

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4458795号
(P4458795)

(45) 発行日 平成22年4月28日(2010.4.28)

(24) 登録日 平成22年2月19日(2010.2.19)

(51) Int.Cl.		F I			
GO 1 N	27/416	(2006.01)	GO 1 N	27/46	3 1 1 A
E 2 1 F	1/00	(2006.01)	GO 1 N	27/46	3 3 1
GO 1 N	27/26	(2006.01)	E 2 1 F	1/00	A
			GO 1 N	27/26	3 7 1 A

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-298771 (P2003-298771)	(73) 特許権者	000250421 理研計器株式会社 東京都板橋区小豆沢 2 丁目 7 番 6 号
(22) 出願日	平成15年8月22日(2003.8.22)	(73) 特許権者	505398941 東日本高速道路株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目 3 番 2 号
(65) 公開番号	特開2005-69820 (P2005-69820A)	(73) 特許権者	505398952 中日本高速道路株式会社 愛知県名古屋市中区錦二丁目 1 8 番 1 9 号
(43) 公開日	平成17年3月17日(2005.3.17)	(73) 特許権者	505398963 西日本高速道路株式会社 大阪府大阪市北区堂島一丁目 6 番 2 0 号
審査請求日	平成18年8月2日(2006.8.2)	(74) 代理人	100078754 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学式ガス検知器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学式センサを備え、当該電気化学式センサからの出力値に基づいて検知対象ガス濃度を検知する電気化学式ガス検知器において、

電気化学式センサからの出力値に対する検知対象ガス濃度の指示値に対して、前記電気化学式センサの出力値の経時的变化に基づいて一定期間毎に設定された補正率を順次に加算して補正量を経時的に増加する補正を行う指示値補正手段を備えていることを特徴とする電気化学式ガス検知器。

【請求項 2】

検知対象ガスが一酸化炭素ガスであることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学式ガス検知器。

【請求項 3】

使用初期期間経過後における補正率が、使用初期期間の補正率より小さく設定されていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の電気化学式ガス検知器。

【請求項 4】

自動車道のトンネル内における検知対象ガス濃度の検知に用いられることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の電気化学式ガス検知器。

【請求項 5】

検知された検知対象ガス濃度が、トンネル内の排気機構の制御に用いられることを特徴とする請求項 4 に記載の電気化学式ガス検知器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学式ガス検知器に関する。

【背景技術】

【0002】

一酸化炭素ガスを検知するためのガス検知器としては、例えば定電位電解式ガスセンサ、ガルバニ電池式ガスセンサなどの電気化学式ガスセンサを備えてなるものが知られている（例えば、特許文献1～特許文献3参照。）。

【0003】

電気化学式ガスセンサの或る種のものとしては、例えば電解液を収容するための電解液収容用空間を形成し、ガス透過性を有する多孔質シートによって塞がれる2つの開口を有する電解液用セルと、一方の多孔質シートの表面に設けられ、検知対象ガスである一酸化炭素ガスを電気分解させるための作用極と、他方の多孔質シートに設けられ、作用極に対する対極と、当該他方の多孔質シートに対極と分離して設けられ、作用極の電位を制御するための参照極とを備えてなる定電位電解式ガスセンサが用いられている。

【0004】

このような多孔質シート、電極、電解液および電解液用セルを構成要素とする電気化学式ガスセンサは、作用極、対極および参照極が電解液に浸された状態において、当該作用極において検知対象ガスが電気分解されることにより、この作用極および対極に生じる電気化学反応に起因して発生する電解電流値によって示される出力値の大きさと、検知対象ガス濃度とが比例関係にあることを利用し、出力値を測定することによって検知対象ガス濃度を検知するものである。

【0005】

しかしながら、電気化学式ガス検知器においては、電気化学式ガスセンサが、例えば多孔質シートの汚れ、電極を構成する金属の酸化、電解液の触媒作用の劣化などに起因する経時的な特性変化が大きく、そのため、使用時間が大きくなるに従って出力値にバラツキが生じてガス検出性能が低下してしまうため、ガス濃度検知性能が次第に低下してしまう、という問題がある。

このような電気化学式ガス検知器におけるガス濃度検知性能低下の問題は、例えば自動車道のトンネル内などの劣悪な環境下において用いられた場合に、電気化学式ガス検知器の稼働を開始した初期期間において顕著なものとなる。

【0006】

【特許文献1】特開平05-119020号公報

【特許文献2】特開平05-223777号公報

【特許文献3】特開平06-058906号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、信頼性の高いガス検知を長期間にわたって行うことのできる電気化学式ガス検知器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の電気化学式ガス検知器は、電気化学式センサを備え、当該電気化学式センサからの出力値に基づいて検知対象ガス濃度を検知する電気化学式ガス検知器において、

電気化学式センサからの出力値に対する検知対象ガス濃度の指示値に対して、前記電気化学式センサの出力値の経時変化に基づいて一定期間毎に設定された補正率を順次に加算して補正量を経時的に増加する補正を行う指示値補正手段を備えていることを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0009】

本発明の電気化学式ガス検知器においては、検知対象ガスが一酸化炭素ガスであることが好ましい。

【0010】

本発明の電気化学式ガス検知器においては、使用初期期間経過後の補正率は、使用初期期間の補正率より小さく設定されていることが好ましい。

【0011】

本発明の電気化学式ガス検知器は、自動車道のトンネル内における検知対象ガス濃度の検知に好適に用いられる。

このような場合においては、検知された検知対象ガス濃度を、トンネル内の排気機構の制御に用いることができる。

【発明の効果】

【0012】

本発明の電気化学式ガス検知器によれば、検知対象ガス濃度の指示値を補正する指示値補正手段が設けられており、この指示値補正手段によって、電気化学式ガスセンサにおいて経時的に生じるガス検出性能の低下を、その程度に応じて当該電気化学式ガスセンサの出力値に対する検知対象ガス濃度の指示値が大きくなるよう補正して補償することができるため、電気化学式ガスセンサに経時的な特性変化が生じても、検知対象ガス濃度の指示値においてガス濃度検知性能が低下することが抑制されることから、結果として、信頼性の高いガス検知を長期間にわたって行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

図1は、本発明の電気化学式ガス検知器の構成の一例を示す説明図である。

この電気化学式ガス検知器10は、電気化学式ガスセンサとして定電位電解式ガスセンサを用いてなるものであって、検査対象のガス(以下、「被検査ガス」ともいう。)を導入するためのガス導入口13Aおよびガス排出口13Bを有するガス用セル13と、当該ガス用セル13に連結された定電位電解式ガスセンサ20と、当該定電位電解式ガスセンサ20を作動させるための制御部(図示せず)とにより構成されているガス検知器本体11を備えている。

【0014】

そして、電気化学式ガス検知器10には、ガス検知器本体11における定電位電解式ガスセンサ20からの出力値に対する検知対象ガス濃度の指示値を経時的に増加する補正を行う指示値補正手段(図示せず)が設けられている。

ここに、「指示値」とは、定電位電解式ガスセンサ20からの出力値の大きさと、検知対象ガス濃度とが比例関係にあることを利用して、当該出力値の大きさに基づいて定められる、検知対象ガスの濃度を示す値である。

この図の例においては、定電位電解式ガスセンサ20の出力値に対する検知対象ガス濃度の指示値の初期値が制御部に記録されている。

【0015】

定電位電解式ガスセンサ20は、硫酸水溶液よりなる電解液を収容するための電解液収容空間21Aを形成し、外方に伸びる円筒状の連結用部材22が設けられた第1の開口23と、当該第1の開口23と対向する位置に設けられた円状の第2の開口24とを有する、例えばポリカーボネート、塩化ビニルなどよりなる電解液用セル21を備えてなり、当該電解液用セル21の第1の開口23に適合する大きさを有し、この第1の開口23を塞ぐよう設けられた、電解液を透過させない第1のガス透過膜31と、当該第1のガス透過膜31の電解液収容空間21Aに臨む表面に形成された、検知対象ガスを電気分解させるための作用極34と、第2の開口24に適合する大きさを有し、この第2の開口24を塞ぐよう設けられた、電解液を透過させない第2のガス透過膜32と、当該第2のガス透過膜32の電解液収容空間21Aに臨む表面に形成された、作用極34に対する対極35お

10

20

30

40

50

よびこの対極 3 5 と分離して設けられた作用極 3 4 の電位を制御するための参照極 3 6 とを備えてなるものである。

この図の例において、2 1 B は、電解液用セル 2 1 内部の圧力を調整するための開口である。

【 0 0 1 6 】

定電位電解式ガスセンサ 2 0 においては、作用極 3 4 および参照極 3 6 は、例えばポテンショスタット回路 3 9 に接続されており、このポテンショスタット回路 3 9 には、抵抗 R を介して対極 3 5 も接続されている。

【 0 0 1 7 】

定電位電解式ガスセンサ 2 0 において、作用極 3 4、対極 3 5 および参照極 3 6 としては、例えば白金、金、銀、銅、ルテニウム、酸化ルテニウムまたはそれらの混合物などの電極用材料金属よりなる電極を用いることができる。

また、第 1 のガス透過膜 3 1 および第 2 のガス透過膜 3 2 の各々としては、例えばポリテトラフルオロエチレン樹脂 (P T F E 樹脂) 製の多孔質シートを用いることができる。

【 0 0 1 8 】

指示値補正手段としては、例えばマイクロコンピューターなどを用いることができる。

【 0 0 1 9 】

指示値補正手段による補正は、電気化学式ガス検知器 1 0 が用いられる環境条件などに応じて適宜の態様とすることができ、例えば定電位電解式ガスセンサ 2 0 からの出力値に対する検知対象ガス濃度の指示値を、経時的な変化に伴って段階的に増大させるものであっても、傾斜的に増大させるものであってもよい。

【 0 0 2 0 】

指示値補正手段による補正の好ましい態様としては、使用初期期間経過後の補正率を、使用初期期間の補正率より小さくする。

ここに、「使用初期期間」とは、定電位電解式ガスセンサ 2 0 などの電気化学式ガスセンサ自体の有する劣化特性から経時的な特性変化が極めて大きい期間を示し、具体的には、例えば 2 カ月間である。

また、この使用初期期間は、定電位電解式ガスセンサ 2 0 における使用時間に係る期間である。

【 0 0 2 1 】

使用初期期間経過後の補正率を使用初期期間の補正率より小さくすることにより、定電位電解式ガスセンサ 2 0 の劣化特性に由来する劣化状態に応じて使用初期期間においては大きな補正が行われ、また、当該使用初期期間経過後においては前記補正に比して小さな補正が行われることから、一層信頼の高いガス検知を確実に行うことができる。

【 0 0 2 2 】

指示値補正手段による検知対象ガス濃度の指示値の補正率の程度は、例えば実際に電気化学式ガス検知器 1 0 が用いられる環境下において、ガス検知器本体 1 1 自体の有する劣化特性を測定し、この測定結果に基づいて適宜に定めることができる。

【 0 0 2 3 】

指示値補正手段による補正の具体的な一例としては、2 カ月間の使用初期期間中においては、月間の補正率を初期値の 5 ~ 1 0 % とし、当該使用初期期間経過後においては、月間の補正率を初期値の 1 ~ 3 % として加算する。

【 0 0 2 4 】

このような構成を有する電気化学式ガス検知器 1 0 は、ガス検知器本体 1 1 において、定電位電解式ガスセンサ 2 0 における電解液用セル 2 1 の電解液収容空間 2 1 A 内に、少なくとも作用極 3 4、対極 3 5 および参照極 3 6 が浸された状態となる適宜の量の電解液が収容されることによってガス検知動作が可能となるものであり、そのガス検知動作中においてはポテンショスタット回路 3 9 により作用極 3 4 と、参照極 3 6 との間の電位が一定に保たれており、ガス導入口 1 3 A を介してガス用セル 1 3 に被検査ガスが導入される

10

20

30

40

50

と、この被検査ガス中に存在する検知対象ガスが定電位電解式ガスセンサ20の第1のガス透過膜31を透過することによって作用極34において電気分解され、この作用極34と、対極35とにおいて、各々、電気化学反応が起こることに起因して当該作用極34および対極35との間に流れる電解電流値によって示される出力値を制御部において測定し、この出力値の大きさと、検知対象ガス濃度とが比例関係にあることを利用し、制御部において定電位電解式ガスセンサ20の出力値に対する検知対象ガス濃度の指示値に基づいて検知対象ガス濃度が特定され、その結果、被検査ガス中における検知対象ガス濃度を検知することができる。

【0025】

以上の電気化学式ガス検知器10においては、使用時間が大きくなるに従って、例えば第1のガス透過膜31および第2のガス透過膜32の汚れ、作用極34、対極35および参照極36の各々を構成する金属の酸化、電解液の触媒作用の劣化などに起因して定電位電解式ガスセンサ20の出力値にバラツキが生じてガス検出性能が低下し、その結果、予め初期値として制御部に記録されている検知対象ガス濃度の指示値に従って特定される検知対象ガス濃度が実際上の検知対象ガス濃度よりも小さくなってしまふこととなるが、指示値補正手段により、定電位電解式ガスセンサ20において経時的に生じるガス検出性能の低下を、その程度に応じて当該定電位電解式ガスセンサ20の出力値に対する検知対象ガス濃度の指示値が大きくなるよう補正して補償することができるため、定電位電解式ガスセンサ20に経時的な特性変化が生じても、検知対象ガス濃度の指示値において、ガス濃度検出性能が低下することが抑制される。

従って、電気化学式ガス検知器10によれば、信頼性の高いガス検知を長期間にわたって行うことができる。

實際上、このような電気化学式ガス検知器10は、例えば自動車道のトンネル内などの自動車の排気ガス等が滞留する劣悪な環境下において検知対象ガス濃度の検知を行うものとして好適に用いることができる。

【0026】

また、この電気化学式ガス検知器10によれば、長期間にわたって信頼性の高いガス検知を行うことができることから、一のメンテナンス後に次のメンテナンスを行うまでの間のメンテナンス期間が大きくなるため、特に、ガス検知器のメンテナンスのために、例えば自動車の通行を一時的に停止する必要のある自動車道のトンネル内などにおいて用いる場合には、メンテナンス回数を少なくすることができる、という利点もある。

【0027】

更に、電気化学式ガス検知器10は、例えばその内部における検知対象ガス濃度を一定レベル以下に維持するための排気機構を備えたトンネル内において、当該排気機構の作動を制御する制御装置における検知対象ガス濃度を検知するガス検知部として用いることができ、この場合には、当該ガス検知部において検知された検知対象ガス濃度が、トンネル内の排気機構の制御に用いられることとなるため、ガス検知部におけるガス検知が信頼性の高いものとなり、その結果、制御装置によって排気機構の作動を確実に制御することができる。

【0028】

この電気化学式ガス検知器10は、一酸化炭素ガスを検知対象ガスとして好適に用いることができる。

【0029】

以上において、電気化学式ガスセンサとして定電位電解式ガスセンサを備えた電気化学式ガス検知器について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、電気化学式センサからの出力値に対する検知対象ガス濃度の指示値を経時的に増加する補正を行う指示値補正手段を備えるものであれば、その他の構成部材としては種々のものを用いることができる。

例えば、電気化学式ガスセンサとしては、ガルバニ電池式ガスセンサを用いることができる。

【0030】

以下、本発明の作用効果を確認するために行った実験について説明する。

【0031】

〔実験例1〕

図1の構成に従い、電気化学式ガスセンサとして定電位電解式ガスセンサを備え、一酸化炭素ガスを検知対象ガスとする電気化学式ガス検知器（以下、「電気化学式ガス検知器（1）」ともいう。）を作製した。

この電気化学式ガス検知器（1）においては、指示値補正手段として、2カ月間の初期期間中においては、月間の補正率を初期値の6%とし、当該初期期間経過後においては、月間の補正率を初期値の2%として加算する補正を行う、マイクロコンピュータを用いた。

10

【0032】

作製した電気化学式ガス検知器（1）を、濃度100ppmの一酸化炭素ガス雰囲気中に6カ月間配置し、1カ月毎にガス検知結果を確認するガス検知テストを行ったところ、6カ月間の間、実用上問題のないガス濃度検知性能が維持されることが確認された。

【0033】

〔比較実験例1〕

電気化学式ガス検知器（1）において、指示値補正手段を備えていないこと以外は電気化学式ガス検知器（1）と同様の構成を有する電気化学式ガス検知器（以下、「比較用電気化学式ガス検知器（1）」ともいう。）を作製した。

20

【0034】

作製した比較用電気化学式ガス検知器（1）に対して実験例（1）と同様の手法によってガス検知テストを行ったところ、使用時間が大きくなるに従ってガス濃度検知性能が低下することが確認された。

【0035】

以上の実験例（1）および比較実験例（1）により、本発明に係る電気化学式ガス検知器（1）によれば、電気化学式ガスセンサに経時的な特性変化が生じても、ガス濃度検知性能が低下することを抑制することができることが確認された。

【0036】

〔実験例2〕

実験例（1）における電気化学式ガス検知器（1）を、自動車道のトンネル内に210日間配置し、定期的に、一酸化炭素ガス濃度100ppmのガスを被検査対象ガスとしてガス用セルに導入することによって検知される一酸化炭素ガス濃度を確認するガス検知テストを行った。結果を図2において曲線aにより示す。

30

【0037】

〔比較実験例2〕

実験例（2）において、電気化学式ガス検知器（1）に代えて、比較実験例（1）における比較用電気化学式ガス検知器（1）を用いたこと以外は実験例（2）と同様の手法によってガス検知テストを行った。結果を図2において曲線bにより示す。

【0038】

以上の実験例（2）および比較実験例（2）により、本発明に係る電気化学式ガス検知器（1）によれば、自動車道のトンネル内などの自動車の排気ガス等が滞留する劣悪な環境下においても、ガス濃度検知性能が低下することを抑制することができることが確認された。

40

【0039】

以上の結果から、本発明に係る電気化学式ガス検知器（1）によれば、信頼性の高いガス検知を長期間にわたって行うことができることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明の電気化学式ガス検知器の構成の一例を示す説明図である。

50

【図2】実験例(2)および比較用実験例(2)に係る経過日数と検知される一酸化炭素ガス濃度の関係を示す説明図である。

【符号の説明】

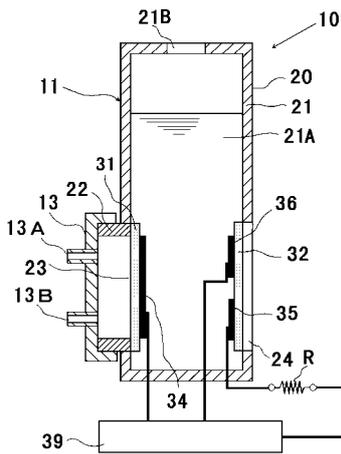
【0041】

- 10 電気化学式ガス検知器
- 11 ガス検知器本体
- 13 ガス用セル
- 13A ガス導入口
- 13B ガス排出口
- 20 定電位電解式ガスセンサ
- 21 電解液用セル
- 21A 電解液収容用空間
- 21B 開口
- 22 連結用部材
- 23 第1の開口
- 24 第2の開口
- 31 第1のガス透過膜
- 32 第2のガス透過膜
- 34 作用極
- 35 対極
- 36 参照極
- 39 ポテンショスタット回路

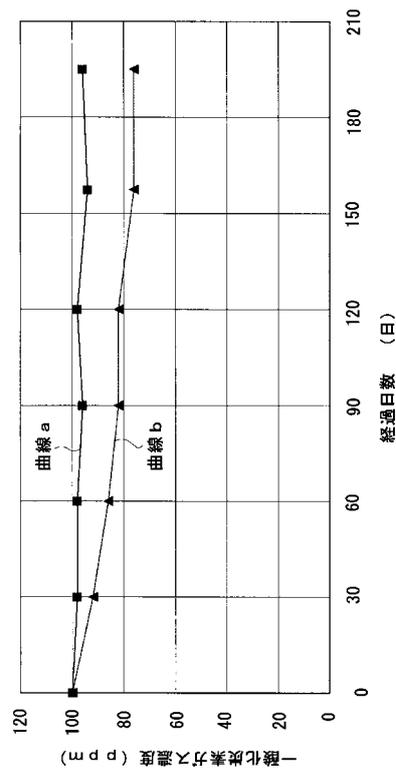
10

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 松田 裕之
東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号 理研計器株式会社内
- (72)発明者 石地 徹
東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号 理研計器株式会社内
- (72)発明者 市川 敦史
千葉県船橋市東中山2-4-25-103

審査官 大竹 秀紀

- (56)参考文献 特開2002-071621(JP,A)
特開2000-008798(JP,A)
特開平11-023512(JP,A)
特開平10-311815(JP,A)
特開平07-055764(JP,A)
特開平06-229980(JP,A)
特開平04-043951(JP,A)
特開平02-274999(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/26
G01N 27/416
E21F 1/00