替的に図 7 のセンサに使用可能な入射制限手段を示す。

図 1 0 A に示した変化形では、入射制限手段 3 4 は、導波管 1 2 とバンドパスフィルター 3 0、4 2 との間に配置された中空の遮光部材又は暗箱 6 0 からなる。遮光部材 6 0 は導波管 1 2 の内径よりも大きな内径の内部空洞 6 2 を有し、遮光  
15 部材 6 0 の内側面は反射防止コーティング 3 2 で被覆されている。夫々のフィルター 3 0 および 4 2 に整列して、遮光部材 6 0 の前壁には入口開口 6 4 が設けてあり、後壁には出口開口 6 6 が設けてある。入口開口 6 4 の直径並びにそれとフィルター 3 0、4 2 との間の距離は、角度  $\theta$  以下の入射角をもった赤外線のみがフィルターに入射するのが許容されるように設定されている。

20 図 1 0 B に示した変化形では、入射制限手段 3 4 は、フィルター 3 0 および 4 2 に夫々整列する入口開口 6 8 と内部通路 7 0 が形成された遮光部材 7 2 からなる。各内部通路 7 0 は、対応するフィルターに向かって角度  $\theta$  をもって末広がり形成してあり、かつ、反射防止コーティング 3 2 で被覆されている。

図 1 0 C に示した変化形では、導波管 1 2 の端部はフィルター 3 0 および 4 2  
25 から離間してあり、入射制限手段 3 4 はフィルター 3 0 と 4 2 との間において導波管 1 2 と同軸的に配置され導波管 1 2 の方に尖った円錐形の遮光部材 7 4 で構成されている。遮光部材 7 4 の表面は反射防止コーティング 7 6 で被覆されている。円錐形の遮光部材 7 4 は導波管 1 2 の反射性内壁 2 8 で反射された赤外線の

うち入射角が $\theta$ より大きな赤外線がフィルター30および42に入射するのを阻止する。

導波管12の端部とフィルター30、42との間の隙間は中空の暗箱78で囲繞されており、この暗箱78も入射制限手段34の一部を成す。暗箱78は導波管12の内径よりも大きな内径の内部空洞80を有し、この内部空洞80は導波管12の端部よりも前方に延長している。暗箱78の内側面と暗箱78の導波管12の外周面は反射防止コーティング32で被覆されている。この暗箱78内に入射した角度 $\theta$ よりも大きな入射角の赤外線は暗箱78の内壁に繰り返し当たる間に反射防止コーティング32により減衰されるので、フィルター30、42に達するのが確実に阻止される。

図11は本発明の第3実施例のCOセンサ90を示す。図11においては図1に示した第1実施例の構成要素と同じ構成要素は同じ参照番号で示し、説明は省略する。図示しないが、フィルター30の前には前述したのと同様の入射制限機構が設けてある。

第1実施例との相違点のみ説明するに、この実施例では、分析室18のガス入口20と出口22には制御回路92によって制御される電磁弁94、96が夫々設けてあり、分析室18内に被検ガスを閉じ込めるようになっている。ガス入口20と分析室18との間にはガス加圧装置102が配置してある。加圧装置102は、例えば、シリンダ98とピストン100で構成することができ、ピストン100は制御回路92によって制御されるソレノイド104のような駆動装置によって駆動することができる。加圧装置102によって加圧されたガスの圧力は圧力センサ106によって検出される。

測定シーケンスを示す図12のフローチャートを参照しながらこのCOセンサ90の動作を説明するに、分析室18に被検ガスを流通させた後、先ず、電磁弁94、96を閉じて分析室18およびシリンダ98を密閉する。次に、ソレノイド104を励起してピストン100を作動させ、被検ガスの圧縮を開始する。ガスの加圧は圧力センサ106でガス圧力を監視しながら行い、ガス圧力が設定圧力になったら加圧を停止する。

この状態で赤外光源 2 4 を点灯し、フィルター 3 0 を通過した赤外線を検出器 2 6 で検出する。分析室 1 8 内のガスは加圧されているので、被検ガス中の C O 濃度が 100ppm 以下と非常に小さくても、検出器 2 6 は変動幅の大きな電圧を出力する。従って、C O 濃度を高精度で測定することができる。

- 5 赤外線検出と同時に、分析室 1 8 内の実際の圧力を圧力センサ 1 0 6 で検出し、検出された圧力に基づいて濃度の補正を行い、大気圧における C O 濃度を演算する。検出と濃度の演算は n 回反復され、平均値が出力される。最後に光源 2 4 を消灯し、電磁弁 9 4、9 6 を開けて排気し、次の測定に備える。

- 10 以上には本発明の特定の実施例について記載したが、勿論、本発明はこれらに限定されるものではなく、種々の修正や変更を施すことができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 両端が閉鎖され、被検ガス用の入口と出口を備え、反射性の内壁を有する赤外分光分析室を画成する導波管と、
- 5 前記分析室の一端に配置された赤外線光源と、  
前記分析室の他端に配置された赤外線検出器と、  
前記検出器に隣接して前記光源と検出器の間に配置され、一酸化炭素の吸収帯域には入るが二酸化炭素の吸収帯域とオーバーラップしない波長帯域の赤外線を選択的に透過可能なバンドパスフィルターと、
- 10 所定の角度よりも大きな入射角の赤外線が前記バンドパスフィルターに入射するのを制限する入射制限手段、  
とを備えた一酸化炭素センサ。
2. 前記導波管のうちバンドパスフィルターに隣接する区間の内面は反射防止層
- 15 でコーティングされており、もって、前記入射制限手段を構成していることを特徴とする請求項 1 に基づく一酸化炭素センサ。
3. 前記入射制限手段は前記導波管とバンドパスフィルターとの間に配置された非反射性材料のスリーブからなることを特徴とする請求項 1 に基づく一酸化炭素
- 20 センサ。
4. 前記入射制限手段は、前記導波管とバンドパスフィルターとの間に配置された、反射防止性内面を有する拡径された暗箱からなることを特徴とする請求項 1 に基づく一酸化炭素センサ。
- 25 5. 前記入射制限手段は前記光源とバンドパスフィルターとの間に配置された遮光部材からなり、前記遮光部材は、前記フィルターから離間され当該フィルターに整列する開口と、前記開口とフィルターとの間で延長する内部通路を備え、

前記開口の直径並びに前記開口とフィルターとの間の距離は、前記所定角度以下の入射角をもった赤外線のみがフィルターに入射するのが許容されるように選ばれていることを特徴とする請求項 1 に基づく一酸化炭素センサ。

- 5     6. 前記遮光部材の内部通路は導波管の直径よりも大きな直径を備え、前記内部通路は反射防止性内面を備えていることを特徴とする請求項 5 に基づく一酸化炭素センサ。

- 10    7. 前記遮光部材の内部通路はフィルターに向かって末広りの反射防止性内面を備えていることを特徴とする請求項 5 に基づく一酸化炭素センサ。

- 15    8. 前記入射制限手段は  $30^\circ$  以上の入射角をもった赤外線の入射を制限するようになっていることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに基づく一酸化炭素センサ。

- 15    9. 前記入射制限手段は  $25^\circ$  以上の入射角をもった赤外線の入射を制限するようになっていることを特徴とする請求項 8 に基づく一酸化炭素センサ。

- 20    10. 前記バンドパスフィルターの中心波長は約  $4.66 \mu\text{m}$  であり半値幅は約  $0.09 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに基づく一酸化炭素センサ。

- 25    11. 前記バンドパスフィルターの透過帯域は約  $4.5 \sim 4.8 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれかに基づく一酸化炭素センサ。

- 25    12. 前記バンドパスフィルターの透過帯域は  $4.54 \sim 4.78 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 11 に基づく一酸化炭素センサ。

1 3. 前記赤外線検出器に隣接配置された基準赤外線検出器と、

前記基準検出器に隣接して前記光源と基準検出器の間に配置され、一酸化炭素の吸収帯域および二酸化炭素の吸収帯域および他の妨害成分の吸収帯域とオーバーラップしない波長帯域の赤外線を選択的に透過可能な基準フィルターと、

5 前記赤外線検出器の出力と前記基準検出器の出力との差に比例する出力信号を出力する差動回路、

とを更に備えていることを特徴とする請求項 1 から 1 2 のいずれかに基づく一酸化炭素センサ。

10 1 4. 第 1 のフィルターと前記基準フィルターとは導波管の軸線の両側に夫々配置されており、前記入射制限手段は、フィルターに隣接して導波管と同軸的に配置され光源の方向に尖った円錐形の反射防止性表面を有する円錐形の遮光部材を備えていることを特徴とする請求項 1 3 に基づく一酸化炭素センサ。

15 1 5. 前記導波管とフィルターとの間には反射防止性内面を備えた拡張された区間が設けてあることを特徴とする請求項 1 4 に基づく一酸化炭素センサ。

1 6. 前記基準フィルターの透過帯域は約 3.85~4.05  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 3 から 1 5 のいずれかに基づく一酸化炭素センサ。

20

1 7. 雰囲気温度を検知するサーミスターと、前記差動回路の出力とサーミスターの出力との差に比例する出力信号を出力する加算器を更に備えていることを特徴とする請求項 1 3 から 1 6 のいずれかに基づく一酸化炭素センサ。

25 1 8. 測定時に前記分析室内の被検ガスを加圧する手段を更に備えていることを特徴とする請求項 1 から 1 7 のいずれかに基づく一酸化炭素センサ。

FIG. 1

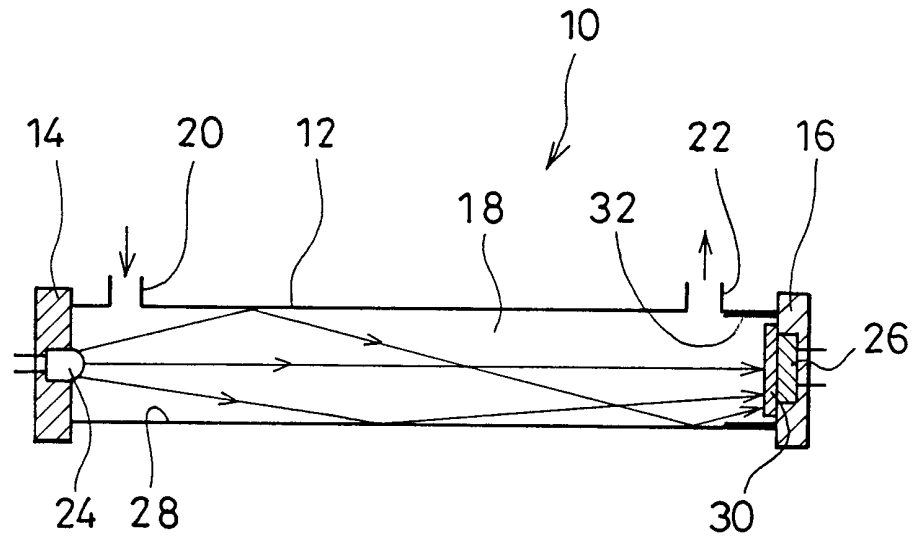


FIG. 2

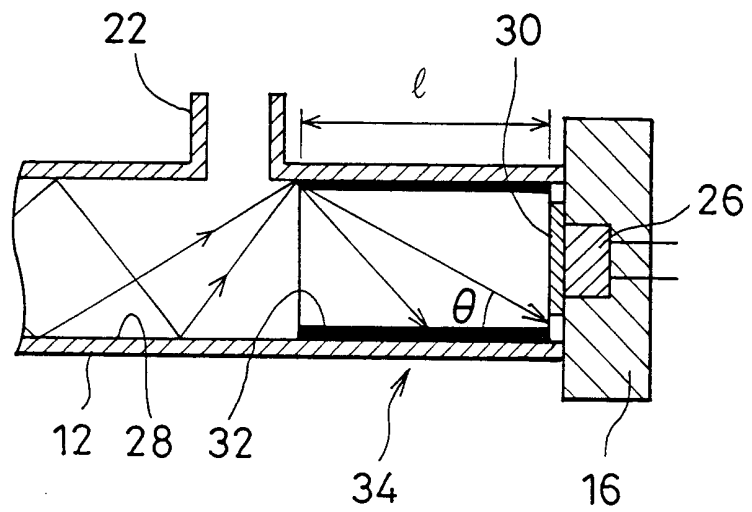


FIG. 3

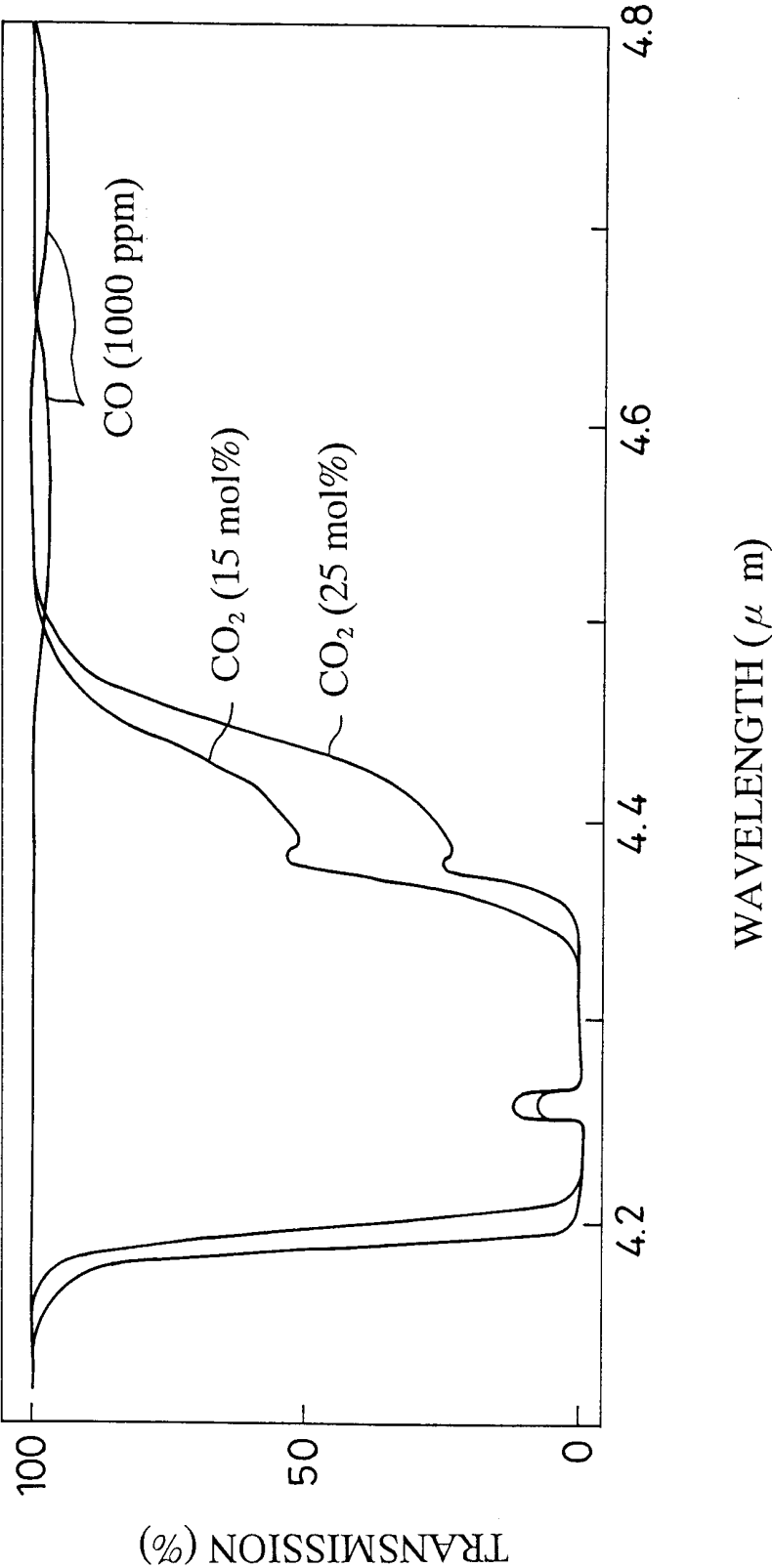
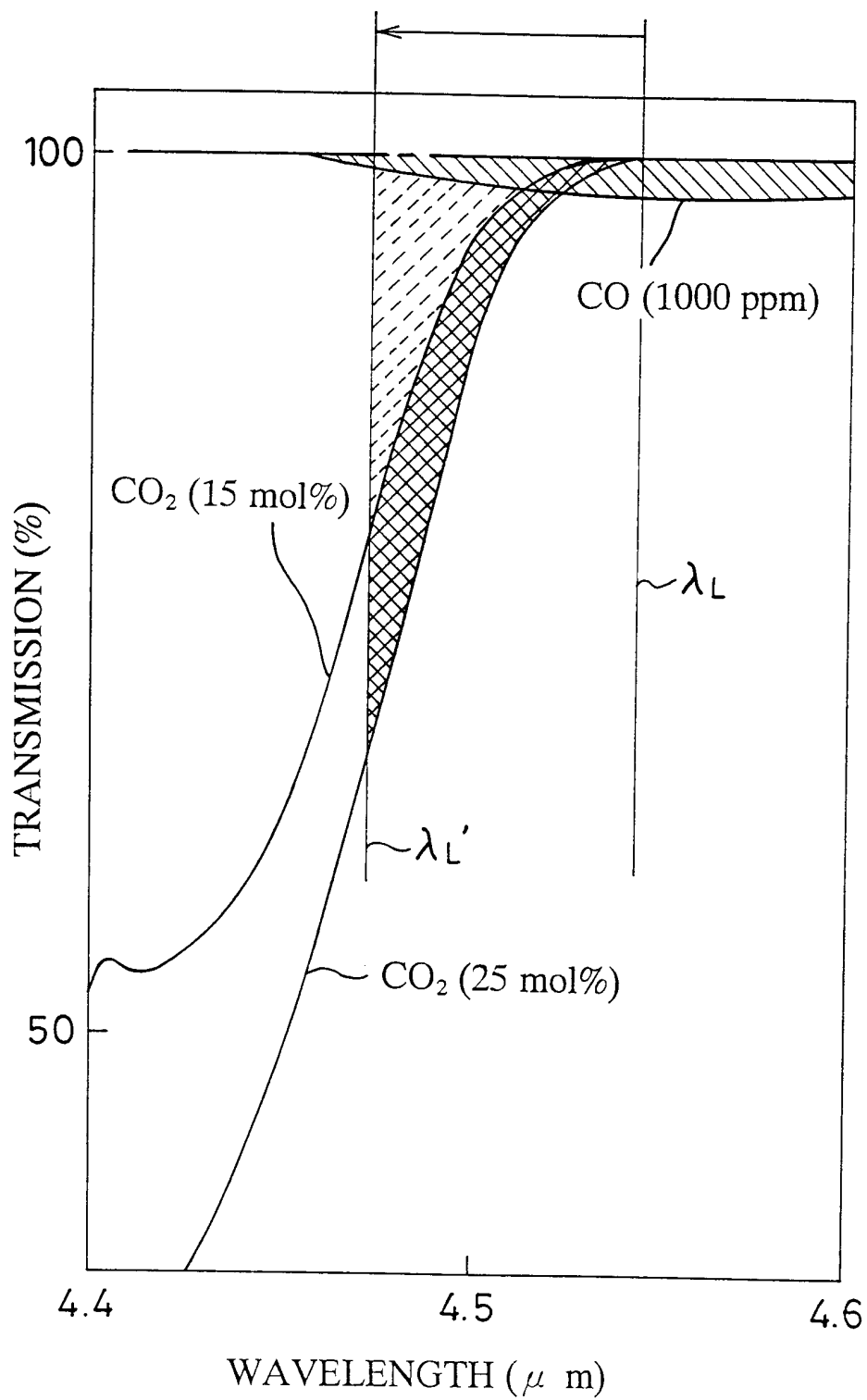
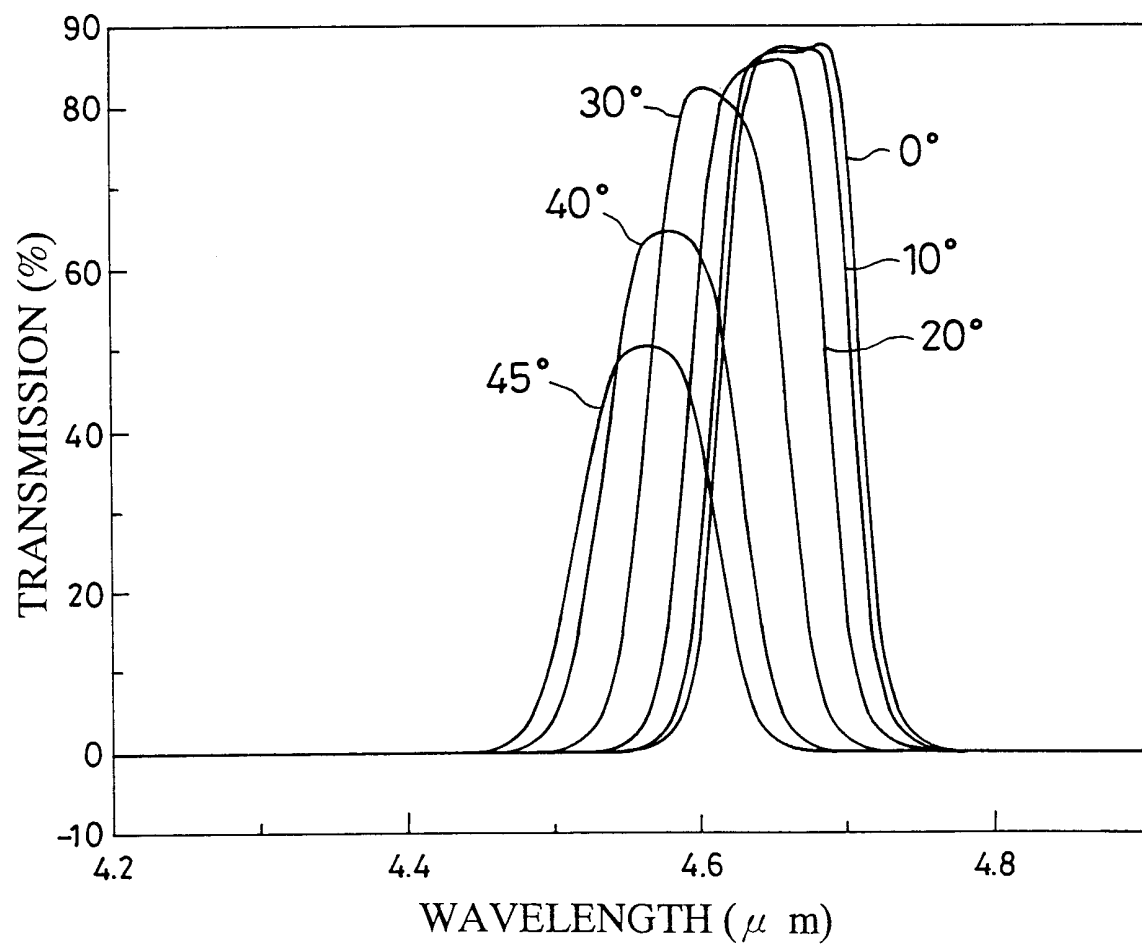


FIG. 4



*FIG. 5*

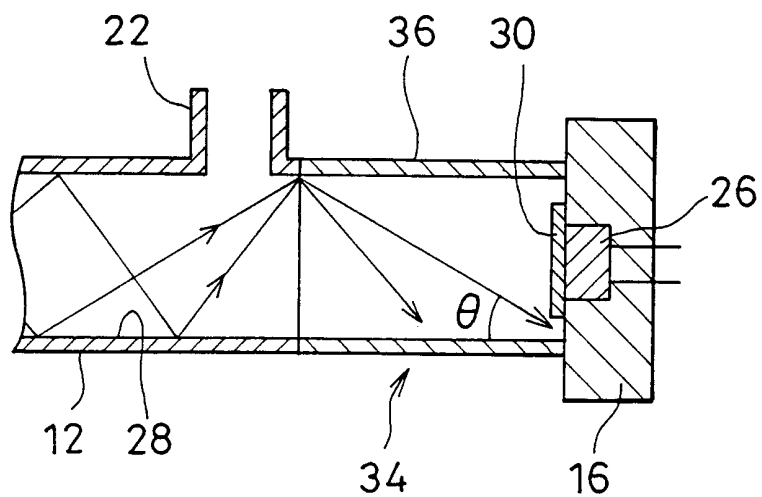
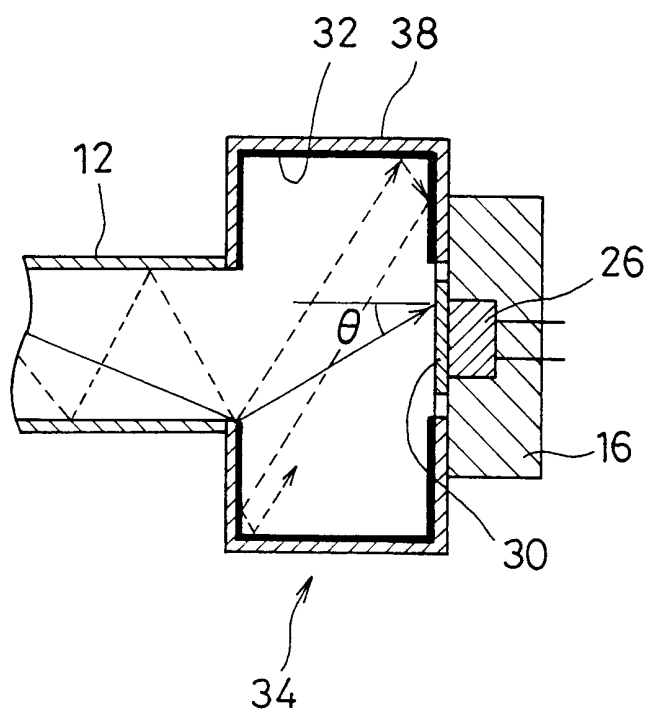
*FIG. 6A**FIG. 6B*

FIG. 7

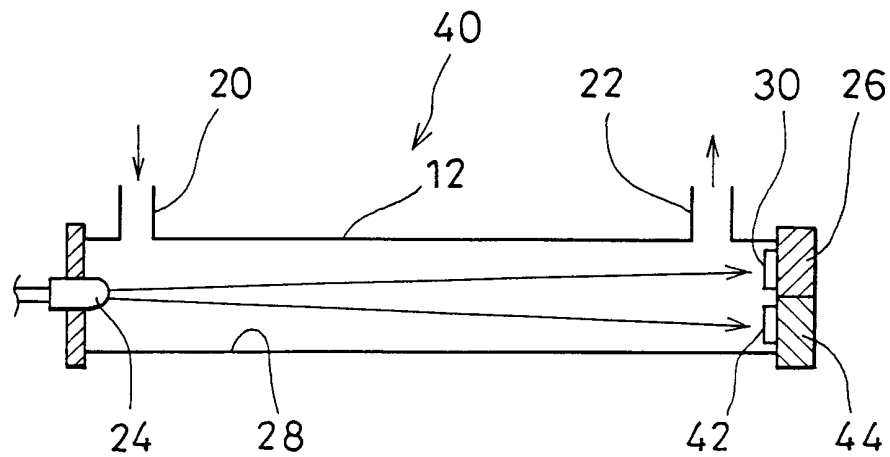


FIG. 8

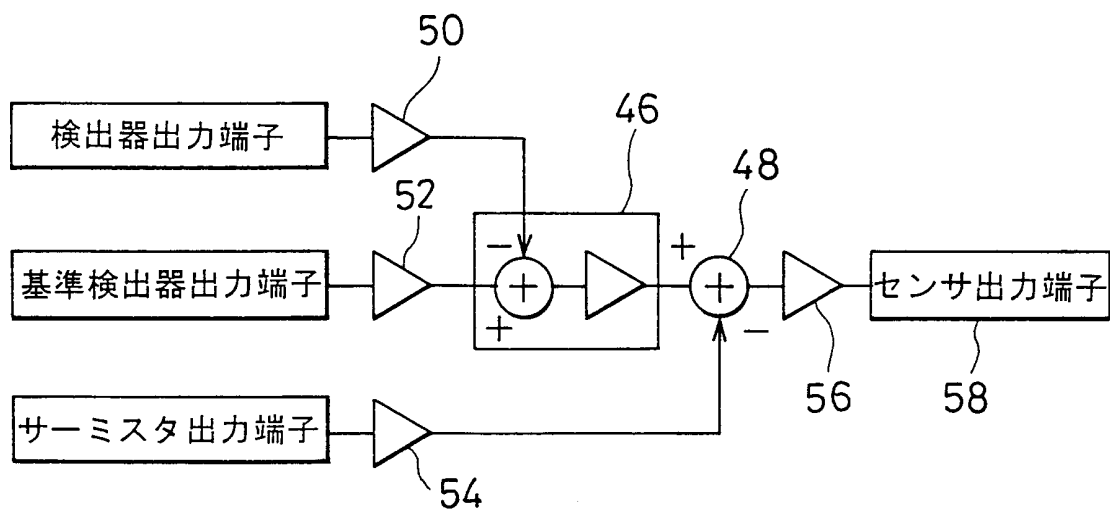


FIG. 9A

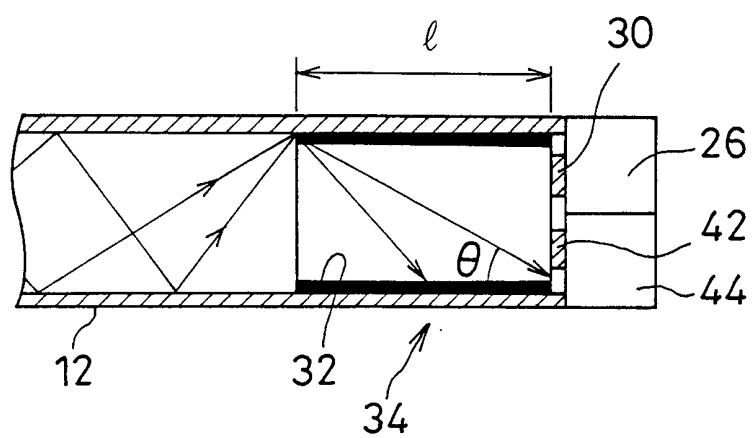


FIG. 9B

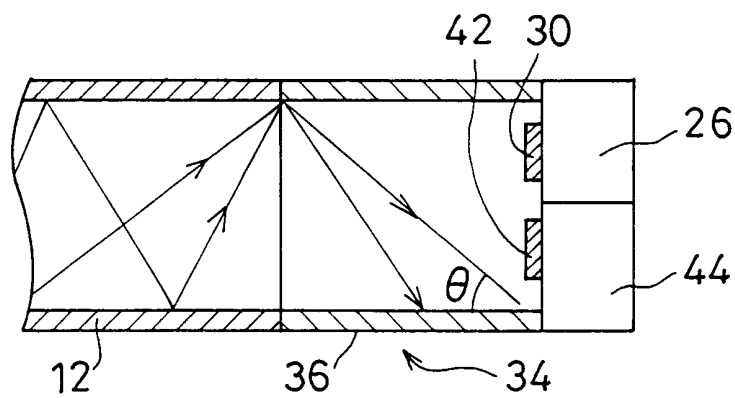


FIG. 9C

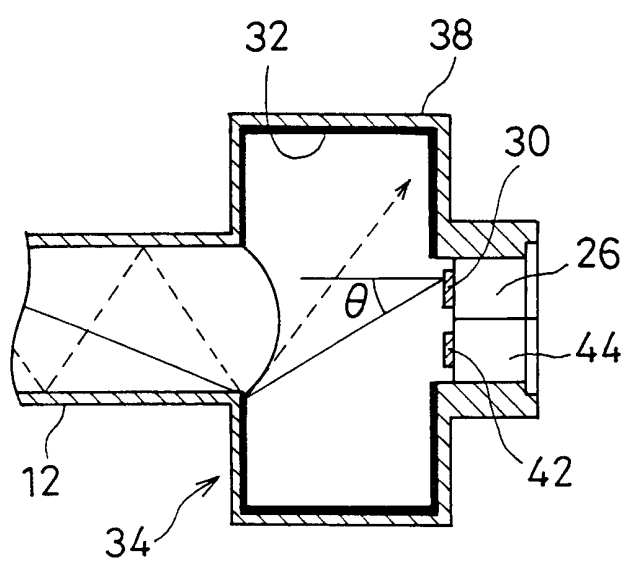


FIG. 10A

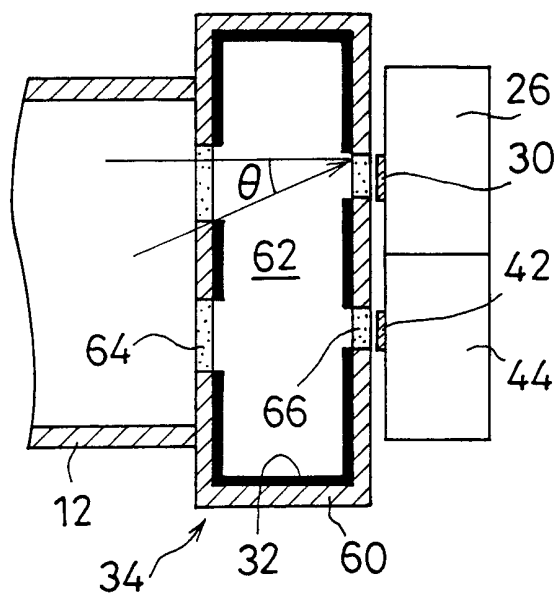


FIG. 10B

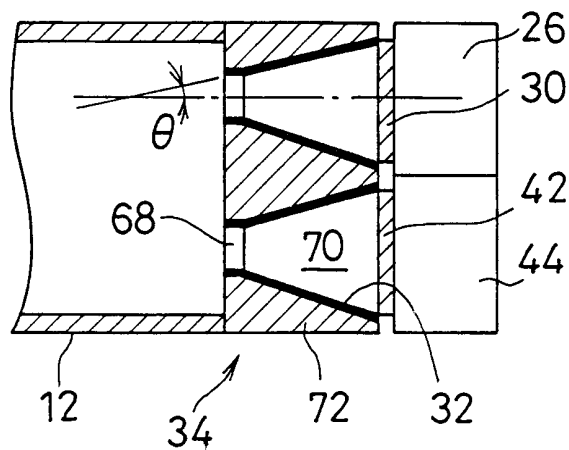


FIG. 10C

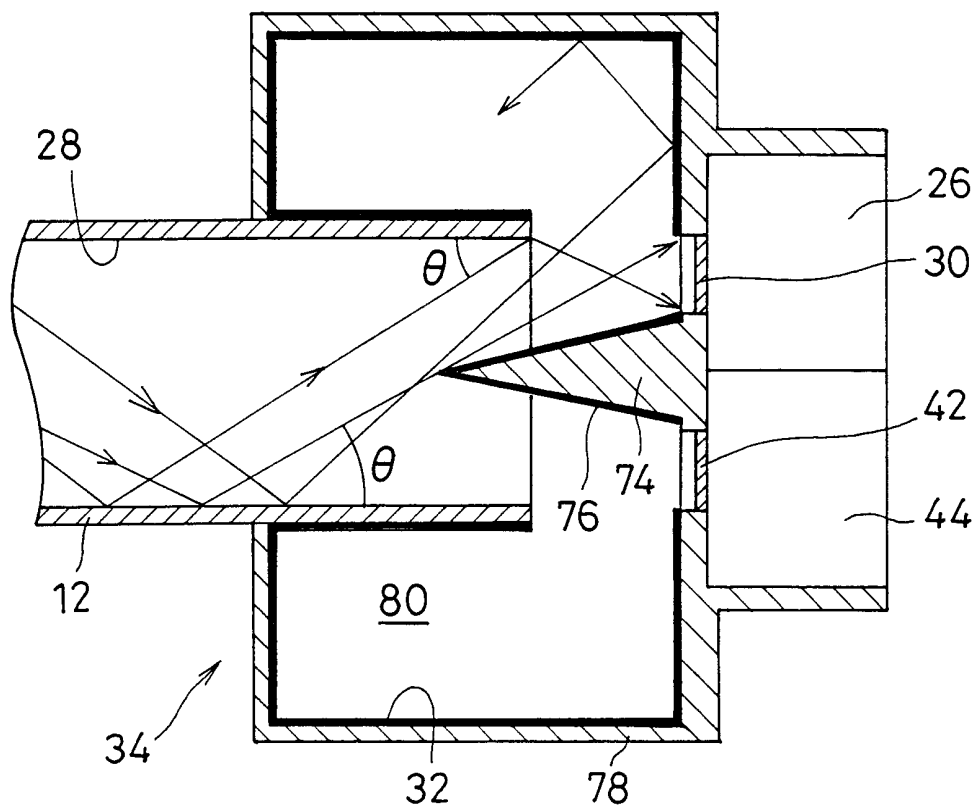


FIG. 11

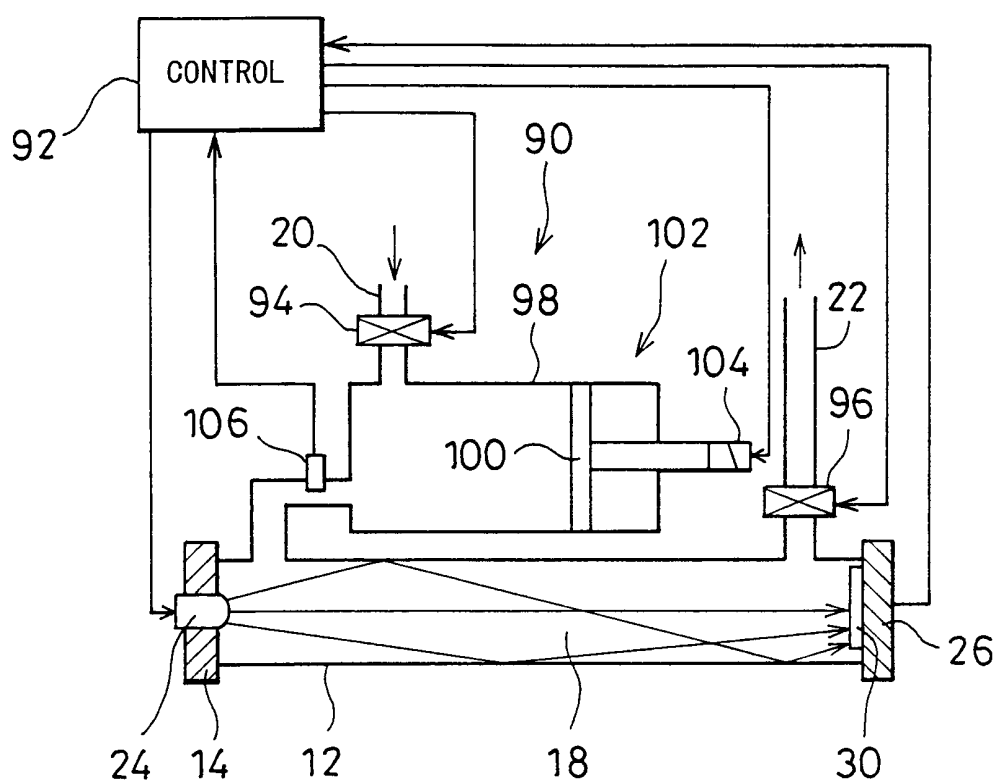
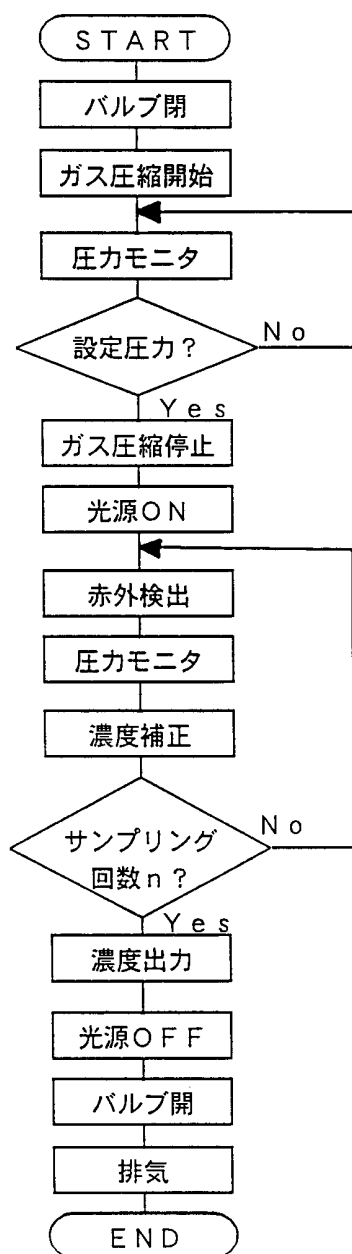


FIG. 12



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC Cl.7 G01N21/35

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC Cl.7 G01N21/00-21/61Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
ECLA

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP, 3004459, U (Horiba Ltd.),<br>07 September, 1994 (07.09.94),<br>Full text (Family: none)                                                                 | 1-13, 16-18           |
| Y         | JP, 2-41563, YS (Horiba Ltd.),<br>06 November, 1990 (06.11.90),<br>Full text (Family: none)                                                                 | 1, 2, 5, 7-13, 16     |
| Y         | JP, 2-236441, A (Instrumentarium OY),<br>19 September, 1990 (19.09.90),<br>Full text<br>& US, 5070245, A & DE, 3936825, A<br>& FI, 885115, A & FI, 91021, B | 1, 3, 5, 8, 9, 13     |
| Y         | JP, 2-118855, U (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.),<br>25 September, 1990 (25.09.90),<br>Full text (Family: none)                                          | 1, 2, 4-9, 13         |
| Y         | JP, 2-116737, A (Horiba Ltd.),<br>01 may, 1990 (01.05.90),<br>Full text (Family: none)                                                                      | 1, 10-13, 16          |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "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                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "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                                                                     |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date                                                                                            | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "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                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

Date of the actual completion of the international search  
08 December, 2000 (08.12.00)Date of mailing of the international search report  
19 December, 2000 (19.12.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07055

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP, 9-318534, A (Horiba Ltd.),<br>12 December, 1997 (12.12.97),<br>Full text (Family: none)                                       | 1, 10-13, 16          |
| Y         | JP, 4-191654, A (Electric Power Development Company Ltd.),<br>09 July, 1992 (09.07.92),<br>Full text (Family: none)               | 1, 10-13, 16          |
| Y         | JP, 7-98273, A (Furoo System K.K.),<br>11 April, 1995 (11.04.95),<br>Full text (Family: none)                                     | 17                    |
| Y         | JP, 6-148070, A (Japan Radio Co., Ltd.),<br>27 May, 1994 (27.05.94),<br>Full text (Family: none)                                  | 17                    |
| Y         | Japanese Utility Model Application No. 12749/1993<br>(Laid-open No.62357/1994), (Nisshin Denki K.K.),<br>Full text (Family: none) | 18                    |
| Y         | Japanese Utility Model Application No.12750/1993<br>(Laid-open No.64142/1994), (Nisshin Denki K.K.),<br>Full text (Family: none)  | 18                    |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
IPC C1. 7 G01N21/35

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))  
IPC C1. 7 G01N21/00-21/61

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 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000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)  
ECLA

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号      |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y               | JP, 3004459, U (株式会社堀場製作所) 7. 9月. 1994 (07. 09. 94) 全文<br>ファミリー無し                                                                          | 1-13, 16-18           |
| Y               | JP, 2-41563, YS (株式会社堀場製作所) 6. 11月. 1990 (06. 11. 90) 全文<br>ファミリー無し                                                                        | 1, 2, 5, 7-<br>13, 16 |
| Y               | JP, 2-236441, A (インストルメンタリウム オサケユイチア) 19. 9月.<br>1990 (19. 09. 90) 全文 & US, 5070245, A & DE, 3936825, A & FI, 8<br>85115, A & FI, 91021, B | 1, 3, 5, 8,<br>9, 13  |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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矛盾するものではなく、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

08. 12. 00

国際調査報告の発送日

19. 12. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

樋口宗彦

2W 9118

電話番号 03-3581-1101 内線 9118

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                       |                  |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | JP, 2-118855, U(三菱重工業株式会社)25. 9月. 1990 (25. 09. 90) 全文<br>ファミリーなし     | 1、2、4-9、13       |
| Y                     | J, 2-116737, A(株式会社堀場製作所)1. 5月. 1990 (01. 05. 90) 全文<br>ファミリー無し       | 1、10-13、16       |
| Y                     | JP, 9-318534, A(株式会社堀場製作所)12. 12月. 1997 (12. 12. 97) 全文<br>ファミリー無し    | 1、10-13、16       |
| Y                     | JP, 4-191654, A(電源開発株式会社)9. 7月. 1992 (09. 07. 92) 全文<br>ファミリー無し       | 1、10-13、16       |
| Y                     | JP, 7-98273, A(株式会社フローシステム)11. 4月. 1995(11. 04. 95)<br>全文 ファミリー無し     | 17               |
| Y                     | JP, 6-148070, A(日本無線株式会社)27. 5月. 1994(27. 05. 94) 全文<br>ファミリー無し       | 17               |
| Y                     | 日本国実用新案登録出願5-12749号 (日本国実用新案登録出願公開<br>6-62357号) (日新電機株式会社) 全文 ファミリーなし | 18               |
| Y                     | 日本国実用新案登録出願5-12750号 (日本国実用新案登録出願公開<br>6-64142号) (日新電機株式会社) 全文 ファミリーなし | 18               |