

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
G01N 21/00

(45) 공고일자 1999년07월01일

(11) 등록번호 10-0205839

(24) 등록일자 1999년04월06일

(21) 출원번호	10-1992-0703265	(65) 공개번호	특 1993-0701737
(22) 출원일자	1992년 12월 17일	(43) 공개일자	1993년 06월 12일
(86) 국제출원번호	PCT/JP 92/00492	(87) 국제공개번호	W0 92/18854
(86) 국제출원일자	1992년 04월 17일	(87) 국제공개일자	1992년 10월 29일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 및 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 이탈리아 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 OA OAPI특허 : 베냉 부르키나파소 카메룬 중앙아프리카 차드 콩고 가봉 말리 말타니아 세네갈 토고 국내특허 : 캐나다 대한민국 미국		
(30) 우선권주장	91-86906 1991년 04월 18일 일본(JP) 91-357405 1991년 11월 30일 일본(JP) 91-357406 1991년 12월 01일 일본(JP) 91-347407 1991년 12월 01일 일본(JP) 91-86905 1991년 04월 18일 일본(JP)		
(73) 특허권자	오사카 산소 고교 리미티드 추후보정		
(72) 발명자	일본 오사카푸 532 오사카시 요도가와-구 미야하라 4-1-14 니시자와 주니찌 일본국 980 미야기켄 센다이시 고메가후쿠로 1쵸메 6-16 기치마 다카히코 일본국 665 효고켄 다카라주카시 니가와기타 1-1-11-301 에첼, 에드워드 에프. 미합중국 07922 뉴저지주 버클리하이츠 브라이아우드 드라이브 웨스트 93 마끼하라 아끼라 일본국 272 지바켄 이찌가와시 다지리 5-11-9-101 구영창, 이상희, 주성민		
(74) 대리인	구영창, 이상희, 주성민		

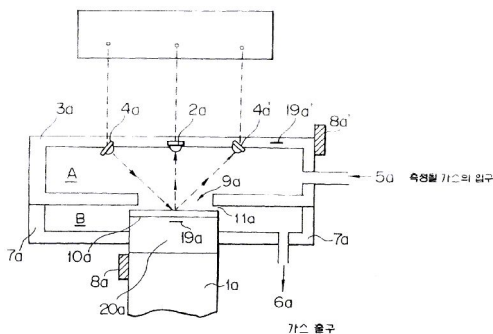
심사관 : 김형근

(54) 낮은 수분 함량을 갖는 가스의 노점 및 상점의 측정 방법 및 장치

요약

본 발명은 온도가 상온으로부터 -80℃이하의 임의의 온도까지 변경될 수 있는 반사경과, 상기 반사경을 측정될 가스에 접촉시키는 수단과, 상기 반사경에 집중된 광선 및/또는 레이저 광선을 조사하는 수단과, 상기 반사경에 응결된 이슬 및/또는 서리에 의한 산란광 및/또는 반사광의 변화를 탐지하는 수단을 포함하는 광학적 노점계를 사용하여, 매우 작은 양의 물을 포함하는 가스의 노점 또는 상점을 결정하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 산란광이 최대 강도를 갖는 온도 및/또는 반사광이 최소 강도를 갖는 온도를 탐지하는 것을 포함하고, 반사경을 가열 및 냉각함으로써 산란광이 최소 강도를 갖는 온도 및/또는 반사광이 최대 강도를 갖는 온도의 탐지가 개시된다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

낮은 수분 함량을 갖는 가스의 노점 및 상점의 측정 방법 및 장치

[발명의 분야]

본 발명은 가스의 노점(dew point) 및/ 또는 상점(frost point)을 물의 고체상과 증기상 사이의 순간 평형 조건하에서 측정가능케 함으로써, 측정된 노점 및/ 또는 상점이 가스의 포화 온도에 대응하고 동시에 가스의 증기압은 그 온도에서의 얼음의 포화증기압에 대응하는 것을 확실하게 한다.

본 발명은 낮은 수분 함량을 갖는 가스의 노점 및/ 또는 상점의 측정 방법 및 장치에 관한 것이다.

많은 연구자들의 저서, 사전 및 특허에서 지적된 바와 같이, 노점 및/ 또는 상점의 측정, 특히 낮은 노점 및 /또는 상점의 측정은 많은 시간이 걸리고, 측정될 노점 및/ 또는 상점이 -100℃ 이하인 경우 과냉각이 자주 일어난다.

많은 반복된 실험의 결과로써, 본 발명자는 산업상 이용 가능한 노점계 또는 상점계로서 사용되기에 충분히 실제적이고 가장 정확한 방법으로 믿어지는 방법을 발견하였다.

가스의 수분함량을 그 노점 또는 상점을 측정함으로써 결정하는 것이 공지되어 있다(예를 들어 미합중국 특허 제5,052,818호를 보라.). 상기 방법에서, 측정될 가스는 -80℃이하로 냉각된 반사경에 대하여 송풍되고, 반사경상의 이슬 또는 서리의 응결이 산란광의 갑작스런 증가에 의하여 탐지되고, 가스의 수분함량이 노점 또는 상점으로부터 결정된다. 그러나 본 발명자의 그후의 연구에 의하면, -90℃이하에서는, 반사경상의 이슬 또는 서리의 응결량이 너무 작아 탐지기가 그러한 이슬 또는 서리의 응결이 일어난 온도를 올바르게 탐지하지 못하는 경우가 있다는 것이 밝혀졌다. 이슬 또는 서리의 응결이 탐지기에 의해 탐지될 지라도 이슬 또는 서리의 응결이 탐지된 온도가 올바른 노점 또는 상점을 나타내는지 확실하지 못할 경우가 있다. 또한 "과냉각" 현상이 일어나면, 이슬 또는 서리의 응결이 일어났을 온도에서 이슬 또는 서리가 응결되지 않는다. 이 경우에도 측정값이 올바른 노점 또는 상점을 나타내는지 확실히 알 수가 없다.

광범위한 연구 노력의 결과로써, 본 발명자는 반사경이 이슬 또는 서리 응결 후까지 낮은 온도로 유지됨으로써 물의 적당한 양의 고체상을 형성하고, 가열, 냉각 및 가열의 단계가 적어도 한 주기 수행된 후, 산란광 및/ 또는 반사광의 강도가 최대 또는 최소이었을 때의 온도와 상기 강도가 최소 또는 최대이었을 때의 온도측정이 이루어지면, 상기2개의 온도는 거의 동일하며 올바른 노점 또는 상점으로 간주될 수 있다는 것을 밝혀내었다. 본 발명은 상기 발견에 기초하여 이룩되었다.

본 발명은, 그 주요 양태에서, 그 온도가 상온으로부터 -80℃이하의 온도까지 변경될 수 있는 반사경과, 상기 반사경을 측정될 가스에 접촉시키는 수단과, 상기 반사경에 집광된 광선 또는 레이저 광선을 조사하는 수단과, 상기 반사경상에 응결된 이슬 및/또는 서리에 의한 산란광 및/또는 반사광의 변화를 탐지하는 수단을 포함하는 광학적 노점계를 사용하는, 매우 작은 양의 수분을 함유하는 가스의 노점 또는 상점의 결정방법에 관련된다. 상기 방법은, 상기 반사경을 측정될 가스에 접촉시키는 단계와, 상기 집광된 광선 또는 레이저 광선을 상기 가스에 접촉되는 반사경의 일부분에 조사하는 단계와, 상기 반사경과 상기 가스가 접촉하기 전이나 접촉중에 상기 반사경의 온도를 점진적으로 낮춤으로써 상기 반사경상에 이슬 및/또는 서리를 응결시키는 단계와, 반사경의 온도를 노점 및/또는 상점의 근처이되 이슬 및/ 또는 서리가 반사경으로부터 완전히 승화되기에는 불충분한 온도까지 점진적으로 상승시켜 산란광이 최대 강도를 갖는 온도 및/ 또는 반사광이 최저 강도를 갖는 온도를 측정하거나 또는 반사광을 더 냉각하여 산란광이 최소의 강도를 갖는 온도 및/또는 반사광이 최대의 강도를 갖는 온도를 탐지하고 상기 최대 및 최소 온도를 측정하고자 하는 가스의 노점 및/또는 상점으로 나타내는 단계를 포함한다.

바람직하게는, 상기 반사경의 온도는 상기 반사경을 하기 식에 의한 곡선에 따라 단계적으로 또는 연속적으로 변화하는 변화율로 냉각 또는 가열함으로써 점진적으로 하강 또는 상승된다.

$$R(T)=R(T_0)[P'(T)/P'(T_0)]^n$$

상기 식에서

T : 반사경의 온도(K),

T₀ : 상온 내지 액체 질소의 온도의 범위에서 선택 가능한 임의의 특정 온도(K),

R(T) : 반사경의 선택된 온도(K)에서의 냉각률 및/ 또는 가열률(k/min),

P'(T) : 변수로 취해진 온도(T)에 따라 정해지는 얼음의 포화 증기압의 유도 함수,

P'(T₀) : 특정 온도(T₀)에서의 물의 포화 증기압의 계산치,

n : 고정된 온도 간격 ΔT에서의 반사광 및/또는 산란광의 변화량 측정에 있어서 적어도 2의 사실상 일정한 신호 대 잡음비를 제공하도록 선택된 값이다.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 반사경으로부터의 산란광 및/또는 반사광의 강도의 변화를 이용하는 노점계 또는 상점계의 개념을 도시한 개략도이다.

제2도는 반사경의 온도와 산란광의 강도 사이의 관계를 도시한 그래프이다.

제3도는 반사경의 온도와 반사광의 강도 사이의 관계를 도시한 그래프이다.

제4도는 제2도와 관련하여 산란광의 강도, 핵 형성점, 승화점 및 최상층의 응고의 축적점사이의 관계를 도시한 그래프이다.

제5도는 제2도 또는 제4도에 도시된 곡선을 미분함으로써 구성된 직선의 최대점을 결정하는데 (본 발명에서) 사용되는 그래프이다.

제6도는 (공기기술에서) 낮은 노점에서 측정된 승화점과 핵 형성점의 주기를 도시한 그래프이다.

제7도는 (본 발명에서) 낮은 노점에서 측정된 축적점과 승화점의 주기를 도시한 그래프이다.

제8도는 튜브 청소의 양상을 도시한 그래프이다.

제9도는 튜브 청소 속도 측정 시스템을 도시한 개략도이다.

제10도는 튜브 청소 실험의 양상을 도시한 그래프이다.

제11도는 다른 튜브 청소 실험의 양상을 도시한 그래프이다.

제12도는 평형의 측정점 및 표준 가스의 상점 사이의 관계를 도시한 그래프이다.

제13도는 표준 가스의 수분 함량 및 평형의 측정점으로부터 계산된 측정된 수분 함량을 도시한 그래프이다.

제14도는 제11도 및 제12도에서 도시된 관계를 측정하는데 사용되는 표준 습기 발생기를 도시한 개략도이다.

제15도는 본 발명의 한 바람직한 실시예에 의한 장치의 개략도이다.

제16도는 본 발명의 다른 바람직한 실시예에 의한 장치의 개략도이다.

제17도는 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예에 의한 장치의 개략도이다.

제18도는 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예에 의한 장치의 개략도이다.

제19도는 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예에 의한 장치의 개략도이다.

제20도는 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예에 의한 장치의 개략도이다.

제21도는 본 발명을 실시하기에 적합한 한 장치의 개략도이다.

제22도는 본 발명을 실시하기에 적합한 다른 장치의 개략도이다.

제23도는 본 발명을 실시하기에 적합한 또 다른 장치의 개략도이다.

제24도는 본 발명을 실시하기에 적합한 또 다른 장치의 개략도이다.

제25도는 광탐지기의 회로도이다

제26도는 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 장치의 개략도이다.

제27도는 본 발명의 다른 바람직한 실시예에 의한 장치의 개략도이다.

제28도는 표준 가스 유동의 연속 측정에 의하여 얻어진 값을 도시한 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 방법의 작동 원리가 일반적으로 노점계 또는 상점계로 불리우는 장치를 개략적으로 도시한 제1도를 참조하여 이하에 설명된다.

냉동 발생기(1a), 가열기(8a) 및 냉각 헤드(20a)가 도시되어 있다. 격실(A)가 통상적으로 금, 은, 동, 알루미늄, 실리콘, 니켈 또는 크롬과 같은 열의 양도체로 만들어지는 벽(3a)로 둘러싸인다. 측정될 가스의 입구(5a)가 도시되어 있다. 격실(B)이 주로 벽(7a)에 의해, 그리고 부분적으로 벽(3a)에 의해 둘러싸인다. 격실(A,B)사이의 경계에 구멍(9a)이 만들어진다. 튜(11a)이 반사경(10a)과 격실(A,B) 사이의 경계 사이에 존재한다. 격실(B)의 벽(7a)의 적어도 일부분이 스테인레스 강, 동·니켈합금, 유리, 세라믹 또는 플라스틱(예를 들어 불소 수지, 폴리이미드 수지 및 실리콘 수지)와 같은 열전도성이 좋지 않은 물질로 성형된다. 이는 격실(A)이 냉각 헤드(20a)에 의해 냉각되는 것을 방지하기 위한 것이다. 가스출구(6a)가 도시되어 있다. 통상적으로 소정 파장을 방사하는 발광 다이오드이고 집광 렌즈를 갖춘 광원(4a)이 도시되어 있다. 집광 렌즈를 갖춘 광 탐지기(4a')가 도시되어 있고 광원(4a)로부터 방사되고 반사경(10a)에 의해 반사된 빛은 광 탐지기(4a')에 의해 효과적으로 탐지되기 위해 가능한 한 많이 집광된다. 광원(4a)로부터 방사된 빛이 반사경(10a)에 의해 반사될때 반사경(10a)에 의해 산란된 빛을 탐지하기 위한, 집광렌즈를 갖춘 광 탐지기(2a)가 도시되어 있다.

노점계는 일반적으로 세가지 유형으로 분류되는데, 하나는 광원(4a) 및 반사광 탐지기(4a')를 갖는 반사광형이고, 다른 하나는 광원(4a) 및 산란광 탐지기(2a)를 갖는 산란광형이고, 또다른 하나는 반사광 및 산란광을 모두 탐지하는 유형이다. 상기 장치를 사용하여 대상 가스의 노점 또는 상점을 측정하는 것은 다음과 같이 진행된다. 처음에 측정될 가스가 입구(5a)를 통해, 가열기(8a')와 온도계(19a')에 의해 항온으로 조정되는 격실(A)로 도입된다. 도입된 가스는 구멍(9a)을 통해 반사경(10a)과 접촉되어 반사경(10a)에 이슬 또는 서리가 응결된다. 응결되지 않은 가스는 튜(11a)을 통해 유동하여 출구(6a)를 통해 격실(B)로부터 배출된다. 반사경(10a)에 가까이 삽입된 온도 센서(19a)로 측정된 온도에 따라 반사경은 냉동 발생기(1a) 및 가열기(8a)에 의해 소정의 방법으로 냉각 또는 가열된다. 반사경이 냉각됨에

따라 이슬 또는 서리가 그 표면에 응결되고 광원(4a)로부터의 빛은 산란되어 집광 렌즈를 갖춘 광 탐지기(2a)에 수용되는 광의 강도를 증가시킨다. 산란된 광의 강도의 증가의 양상이 제2도에 도시되어 있다. 점(N)은 산란광이 증가하기 시작한다고 가정될 수 있는 점이며 그 점에서의 반사경의 온도는 점(a)에 대응하는 T_n 으로 나타내어진다. 또한 반사경의 표면에 응결된 이슬 또는 서리는 광선(4a)으로부터의 빛을 산란시키면서, 집광렌즈를 갖춘 광 탐지기(4a')에 의해 수용되는 빛의 강도를 감소시킨다. 반사광 강도의 감소 양상이 제3도에 도시되어 있다. 점(N')은 반사광이 감소하기 시작하는 것으로 가정될 수 있는 점이며 그 점에서의 반사경의 온도는 점(a')에 대응하는 T_n' 에 의해 나타내어진다.

상기 현상 배후의 작동 원리가 제2도를 참조하여 이하에 설명된다. 반사경의 온도가 낮아지면, 이슬 또는 서리의 응결이 점(a)에서 일어난다. 그러나 가스가 과냉각되므로 점(a)은 올바른 노점 또는 상점에 대응하지 않는다. 이슬 또는 서리의 응결이 일어난 것을 확실히 하기 위해 반사경의 온도는 점(b)까지 더 낮아진 후 상승된다. 말할 필요도 없이 상기 상태의 가스는 과냉각되었으며 얼음은 계속 성장한다. 산란광의 강도가 최대인 점(c)은 승화점으로 지정될 수 있다. 그 점에서의 반사경의 온도는 T_s 에 대응한다. 실제의 산란광의 강도의 양상은 단순한 포물선으로 나타나지는 않으며 잠음 때문에, 지진파의 기록에서 관찰되는 바와 같이, 많은 기복이 있다. 그러므로 컴퓨터는 산란광의 최대점을 실제의 최대점이 도달된 후 어느 정도 시간이 지난 후에야 인식할 것이다. 바꿔 말하면 반사경은 산란광의 실제의 최대점(c)을 지난 후까지도 가열될 것이다. 컴퓨터가 산란광의 최대점이 도달된 것으로 인식하는 것은 점(d)이며 점(d)로부터 반사경은 다시 냉각되고 산란광의 강도는 점(e)에서 최소값을 취한다. 반사경의 대응 온도는 또한 T_s 이다. 최대 강도의 경우에서와 같이 자연 잠음은 컴퓨터가 산란광의 최소점을 실제의 최소점이 도달된 후 어느정도 시간이 지난후에야 인식하도록 한다. 바꿔 말하면 반사경은 산란광의 실제의 최소점(e)가 지난 후 까지도 냉각될 것이다. 컴퓨터가 산란광의 최소점이 도달된 것으로 인식하는 것은 점(f)에서이며 점(f)로부터 반사경은 다시 가열된다.

그러므로 광선 수용량이 최대값을 갖는 승화점과 다음에 일어나는 축적점이 동일한 수분함량을 갖는 가스에 대하여 서로 일치하는 것이 증명되었다. 그러므로 T_s 가 대상 가스의 올바른 노점 또는 상점에 대응하는 것으로 안전하게 결론지을 수 있다. 반사경의 가열 또는 냉각의 주기가 반복되면 산란광 곡선도 포물선을 그리면서 변화할 것이다. 승화점 및 축적점은 주기적으로 나타날 것이다.

동일한 원리가 제3도를 참조하여 이하에 더 설명된다. 반사경의 온도가 낮아지면 점(a')에서 이슬 또는 서리의 응결이 일어난다. 그러나 가스가 과냉각되므로 점(a')은 올바른 노점 또는 상점에 대응하지 않는다. 이슬 또는 서리의 응결이 일어난 것을 확실히 하기 위해 반사경의 온도는 점(b')까지 더 낮아진 후 상승된다. 말할 필요도 없이 이 상태의 가스는 과냉각되고 얼음은 계속 성장한다. 반사광의 강도가 최소인 점(c')이 승화점으로 지정될 수 있다. 그 점에서의 반사경의 온도는 T_s' 에 대응한다. 그 후 반사경은 승화점으로 간주될 수 있고 얼음이 증발하기 시작하는 점(d')까지 가열되고, 반사경의 온도는 점(d')에서 아래로 감소되기 시작하여 반사광의 강도는 점(e')에서 최대 수준을 얻는다. 그점에서의 반사경의 온도도 또한 T_s' 에 대응한다. 그러므로 수용된 빛의 양이 최소한 승화점과 다음에 일어나는 축적점이 동일한 수분 함량의 가스에 대해 서로 일치하는 것이 증명되었다. 그러므로 T_s' 이 대상 가스의 올바른 노점 또는 상점에 대응하는 것으로 안전하게 결론지을 수 있다. 반사경의 가열 또는 냉각의 주기가 반복되면 반사광 곡선도 포물선을 그리면서 변화할 것이다. 산란광 탐지의 경우와 같이 승화점 및 축적점이 반사광 탐지의 경우에도 주기적으로 나타난다.

이러한 경우의 냉각 및 가열률의 양상이 아래에 주어진다.

[표 1]

냉각률

온도 범위(℃ → ℃)		냉각률 (℃/min)
20	- 70	10.0
- 70	- 90	4.0
- 90	-100	2.0
-100	-105	1.0
-105	-110	0.50
-110	-115	0.25
-115	-120	0.13
-120	-125	0.063
-125	-130	0.031
-130	-135	0.016

[표 2]

가열률

온도 범위(℃ → ℃)		가열률 (℃/min)
-135	-130	0.016
-130	-125	0.031
-125	-120	0.063
-120	-115	0.13
-115	-110	0.25
-110	-105	0.50
-105	-100	1.0
-100	-90	2.0
-90	-70	4.0
-70	30	10.0

식(1)은 곡선의 식이다. 온도가 낮을수록 가열률 및 냉각률도 느리다. 고려중인 경우에 20℃로부터 -70℃로의 냉각율은 10.0℃/min 임에 반하여 -130℃로부터 -135℃로의 냉각율은 0.016℃/min이다. 냉각 또는 가열의 식(1)에 의해 표현되는 곡선 경로를 따라 수행된다고 가정하면, 가열률 또는 냉각률은 온도가 감소함에 따라 반드시 느려져야 하며 이를 위해 완전 컴퓨터 제어를 수행하는 것이 이상적이나 이러한 접근방식은 비경제적이다. 통상적인 방식은 상기 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이 냉각률 또는 가열률을 단계적으로 낮추는 것이다. 예를 들어 -100℃ 이하의 온도에서 냉각률 또는 가열율은 5℃감소할 때마다 변경된다.

식(1)에 의해 표현되는 곡선 경로를 따라 단계적으로 가열률 또는 냉각률을 변화시키는 것은 표1 및 표 2에 의해 예시된 것과 사실상 동일한 것을 의미한다.

제4도는 유사한 측정 방법에 대하여 반사경의 온도와 산란광의 강도 사이의 관계를 도시한 그래프이다. 강도의 변동이 억제되었다는 것을 제외하고는 반사광은 산란광과 동일하므로, 다음의 설명은 산란광만을 취급하며 반사광에 대한 설명은 생략한다.

반사경의 가열 및 냉각 주기가 반복될 때 산란광의 강도는 포물선을 그리면서 변화하여 제4도에 도시된 루프를 형성한다.

제5도는 특정 가스의 수분 함량과 산란광 신호의 변화를 관계로 도시한 그래프이다. 제4도를 다시보면 산란광의 강도는 반사경의 온도가 변화될 때 점(h,i,j)에서 곡선을 그리면서 변화한다. 점(h,i,j)를 연결하는 곡선이 2차 함수이라고 가정하면 그것을 미분하여 그 결과를 제5도에 도시된 바와 같이 직선으로 도시할 수 있다. 제5도에서 (h',i',j')은 제4도의 점(h',i',j')에 각각 대응한다. 수평축상의 도시된 가스의 수분 함량은 열음의 증기압의 식으로부터 결정된 값을 나타낸다.

고려중인 가스가 1.30ppb의 수분 함량을 갖는 것을 안전하게 결론지을 수 있다. 실험 조건은 다음과 같다.

T = -90℃

R(T) = 약 4℃/min

n = 약 0.67

ΔT = 약 0.4℃

표본은 2초마다 한번씩 측정되었다.

본 발명의 다른 특징은 본 발명에 의한 형태의 측정에서 피할 수 없이 일어나는 잡음 때문에 일어나는 오차에 대한 특별한 대비를 한다는 뜻이다. 산란광의 최고 강도를 이슬 또는 서리의 응결점으로 보면, 잡음은 정확한 점을 읽는 것을 매우 어렵게 한다. 그러나 이슬 또는 서리의 응결점이 본 발명에서와 같이 산의 꼭대기 또는 굴의 바닥으로부터 유도되면, 실제의 점을 2차 곡선을 미분함으로써 얻어진 직선상에 나타나고 산의 꼭대기에서의 이슬 또는 서리의 응결점을 최소자승법으로 떨어진 직선상에서 결정할 수 있다. 이는 조작자가 잡음 존재하에서도 매우 정확하고 안정된 값을 얻을 수 있게 한다.

제6도는 노점 또는 상점(N)로부터 산란광이 강도가 최대에 도달하는 점(S)까지의 시간과, 점(S)으로부터 종래 기술에 의한 방법에서 이슬 또는 서리가 사라지는 점까지의 시간을 나타낸다. 명백히 종래의 기술에 의한 방법은 측정 완료에 매우 긴 시간을 소모한다.

제7도는 본 발명에 의한 방법에 의하여 탐지된 2개의 승화점(SS)와 축적점(A) 사이의 관계를 도시한다. 명백히 본 발명에 의한 방법이 도입될 경우 측정시간은 극적으로 단축된다.

저온 광학적 노점계의 응용

저온 광학적 노점계를 이용한 측정의 여러가지 예가 이하에 설명된다.

튜브 청소

6.35mm(1/4 inch)의 직경을 갖고 그 내면은 전기연마된 스테인레스강(SUS316L)으로 만들어진 전기 연마 EP 튜브가 대기중에 방치되고 지르코늄 게터(Zirconium getter) 정화기(SAES Getter, S.p.A)로 정화된 N₂ 가스 가 튜브를 통해 유동되도록, 허용되고 튜브청소형상이 조사되었다. 종래 기술에 의한 방법에 의해 측정된 노점(N)의 시간 양상과, 평형점을 결정하기 위한 3개의 점(S,A,S)에서의 온도가 제8도에 도시되어 있다. 평형점 및 노점의 표시는 열음의 증기압 곡선 식으로부터 계산되었다. 제8도에 의하면, 평형점은 S,A 및 S에 있어서의 차이에 관계없이 거의 직선으로 감소하였다. 이는 튜브 내부 면으로부터의 물의 탈착 현상에 대한 양호한 근사를 제공한다. 반면 노점은 평형정보보다 낮고 덜 안정하였다.

0에 의한 부동태화 처리의 효과

스테인레스강(SUS316L)으로된 상기 전기연마(EP)튜브가 낮은 노점의 산소 가스로 열처리되었다는 점을 제외하고는 EP튜브와 동일한 산소 부동태화 처리 튜브와 비교되었다. 사용된 측정 시스템이 제9도에 도시되어 있다. 정화가스는 액체 질소를 증발시킴으로써 준비된 매우 낮은 노점을 갖는 질소 가스이었다. MFC(mass flow controller, 질량 유동 제어기)의 유동을 제어하에서, N₂는 대상 튜브를 통과하여 유동하도록 허용되었으며 청소 속도가 측정되었다. 2개의 튜브 크기가 선택되었다; 외경 9.525mm(3/8inch) 및 25.4mm(1inch).

외경 9.525mm(3/8inch)를 갖는 튜브에 대해서, 산소에 의한 부동태화 처리의 변화하는 온도에 대하여 측정이 또한 수행되었다. 그 결과가 제10도에 도시되어 있다. 제10도로부터 청소속도가 부동태화되지 않은 EP튜브에서 가장 낮았으며 반면 400℃ 내지 450℃에서 부동태화된 튜브에서 가장 높았음을 알 수 있다. 제10도부터 또한 튜브의 내부면으로부터의 수분 방출 작용이 처리 온도에 따라 변화하였으며, 역으로 최적 처리 온도가 수분 방출 작용으로부터 결정될 수 있는 것을 알 수 있다. 제11도는 낮은 노점의 0로 부동태화처리된 16m길이의 EP튜브와 SUS316L EP 튜브[직경 25.4mm(1inch)]상의 청소 결과를 도시한다.

노점 및 수분함량과의 관계

공지된 바와 같이, 노점은 수분 함량으로 변환될 수 있으며 그 역도 가능하다. 사실, 수분함량은 현재 ℃인 ppm과 같은 단위에 의하여 표현된다. 여러가지 변환 방법이 이하에 설명된다. 수분 함량계는 수분 함량을 측정하여 노점으로 변환하는 작동원리를 갖는다. 반면, 노점계는 노점을 측정하여 수분함량으로 변환시킨다. 하나의 변수를 다른 변수로 변환시키기 위해 물의 포화 증기압이 사용되고 전체 압력에 대한 분압의 비를 이용하여 계산이 수행된다. 포화 증기압은 온도의 함수이므로 소정 온도에서의 전체 압력에 대한 분압의 비는 노점 및 수분 함량 사이의 관계를 결정하는 간단한 수단을 제공한다. 일반적으로 노점은 1기압에서의 상전이점 즉, 노점(또는 상점)으로부터 결정되고, 전체 압력은 1기압으로 가정된다. 그러나 상기 방법은 이하에 설명되는 것과 같은 여러 가지 문제를 갖는다.

(1) 물의 포화 증기압 곡선을 설명하기 위해 많은 실험식이 보고되었으나 서로 조금씩 다르다.

(2) 포화 증기압이 주변수로 사용되므로 변환은 완전한 평형 또는 포화 상태가 측정되는 경우에만 가능하다.

상기 사항을 고려한 후에야 노점으로부터 수분함량으로의 그리고 그 역의 변환을 수행하는 것이 가능하다. JIS K 0512(수소)에는 -100℃까지의 노점 및 수분 함량 사이의 변환표가 기재되어 있으나 -100℃ 이하의 온도에는 소용이 없다. 변환을 위한 유일한 대안은 상기 방식으로 구성된 물의 포화 증기압 곡선으로부터의 외삽법에 의한 선을 사용하는 것이다. 오늘날 가장 신뢰할 만한 것으로 알려진 식은 아래와 같다.

$$\log PH_0 = -245.5646/T + 8.2312 \times \log T - 0.016770067T + 1.20514 \times 10^{-4} T^2 - 6.757169$$

$$C = PH_0/760 \times 10$$

상기식에서, T : 절대 온도(K)의 노점,

PH₀ : 물의 포화 증기압(mmHg),

C : 수분 함량(ppb)이다.

상기 식은 미합중국 국립 연구 회의(National Research Council of USA)(1928) III권, 210면의 수치자료, 물리, 화학 및 기술의 국제 임계표(International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology)에 기재되어 있다.

제12도는 본 발명에 의해 측정된 평형점(℃) 및, 수분함량으로부터 계산된(알려진 수분 함량을 갖는) 표준 가스의 상점 사이의 관계를 도시한다. 제13도는 실제로 측정된 평형점으로부터 계산된 수분함량과 표준가스의 수분함량 사이의 관계를 도시한다. 본 발명에 의한 방법으로 가스의 수분 함량을 매우 정확하게 측정할 수 있다는 것이 제12도 및 제13도로부터 명확하다. 표준 가스 발생 실험에 사용된 장치는 히다찌 도오코 전자 캄파니. 엘티디(Hitachi Tokyo Electronics Co. Ltd)의 제품으로써(제14도 참조), 30ppm의 표준가스가 2개의 단계를 거쳐 희석되어 필요한 표준가스를 발생시킨다.

본 발명은 또한 청구범위 제1항 내지 제8항중 어느 한 항에 의한 방법을 수행하기 위한 장치에 관련된다. 상기 장치는 (i)열의 양도체로 만들어진 격실 A와, (ii)격실 A에 제공되는, 측정될 가스의 입구와, (iii)격실 A의 온도를 조절하기 위한 가열기 및 온도센서와, (iv) 적어도 일부분이 열전도성이 좋지 않은 재료로 만들어지고 격실 A에 인접하여 제공되는 격실 B와, (v)격실 A 및 B사이의 경계에 제공되는 구멍 또는 노즐과, (vi) 온도 센서를 갖고 격실 B에 구멍 또는 노즐을 덮도록 제공되며 상온으로부터 -80℃ 이하의 온도까지 자유로이 변경될 수 있도록 냉동원에 열적으로 연결된 반사경과, (vii) 격실 B에 제공되는 가스출구와, (viii) 상기 구멍 또는 노즐과 상기 반사경 사이에 형성된 작은 틈과, (ix) 집광된 광선 또는 레이저 광선을 반사경의 표면에 방사될 수 있도록 방사되게 하는 장치와, (x)집광된 광선이나 레이저 광선을 반사경의 표면에 형성된 서리에 투사하여 산란광 및/또는 반사광의 강도의 변화를 탐지하는 광

수용 장치와, (xi) 반사경에 이슬 및/또는 서리의 응결이 일어난 온도를 탐지하는 탐지 장치를 포함한다.

본 발명은 또한 청구범위 제1항 내지 제8항중 어느 하나의 항의 방법을 수행하기 위한 장치에 관련된다. 상기 장치는, (i) 그 온도가 상온으로부터 -80°C 이하의 점까지 변동될 수 있는 반사경과, (ii) 표본 가스가 상기 반사경에 접촉되도록 상기 반사경을 포함하는 격실 내로 표본 가스를 공급하는 가스 입구 또는 가스 송풍 노즐과, (iii) 집광된 광선 또는 레이저 광선의 공급원과, (iv) 반사경의 이슬 또는 서리가 형성되는 부분에 집광된 광선을 투사하는 장치와, (v) 반사경에 형성된 이슬 또는 서리로 인한 산란광의 강도의 변화를 탐지하는 기구와, (vi) 산란광의 강도 변화가 탐지된 온도를 탐지하는 기구를 포함한다.

상기 장치의 향상된 점은 상기 산란광이 20이상의 방향으로 제공되는 광 수용장치에 의해 탐지된다는 점이다.

본 발명이 이하에 첨부 도면을 참조하여 기계적인 관점에서 설명된다. 상기 도면에 도시된 노점계는 단지 예시 목적을 위한 것이며 본 발명의 범주를 어떤 형식으로도 제한하는 것은 아니다.

제15도는 본 발명의 하나의 실시예를 도시한다. 냉동 발생기(1), 가열기(2, 2') 및 냉각 헤드(3), 금, 은, 동, 알루미늄, 실리콘, 니켈 또는 크롬과 같은 열의 양도체로 만들어지는 격실 A(4), 유리와 같은 광투과 재질로 만들어진 창(5), 측정될 표본 가스를 공급하는 입구(6), 격실 A(4)와 격실 B(7) 사이의 경계에서 벽(8)에 형성된 구멍(9)을 갖는 격실 B(7), 구멍(9)을 덮도록 열 전도체(20)의 위에 위치한 반사경(10)이 도시되었다. 열전도체(20)는 격실 A(4)가 만들어진 재질 뿐만 아니라 열을 전도하는 재료로 만들어진 것이다. 반사경(10)과 경계벽(8)사이의 틈(11)이 도시되어 있다. 바람직하게는 틈(11)은 가능한 한 작지만 너무 작게 설계되면 가장 근소한 제조 오차도 반사경(10)이 경계벽(8)에 접촉되게 할 가능성이 있다. 상기 가능성을 피하기 위해 틈(11)은 바람직하게는 0.1내지 2.0mm의 크기를 갖는다. 격실 B의 적어도 일부분은 스테인레스 강, Cu-Ni 합금, 유리, 세라믹 또는 플라스틱(예를 들어 불소 수지, 폴리이미드 수지, 실리콘 수지)으로 만들어진다. 이는 격실 A가 냉각 헤드(3)에 의해 냉각되지 않는 것을 확실하게 하기 위함이다. 만일 격실 A가 과도하게 냉각되면, 수분이 격실 A의 내부면에 흡착되어 수분 함량의 전부가 반사경에 응집되지는 않게 되어 낮은 수분 함량이 읽어질 수 도 있게 된다. 격실이 하나만 있으면 셀은 전체가 냉각되어 셀의 재료의 선택에 따라 셀의 그 부분이 반사경면보다 더 냉각되어 결과로서 일어나는 그 부분의 수분 응결이 고도로 재현성 있는 측정 결과의 제공을 때때로 실패하게 한다.

가스 출구(12), 집광렌즈(13), 발광 다이오드일 수 있는 광원(14), 집광렌즈(15), 광탐지기(16), 광섬유(17, 18), 격실 A 및 반사경의 온도를 측정하기 위해 삽입되는 열전쌍 또는 저항 온도계(19, 19')가 도시되어 있다.

제15도에 도시된 장치로 가스의 수분함량을 측정하는 것은 다음과 같이 진행된다. 처음에 측정될 가스에 가열기(2') 및 온도센서(19')에 의해 설정 온도로 제어되는 격실 A(4)로 입구(6)를 통하여 공급된다. 가스는 구멍(9)을 통하여 유동하여 반사경(10)과 접촉함으로써, 그 위에 이슬 또는 서리를 형성한다. 응결되지 않은 가스는 틈(11)을 통과하여 격실 B로부터 출구(12)를 통하여 배출된다. 틈(11)은 구멍(9)을 통해 격실 A로부터 격실 B로 흐르는 가스가 반사경(10)에 접촉하지 못하는 일이 없도록 충분히 작다. 광원(14)로부터의 빛은 집광렌즈(13)에 의해 반사경(10)의 표면에 가능한 한 많이 집중된 비임(beam) 스폿(spot)을 구성하도록 변환된다. 이슬 또는 서리의 응결로 인한 산란광의 강도 변화는 집광 렌즈(15)와 탐지기(16)의 조합에 의하여 측정됨으로써 표본 가스의 노점 또는 상점을 결정한다. 그 경우의 온도가 온도 센서(19)에 의해 측정된다. 반사경(10)의 냉각률 또는 가열률은 가열기(2) 및 온도센서(19)의 조합에 의해 임의의 필요한 방식으로 제어될 수 있다.

(도시되지 않은) 헬륨 냉동기가 냉동 발생기에 통상적으로 사용될 수 있으나 액화 질소같은 다른 냉동매체도 또한 사용될 수 있다.

제15도는 산란광의 강도 변화가 집광 렌즈(15) 및 탐지기(16)에 의해 측정되는 실시예를 도시한다. 제16도는 렌즈(13)가 조명광이 반사경(10)위의 어떤 각도로 투사되도록 위치되고 집광 렌즈(15)는 반사광의 광학적 축에 위치한 실시예를 도시한다. 그러므로 본 발명은 산란광 및 반사광 양 형태 모두의 강도 변화측정에 응용 가능하다.

제17도는 본 발명의 다른 실시예를 도시한다. 냉동 발생기(101), 가열기(102, 102'), 냉각 헤드(103), 제15도에 도시된 실시예에서와 같이 열의 양도체로 만들어진 격실 A(104)이 도시되었다. 측정될 가스를 공급하는 입구(106), 격실 A(104)와 격실 B(107) 사이의 경계에서 벽(108)에 형성된 구멍(109)을 갖는 격실 B(107), 구멍(109)을 덮도록 열 전도체(120) 위에 위치한 반사경(110)이 도시되었다. 반사경(110)과 경계벽(108) 사이의 틈(111)이 도시되었다. 틈(111)의 크기 및 격실 B의 구성재질에 대해서는 제15도에 도시된 실시예와 관련되어 주어진 설명을 참조하라. 가스 출구(112), 반사경 및 격실 A의 온도를 서로 독립적으로 측정하도록 되어 있는 열전쌍 또는 저항 온도계(119, 119')가 도시되어 있다. 그러므로 제15도에 도시된 실시예에서와 같이, 온도 센서(119)의 주목적은 상점의 측정이나, 반사경(10)의 표면의 온도를 자유로이 변경시킬 수 있도록 헬륨 냉동기와 가열기(102)의 작동을 제어하는 목적으로도 사용될 수 있다. 온도센서(119')의 목적은 가열기(102')가 작동함에 따라 격실 A의 온도를 원하는 대로 제어하는 것이다. 제15도에 도시된 실시예와의 유일한 차이는 다음과 같다. 격실 A가 광투과창을 갖지 않는다. 격실 A에 제공되는 집광렌즈를 갖는 발광 다이오드와 같은 광원(114)과 산란광을 수용하고 집광렌즈를 갖는 탐지기(116)가 반사경상에 형성된 이슬 또는 서리에 빛을 투사하고 결과적인 산란광을 수용한다. 그리고 신호 전송 및 수용을 위한 전기 와이어(118, 117)와 기준 회로(119)가 노점계의 셀 바깥에 위치한다. 제18도는 반사경(110)에 의해 반사된 광원(114)로부터의 빛의 강도의 변화가 집광 렌즈를 갖춘 탐지기로 탐지되는 경우를 도시한다.

제19도는 본 발명의 또다른 실시예를 도시한다. 냉동 발생기(201), 헬륨 냉동기(200), 가열기(202, 202'), 냉각 헤드(203), 격실 A(204), 측정될 가스를 공급하는 입구(206), 격실 B(207)가 도시되어 있다. 구멍 대신에, 완전한 경사의 노즐이 격실 A(201)와 격실 B(207)사이의 경계에 제공된다.

반사경(210)이 열전도체(220)위에 노즐(209)을 덮도록 위치된다. 노즐(209) 및 반사경(210) 사이의 틈(211)이 도시되어 있다. 제15도에 도시된 경우에서와 같이, 격실A의 벽(208)은 열의 양도체로 만들어지고 부분(221)의 격실 B의 벽은 열전도가 좋지 않은 재질로 만들어진다. 가스 출구(212), 열전쌍 또는 저항온도계(219,219'), 가열기(202,202'), 케이싱(230)이 도시되어 있다. 케이싱(230) 내의 공기는 진공과 단열 조건을 만들기 위해 (도시되지 않은) 진공 펌프에 의해 파이프(231)를 통하여 배출된다. 고효율로 광을 통과시킬 수 있는 유리창(205,205')이 도시되어 있다. 발광 다이오드 같은 광원으로부터 발생된 빛이 광섬유(217)를 통하여 안내되어 집광렌즈(213)에 의하여 집광된후 반사경(211)으로 투사되고 그 표면에 의해 산란된다. 산란광은 집광 렌즈(213)를 통과하여 (도시되지 않은)광 탐지기로 전달되기 위해 광섬유(218)를 통해 안내된다.

제15도와 제16도에 도시한 제1실시예와의 유일한 차이는 격실 A 및 B사이에 노즐이 제공된다는 것이다. 다른 기능 및 그들의 작동은 완전히 동일하며 상세히 설명되지 않는다. 제20도는 집광 렌즈(213)에 의해 집광되고 반사경(211)으로 투사되고 그 표면에서 반사된 빛이 반사광의 광학적 축상에 제공된 집광렌즈(215)를 통과한 후, 광섬유(218)를 통하여 안내되어 수용된 빛의 강도의 변화가 탐지되는 실시예를 도시한다.

전술한 장치에서 격실 A는 바람직하게는 0.5 내지 5ml의 내부 용량을 갖는다. 격실 A는 평면도에서 보이는 임의의 형상을 가질 수 있다.

상기 도면들에서 격실 A는 격실 B의 위에 위치한 것으로 도시되었다. 역으로 격실 B가 격실 A위에 위치할 수도 있다. 필요하다면 격실 A 및 격실 B 모두가 수평면에서 병렬될 수 있다.

제21도는 본 발명의 제1실시예를 도시한다.

헬륨 냉동기가 냉각 시스템에 사용되고 순환 헬륨 압축기(311)로 압축된 헬륨 가스가 라인(330), 구동 메카니즘(311'), 냉동 발생기(305), 구동 메카니즘(311') 및 라인(329)로 구성되는 루프를 통하여 순환된다. 냉동발생기(305)는 스테인레스강 실린더로 삽입된 피스톤 또는 디스플레이서(displacer)를 포함하고 구동 메카니즘(311')에 의해 피스톤 또는 디스플레이서를 수직으로 구동함으로써 실린더(305)의 상부 단부의 냉각 헤드(305')상에 냉동이 발생된다. (이하에서 간단히 셀로 언급되는) 금속제 셀(322)이 냉각 헤드(305)와 적절히 열적으로 접촉하게 하기 위해 배치된다. 셀(322)은 부분적으로 유리나 같은 광투과성 재질(323)으로 구성된다. 매끈한 표면의 실리콘 웨이퍼의 형태인 반사경(304)이 적절한 열적 접촉을 위해 셀(322)의 바닥에 위치된다. 열전쌍 또는 저항 온도계와 같은 온도 센서(309)가 셀(322)의 바닥 벽으로 삽입된다.

노점을 측정할 표본 가스가 가스 입구(313)를 통하여 장치로 공급되어 필터(320)를 통과하고, 그 유동 속도는 질량 유동 제어기와 같은 자동 유동 조절 장치(318)에 의해 조절되고, 3방향 밸브(319)에 의해 유동 방향이 제어되어 가스 출구(312)를 통해 시스템으로부터 배출된다. 표준 가스 라인은 가스 배제 체적이 낮을 때보다 높을 때 더 빨리 평형에 도달한다. 그후 표준 가스는 라인(316)을 통해 셀(322)로 유동한다. 셀 벽을 관통하는 라인의 부분 및 계속되는 부분은 얇은 벽으로 된 스테인레스강 튜브로 만들어지며, 셀(322)에서 셀 바닥의 반사경(304)에 대해 송풍되고, 가스는 가스 출구(315)를 통하여 셀로부터 배출된다. 응답 속도를 증가시키기 위해 입구(313)로부터 시작하여 부분(310)까지 연장되는 가스 라인은 바람직하게는 매끈한 내부면을 제공하기 위해 전기 연마되거나 다른 방식으로 처리되고 내부로부터의 물의 흡착, 탈착 및 물의 방출이 적은, 6.35mm(1/4inch), 3.175mm(1/8inch), 1.5875mm(1/16inch)등의 직경을 갖는 스테인레스강과 같은 적절한 재료의 튜브로 구성된다.

발광 다이오드(LED)(301)로부터의 광섬유(302)를 통하여 안내되어 부분적으로 집광되고, 반사경(304)의 표면에 수직으로 입사하기 위해 광투과 재질로 만들어진 창(324,323)을 통과하는 비임 스폿을 형성하기 위해 더 집광된다. 반사경의 표면상의 서리 응결점을 결정하기 위해, 반사경으로부터 산란된 빛이, 렌즈(303)으로부터 투사된 빛의 반사각의 바깥쪽으로부터의 방향으로 위치한 집광렌즈(8)에 의해 수집되고, 수집된 빛은 광섬유(302')를 통해 안내되어 PN광 다이오드(307)에 의해 탐지된다. 상점이 최종적으로 산란광의 강도와 반사경의 온도 사이의 관계에 기초하여 산출된다.

셀(322), 냉동 발생기(305) 및 헬륨 냉동기의 냉각 헤드(305')와 같은 저온부는 대기로부터 열적으로 분리되어야 한다. 그러므로 그들은(유리나 같은 광투과성 재료로 만들어진)창(324)과 전기 배선 커넥터(307)를 포함하는 기밀 챔버(312)내에 격납됨으로써 대기로부터 격리된다. 챔버(312)는 진공 밸브(325,326) 및 진공 펌프(328)를 포함하는 진공 시스템에 의해 진공으로 비움으로써 열적으로 절연된다. 상기 장치가 평형점 측 승화점 및 최상층의 응고점의 연속적 측정 수행에 사용되면, 반사경면의 오염 때문에 감도 강하가 일어난다. 상기 현상은 제5도에 도시된 직선의 경사의 변화로서 탐지가능하다. 그러한 경우에, 반사경면의 오염은 단순히 챔버를 반사경면의 온도보다 적어도 40 내지 50°C 높게 가열함으로써 감소될 수 있다. 제4도에 도시된 시스템은 더 유리한 접근법, 즉 CO에 의한 셀의 자동 청소가 가능하도록 되어 있다. 적어도 99.999%까지 특별히 정화된 액화 CO로 채워진 실린더(351), 압력 조절 밸브(352), 파이프(353) 및 밸브(354)가 도시되어 있다. CO₂ 공급 메카니즘은 측정될 표본 가스의 공급라인에 연결되거나, 반사경에 대해 CO₂를 송풍할 수 있는 별도의 메카니즘일 수 있다.

본 발명의 다른 실시예가 제22도에 도시되어 있다. 냉동 발생기(401), 가열기(402), 냉각 헤드(403), 금, 은, 동, 알루미늄, 실리콘, 니켈 또는 크롬과 같은 열의 양도체로 만들어지는 격실 A(404), 유리나 같은 광투과성 재질로 만들어진 창(405), 측정될 표본 가스의 공급을 위한 입구(406), 격실 A(404)와 격실 B(407)사이의 경계벽(408)에 형성된 구멍(409)을 갖는 격실 B(407), 구멍(409)을 덮도록 위치한 반사경(410), 반사경(410)과 경계벽(408) 사이의 틈(411)이 도시되어 있다. 틈(411)은 바람직하게는 가능한 한 작지만 너무 작게 설계되면 가장 근소한 제조 오차도 반사경(410)이 경계벽(408)과 접촉되게 할 가능성이 있다. 상기 가능성을 피하기 위해 틈(411)은 바람직하게는 0.1내지 2.0mm의 크기를 갖는다. 격실 B의 적어도 일부분은 스테인레스 강, Cu-Ni합금, 유리, 세라믹 또는 플라스틱(예를 들어 불소 수지, 폴리이미드 수지 및 실리콘 수지)으로 만들어진다. 이는 냉각 헤드(413)에 의해 격실 A가 냉각되지 않게 하기 위한 것이다. 제22도에 가스 출구(414), 광원(412), 집광렌즈(413)가 도시되어 있다. 광원 (414)은