

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-509219

(P2016-509219A)

(43) 公表日 平成28年3月24日(2016.3.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 27/12 (2006.01)	GO 1 N 27/12 A	2 GO 4 1
GO 1 N 27/64 (2006.01)	GO 1 N 27/64 B	2 GO 4 6
GO 1 N 33/26 (2006.01)	GO 1 N 33/26	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2015-555638 (P2015-555638)
 (86) (22) 出願日 平成26年1月20日 (2014.1.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年9月28日 (2015.9.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/051041
 (87) 国際公開番号 W02014/118028
 (87) 国際公開日 平成26年8月7日 (2014.8.7)
 (31) 優先権主張番号 102013100950.6
 (32) 優先日 平成25年1月30日 (2013.1.30)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 502216886
 ベコー テヒノロギース ゲーエムベーハー
 ドイツ ニュース 41468 イム タ
 ウベントル 7
 (74) 代理人 100109634
 弁理士 舩谷 威志
 (74) 代理人 100129263
 弁理士 中尾 洋之
 (74) 代理人 100160369
 弁理士 黒田 仁志
 (74) 代理人 100163991
 弁理士 加藤 慎司
 (74) 代理人 100146374
 弁理士 有馬 百子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 残油の測定装置

(57) 【要約】

本発明は、ガス中の炭化水素含有量を検出する測定装置に関するものであり、本装置は、第1の測定ガス流(38)内の炭化水素含有量を検出し対応する第1の測定結果を生成する第1のセンサ(22)と、第2の測定ガス流(39)内の炭化水素含有量を検出し、対応する第2の測定結果を生成する第2のセンサ(24)と、これら2つのセンサ(22、24)の測定結果を評価する評価部とを備え、第1のセンサ(22)は、金属酸化膜半導体ガスセンサであって測定を連続的に行い、第2のセンサ(24)は、光イオン化センサであって測定を間欠的に行う(図1)。本発明は、ガス流中の炭化水素含有量の記録方法にも関する。

【選択図】 図1

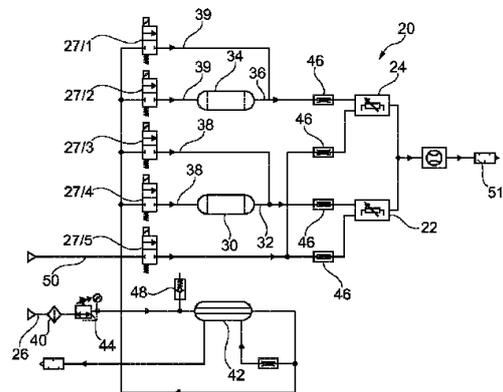


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

測定ガス流（38）内の炭化水素含有量を検出し、対応する第1の測定結果を生成する第1のセンサ（22）と、

第2の測定ガス流（39）内の炭化水素含有量を検出し、対応する第2の測定結果を生成する第2のセンサ（24）と、

該2つのセンサ（22、24）の測定結果を評価する評価部と、

触媒ガス流（36）を生成する触媒ユニット（34）とを含み、ガス中の炭化水素含有量を検出する測定装置（20）において、

前記第1のセンサ（22）は、金属酸化膜半導体ガスセンサとして構成され、測定を連続的に行い、

前記第2のセンサ（24）は、光イオン化センサとして構成され、測定を非連続的に行い、

前記触媒ガス流（36）は前記第2のセンサ（22）に給送可能であることを特徴とするガス中の炭化水素含有量を検出する測定装置（20）。

【請求項 2】

前記第1のセンサ（22）に給送可能な第2の触媒ガス流（32）を生成する第2の触媒ユニット（39）が設けられていることを特徴とする請求項1に記載の測定装置（20）。

【請求項 3】

前記触媒ガスユニット（31、34）が酸化触媒によって形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の測定装置（20）。

【請求項 4】

炭化水素濃度が前記2つのセンサ（22、24）の上側測定領域内にある基準ガス流（50）を該2つのセンサ（22、24）に給送可能であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の測定装置（20）。

【請求項 5】

前記測定ガス流（26）を濾過するフィルタ部材（40）が前記センサ（22、24）の流れ方向における前方に設けられていることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の測定装置（20）。

【請求項 6】

前記測定ガス流（38、39）を乾燥させる乾燥エレメント（42）が前記センサ（22、24）の流れ方向における前方に設けられていることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の測定装置（20）。

【請求項 7】

前記乾燥エレメント（42）が膜乾燥器として構成されていることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の測定装置（20）。

【請求項 8】

ガス流内の炭化水素含有量の検出方法において、該方法は、

金属酸化膜半導体ガスセンサとして構成された第1のセンサ（22）に第1の測定ガス流（38）を連続的に給送するステップと、

前記第1の測定ガス流（38）内の炭化水素含有量を検出し、前記第1のセンサ（22）を用いて第1の測定結果を生成するステップと、

光イオン化センサとして構成された第2のセンサ（24）に第2の測定ガス流（39）を非連続的に給送するステップと、

前記第2の測定ガス流（39）内の炭化水素含有量を検出し、前記第2のセンサ（24）を用いて第2の測定結果を生成するステップと、

前記2つのセンサ（22、24）の測定結果を評価するステップと、

触媒ガス流（36）を生成するステップとを含み、前記第2のセンサ（24）がオフされ、または使用されない場合は、前記触媒ガス流（36）を前記第2のセンサ（24）に

10

20

30

40

50

給送することを特徴とするガス流内の炭化水素含有量の検出方法。

【請求項 9】

前記第 2 のセンサ (2 4) を使用直前のみ作動させ、
十分な安定化時間の後に自動ゼロ調整を行い、

該ゼロ調整後に前記測定ガス流 (3 9) を給送することを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 0】

前記 2 つのセンサ (2 2 、 2 4) の並列測定に続いて、該 2 つのセンサ (2 2 、 2 4) の測定結果を比較し、必要な場合に前記第 1 のセンサ (2 2) を校正することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の方法。

10

【請求項 1 1】

前記測定ガス流 (3 8 、 3 9) は、前記 2 つのセンサ (2 2 、 2 4) に給送される前にフィルタ部材 (4 0) を用いて濾過されることを特徴とする請求項 8 ないし 1 0 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 2】

前記測定ガス流 (3 8 、 3 9) は、前記 2 つのセンサ (2 2 、 2 4) に給送される前に乾燥エレメント (4 2) を用いて乾燥されることを特徴とする請求項 8 ないし 1 1 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 3】

前記 2 つのセンサ (2 2 、 2 4) は、炭化水素濃度が前記 2 つのセンサ (2 2 、 2 4) の上側測定領域内にある基準ガス流 (5 0) を用いて校正することを特徴とする請求項 8 ないし 1 2 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 1 4】

前記第 2 のセンサ (2 4) の測定値がクラス 1 (I S O 8 5 7 3) より劣る場合、前記第 1 のセンサ (2 2) の交差感度の補償は、

- a . 前記第 1 のセンサ (2 2) の以前に検出した校正値の統計的確率計算に対する基準量として前記第 2 のセンサ (2 4) の現在の測定結果を使用し、
- b . 前記以前の校正値の集合から最も可能性の低い校正値を除外し、
- c . 該最も可能性の低い校正値を除外した後、前記以前の校正値の集合から得られ平均値から測定曲線の勾配を判定し、
- d . フィルタを用いて系の勾配を調整することにより行うことを特徴とする請求項 8 ないし 1 3 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 1 5】

前記第 2 のセンサ (2 4) の測定値がクラス 1 (I S O 8 5 7 3) より優れている場合、前記第 1 のセンサ (2 2) のオフセット値の補正は、

- a . 前記第 1 のセンサ (2 2) の測定結果から測定曲線上の動作点を検出し、
- b . 該第 1 のセンサ (2 2) のオフセット値を補正する値を計算し、
- c . 該オフセット値を決定する際に前記第 1 のセンサ (2 2) の指数関数曲線を考慮することにより行うことを特徴とする請求項 8 ないし 1 4 のいずれかに記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【詳細な説明】

【0 0 0 1】

本発明は、ガス中の炭化水素含有量を検出する測定装置および方法に関する。

【0 0 0 2】

このような測定装置は、様々なセンサ技術において知られ、例えば、空気または圧縮空気中の油分、炭化水素および被酸化性ガスを検出するものである。

【0 0 0 3】

例えば、半導体酸化物材料を有する電氣的に加熱可能な金属酸化膜半導体ガスセンサを使用する場合が多く、加熱状態では、空気中に含まれる炭化水素の量に応じて、その電気

50

抵抗が変化する。金属酸化膜半導体ガスセンサの最も重要な利点は、かなり高い感度を有し、したがって最も少ない炭化水素含有量では p p t 領域まで測定可能なことである。また、動作寿命が非常に長く、さらに非常に優れた長期安定性を有し、取得価額もかなり安い。

【 0 0 0 4 】

しかし、金属酸化膜半導体ガスセンサは、特性曲線が指数関数である点で不利であり、これが、そのオフセット点の検出が困難な理由である。測定結果は、再現が比較的困難であり、センサは、水蒸気および無機ガスに対する交差感度が高い。最終値に到る応答時間が長く、ゼロ空気校正する場合、ゼロ線に到達するまでの回復時間が比較的長い。

【 0 0 0 5 】

他の方法として、光イオン化による炭化水素濃度の検出が挙げられる。本方法では、炭化水素に紫外線を照射する。この場合、光のエネルギー量は、炭化水素分子から電子を押し出すほど多くなければならない。光イオン化センサは、長期安定性が優れ、水蒸気および無機ガスに対する交差感度が比較的低い。最終値に到る応答時間は短く、ゼロ空気の校正の場合、ゼロ線に到達するまでの回復時間も同様であるため、レベルの高い再現性が得られる。

【 0 0 0 6 】

しかし、この種のセンサの不利な点は、その感度レベルが低く、これは、低濃度領域において特に重要である。また、経年変化の状態を試験ガスなしで判定するのは信頼性が得られないが、いずれにしても約 1 年の動作寿命はかなり短い。測定精度は摩耗により低減するが、これは維持費が高い原因である。さらに、光イオン化センサの取得価額は比較的

10

20

【 0 0 0 7 】

光イオン化センサの出力する測定値は、測定した物質に関して間接的な結果を出せるにすぎない。その理由は、測定値は化合物の分子構造にも依存し、分子式が同じでも、かなりの程度まで変動するからである。しかし、測定する化合物が一定で既知であり、場合によっては均一ならば、炭化水素含有量の濃度が比較的信頼性をもって測定可能となる。しかし、炭化水素の濃度が低下すると、測定精度が低減する。本プロセスでは特に、空気の含水量の影響が大きい。炭化水素含有量が減少するにつれて、空気中湿度の影響がますます大きくなり、 mg / m^3 のような低い領域、特に $\mu\text{g} / \text{m}^3$ での炭化水素含有量の測定は、十分な精度で実施することができない。

30

【 0 0 0 8 】

適用する圧縮空気が異なれば、油分に対する閾値も異なる必要がある。油分は、零状の油エアゾールと油蒸気とから成る。油エアゾールおよび油蒸気は、様々な方法によって圧縮空気流から一部または大部分が除去可能となる。

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、最低濃度が連続しても信頼性をもって測定するガス中の油分、炭化水素および被酸化性ガスの検出測定装置を提供することである。測定誤差があっても、誤差を検出および補正し易いものと考えられる。本発明の他の目的は、先行技術よりも改良された、ガス中の油分、炭化水素含有量および被酸化性ガスの検出方法を提供することである。

40

【 0 0 1 0 】

本目的は、次のようなガス中の炭化水素含有量を検出する測定装置によって達成される。すなわち、本装置は、

測定ガス流内の炭化水素含有量を検出し、対応する第 1 の測定結果を生成する第 1 のセンサと、

測定ガス流内の炭化水素含有量を検出し、対応する第 2 の測定結果を生成する第 2 のセンサと、

これら 2 つのセンサの測定結果を評価する評価部と、

触媒ガス流 (3 6) を生成する触媒ユニット (3 4) とを含み、

50

第1のセンサは、金属酸化膜半導体ガスセンサとして構成され、測定を連続的に行い、
第2のセンサは、光イオン化センサとして構成され、測定を非連続的に行い、
触媒ガス流(36)は第2のセンサ(22)に給送可能である。

【0011】

さらに、本目的は、ガス流における炭化水素含有量を検出する次のような方法によって達成される。すなわち、本方法は、

金属酸化膜半導体ガスセンサとして構成された第1のセンサに測定ガス流を連続的に給送するステップと、

測定ガス流内の炭化水素含有量を検出し、第1のセンサを用いて第1の測定結果を生成するステップと、

光イオン化センサとして構成された第2のセンサ(24)に測定ガス流を非連続的に給送するステップと、

測定ガス流内の炭化水素含有量を検出し、第2のセンサを用いて第2の測定結果を生成するステップと、

これら2つのセンサの測定結果を評価するステップと、

触媒ガス流(36)を生成するステップとを含み、第2のセンサ(24)がオフされ、または使用されない場合は、触媒ガス流(36)を第2のセンサ(24)に給送することを特徴とする。

【0012】

本発明の測定装置は、通常は同じ測定装置内にはない2つの異なるセンサを初めて組み合わせたものである。これまでは、1つの測定装置において両方のセンサを使用することは不必要であると考えられていた。

【0013】

光イオン化センサ、すなわちPIDセンサに優る利点として、金属酸化膜半導体ガスセンサ、すなわちMOXセンサは、取得価額が安いだけでなく、メンテナンスしなくても長寿命が期待できる。理論的には、油蒸気測定装置に対して、メンテナンスや再校正することなく数年間使用することが実現可能である。

【0014】

交差感度、再現性および長期安定性に関して、PIDセンサは、より精密なセンサであり、より正確な測定が可能で、より低い交差感度を有する。

【0015】

本発明の非常に重要な局面は、2つのセンサを別々に使用することである。MOXセンサは、連続動作し、継続的に測定を行う。対照的に、PIDセンサは、MOXセンサに加えて、またそれに並行して、例えば毎日1回、周期的間隔で測定するにすぎない。PIDセンサの検出された測定値は、後に、例えば勾配またはMOXセンサのオフセットを補正するためのものである。この場合、PIDセンサの測定は、事前に、好ましくは自動的に行ったゼロ空気校正の直後に行われる。

【0016】

このようにしなければ寿命の短かったセンサの動作寿命をかなり長くすることは、PIDセンサを非連続的に付加駆動させることによって達成される。

【0017】

両センサとも、水に対して比較的高い交差感度を有する。MOXセンサの場合、この交差感度によってその指数関数特性曲線上の動作点がシフトし、したがってオフセットおよび利得誤差、またはそのいずれかが生ずる。

【0018】

これに対して、PIDセンサの場合、2つの効果が知られている。1つは、いわゆる水焼き入れ効果であり、これは勾配誤差をもたらす。また、電極スタックへの堆積または汚染によって漏洩電流が発生することがあり、水分に依存したオフセット誤差が生ずる。そこで本発明によれば、水分をかなり低減させる乾燥エレメント、例えば膜を測定装置のガス入口に設けることが可能である。この目的には公知の膜乾燥器を使用することが可能で

10

20

30

40

50

あり、これは、空気自体を乾燥させ、乾燥プロセスに膨張洗浄空気を使用するものである。吸着乾燥器の使用も可能である。

【0019】

原ガス流（測定ガス流）における乾燥エレメント、例えば膜乾燥器の使用は、PIDセンサとMOXセンサの使用の両方に対して利点があり、これはさらに、通常はこれら2つのセンサ形式を組み合わせたことのない技術よりも有益である。

【0020】

原則として、吸着乾燥機の使用も可能である。必須であることは、乾燥エレメントが高い乾燥能力を有することであり、これは吸着乾燥器には十分に備わっていないことが多い。

10

【0021】

さらに、本発明によれば触媒ユニットが設けられ、これによってPIDセンサは、ゼロ空気を用いてオフセットを安定化できる。本発明によれば、PIDセンサは、使用せずオフにすると、触媒ガス流（触媒反応させた測定ガス）が流れ込む。このように、PIDセンサは常に清浄に保たれ、安定性および使用可能寿命が長くなる。PIDセンサをMOXセンサと並列に動作させる直前にだけ、PIDセンサに電圧を加え、そのランプを点灯させる。十分な安定化時間後、自動ゼロ調整が行われる。この調整後、原ガス流は、第1および第2の測定ガス流に分割され、第2の測定ガス流はPIDセンサに給送される。そこで、PIDセンサはMOXセンサと並行してこの第2の測定ガス流を測定し、MOXセンサは第1の測定ガス流を測定する。

20

【0022】

PIDセンサの測定結果を使えば、MOXセンサのオフセット、もしくはMOXセンサの利得誤差を補償し、またはMOXセンサを校正することが可能である。

【0023】

触媒ユニットの使用は、PIDセンサの単なるオフセット安定化だけでなく、本発明によれば、MOXセンサの交差感度の補償およびその特性曲線上のMOXセンサのオフセット点の検出もすることができる。

【0024】

PIDセンサによるMOXセンサの交差感度の補償は、両センサの異なる動作方法に基づくものである。MOXセンサは指数関数特性曲線を有し、これは、センサの製造過程で校正され、デバイス内に記憶される。これに対して、PIDは、ほぼ線形に動作し、ゼロ空気校正される。PIDセンサは、このように、クラス1（ISO 8573：ガス1 m³あたり0.01 mg未満の油蒸気含有量）程度の測定プロセスにおけるゼロ値を非常に正確に測定することが可能である。

30

【0025】

MOXの交差感度の補償は、測定値がクラス1より劣る場合、MOXセンサの指数関数曲線上に表わされるPIDセンサの測定値の校正点（以前の測定点も）によって行われる。現在の測定値は、前に検出した全ての校正点の統計的確率計算に対する基準量として本プロセスで使用され、その場合、可能性の低い校正点は測定値の集合から除外する。他の全ての、すなわち可能性が高い校正点を使用して、新たな勾配を判定し、系の勾配をフィルタを介してゆっくりと調整する。

40

【0026】

対照的に、クラス1より優れた測定値に対しては、オフセット値を補正し、そのオフセット値に対するMOXセンサの指数関数特性曲線上で動作点を検出する。数学的アルゴリズムにより、実際はクラス1における測定の交差感度が高すぎるMOXセンサの場合でも、クラス1まで、より良く測定することが可能である。

【0027】

本測定装置は、測定結果を評価する評価部を有する。第1の実施形態では、2つのセンサが1つの評価部に接続可能であるが、各々のセンサをそれ用の評価部に割り当てることも考えられる。評価部は、必要な計算を行うプロセッサを有している。個々のガス流また

50

は全ガス流の合計は、1つ以上のセンサによって測定可能であるか、または評価部によって評価可能である。

【0028】

さらに、センサの測定結果、もしくは評価部で算出した値、および/または他の情報を表示する表示装置が設けられている。有利には、表示装置は、タッチスクリーン形式の入力装置として構成することも可能である。

【0029】

2つのセンサを使用することにより、たとえ2つのセンサのうちの1つが故障しても、測定装置が緊急モードで動作し続けるのが可能となる。評価部は、2つのセンサまたはガス流路のうちの故障した方を自律的にオフにすることも可能であり、それによって測定装置は動作可能状態を維持する。有利には、評価部は、表示装置を介して当該情報を出力し、2つ目のガス流路またはセンサが故障して全体が故障しないうちに、測定装置を修理することが可能である。他の不可欠の利点は、いずれやって来るその後の動作中断に際して適切な修理を必要に応じて実施可能であることから得られる。

10

【0030】

最終的に、本測定装置は、適切な誤差分析プログラムを用いてガス流路における全てのコンポーネントを自律的にチェックすることが可能である。基準ガスのセンサへの流し込みもまた、通常のサイクルで、または偏った、または疑わしい測定結果が出たら、測定装置により自律的に初期化することができる。

【0031】

さらに、本発明による測定装置は、例えば、収容ボトルからの基準ガス流を2つのセンサの各々に給送できるように構成することも可能である。そこで、変化のない測定ガスおよび触媒反応させた測定ガスに加えて、定期的に基準ガス流も、例えばセンサから来る信号強度の再検出に使用する。校正ガス(例えば、イソブテン)は、一定の炭化水素含有量を有するが、湿気がないか、または非常に低い湿気を有するにすぎない。そこで、本発明によれば、測定装置の経年変化および汚染に起因する信号強度および測定感度の変動を信頼性をもって補償することが可能になる。校正測定は、定期的な間隔で自動的に実行できる。しかし、ユーザによっていつでもトリガ可能である。特に、誤差分析の状況に応じて誤差分析プログラムによって使用可能である。校正測定の状況で検出したデータは記憶され、評価部によっていつでも読み出し、使用できる。

20

30

【0032】

本発明によれば、基準ガスは、PIDセンサおよびMOXセンサに同時に給送可能である。この機能は、デバイスの周期的自動校正のみならず、保守の場合の再校正にも使用することが可能である。基準ガスは、一般に、上側測定領域内の濃度、例えば500ppbを有する。2つのセンサへの基準ガスの給送を開始した後、適当な安定化時間が経過すると、両センサの利得値が校正される。

【0033】

両センサへ基準ガスを並列に給送する場合、利得校正中に炭化水素含有量の測定を行うことは出来ない。しかし、本発明によれば、両センサに対して別個の弁を設けることが可能であり、こうすれば、2つのセンサのうちの1つのみへ給送することができる。それによって、利得校正を別々に実行可能であり、それぞれ他方のセンサを使用し続けて連続測定を行うことが可能となる。

40

【0034】

本測定装置は、構成要素を組立てブロック形式で互いに組み合わせれば、特に安価に製造可能となる。これは、例えば、弁、スロットル、触媒およびセンサに関するものでよい。該当するエレメントおよびコンポーネントは、例えば、金属から作られている。

【0035】

PIDセンサは、サンプリングプローブを有するセンサユニットを含み、好ましくは、両センサは共に1つのサンプリングプローブを使用する。この場合、センサユニットは、信号ケーブルまたは無線で評価部に接続される。好ましくは、サンプリングプローブは、

50

ライザの中心に上方から装着することが可能であり、モニタすべきガス流の中心からガスを引き出すことができる。センサユニットは一定の流量抵抗器を有し、これは、個々の測定ガスを定圧および定体積流とするものであり、例えば、一定の口径を有するスロットルによって、または焼結金属で形成されている。これらは、特に、低保守性であり、掃除し易い。さらに、アラーム機能が設けられ、ガス流の圧力が低すぎるか、または高すぎる場合、可視的にまたは可聴的にユーザに知らせる。

【0036】

個々のガス流の流量は、対応するスロットル、弁または減流器によって調整できる。これらは、好ましくは置き替え可能であり、特に、有利な実施形態では、一方ではセンサへの流量を調整し、他方では被混合ガス流の所望の混合比を信頼性をもって確保できるように制御可能である。

10

【0037】

ガス流路内の弁が個別に開閉可能であることから、基準空気および測定空気を同時にセンサに開閉し、また測定ガスを希釈することも可能である。したがって、測定空気が極端に汚染されている場合、測定領域を上方に拡張可能となる。

【0038】

一般的な酸化触媒を触媒ガスユニットとして使用可能であるが、所望の特性をガスに与える他の装置または方法も考えられる。例えば、この目的のために何ら問題なく設けられる容器に挿入可能な白金石英ウールは、酸化触媒としての働きをする。活性炭の使用もまた考えられる。特に有利な変形例では、基準ガス発生器を測定装置に一体化して、様々な流体およびガスの供給源を現場で連結しなければならないようにする。

20

【0039】

このように、測定装置は、該当するガスパイプに対する全ての接続と電気接続も有しているため、いかなる場所の現場でも柔軟に設置可能となる。特に、本発明による測定装置は、センサを有するセンサユニット、例えば光イオン化原理の場合はサンプリングプローブと操作パネル(ディスプレイ)を有する評価部とに分かれているので、現場での設置の可能性が拡大し、その場所に融通性がある。操作パネルを有する評価部は小型であり、ほとんどの場所、好ましくは容易にアクセス可能な位置に設置可能であるのに対し、僅かに大きいセンサユニットは、測定ガス引出し点における評価部とは別の場所に配置することが可能である。しかし、これら2つのコンポーネントを組み合わせることも考えられ、有益である。その場合、装置はコンパクトで安価となり、その気相には油蒸気が存在するため、給送にはチューブまたはパイプも使用可能である。さらに、組み合わせたユニットは、保守のために、さらに容易にアクセス可能となる。

30

【0040】

好ましくは、本発明による測定装置は、圧縮空気または圧縮ガスを生成するオイルフリー圧縮コンプレッサと共に使用可能であるが、オイル潤滑コンプレッサの使用も、その下流に相当の触媒を取り付ける場合には、考えられる。好ましくは、保守作業用にバイパスが設けられる。しかし、原則として測定装置は、圧縮ガスボトル等の他の使用領域にも好適である。

【0041】

添付図面を参照して以下に本発明をより詳細に述べる。この場合、各図は、有利な実施形態をかなり簡素化した概略図で単に示すにすぎず、本発明がこれに限定されることはない。

40

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】測定装置のガス流路を示す概略図である。

【図2】測定装置の測定サイクルの概略図である。

【図3】交差感度の補償を説明するためのMOXセンサの特性曲線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0043】

50

図1は、測定装置20のガス流路を示す概略図である。これは、2つのセンサ、すなわち、第1のセンサ22としての金属酸化膜半導体ガスセンサ（以下でMOXセンサと呼ぶ）と、第2のセンサ24としての光イオン化センサ（以下でPIDセンサと呼ぶ）とを有する。

【0044】

原ガス流26が各ガスパイプを經由し、弁27を用いて第1の測定ガス流38と第2のガス流39とに分かれる。

【0045】

図示した実施形態では、触媒ガス流36を発生する触媒ユニット34が第2のセンサ24より上流に接続されている。同様に、第2の触媒ガス流32を発生する第2の触媒ユニット30が第1のセンサ22より上流に接続されている。

10

【0046】

原ガス流26、したがって2つの測定ガス流38および39はフィルタリングエレメント40で濾過され、乾燥エレメント42で乾燥される。乾燥エレメント42は、膜乾燥器として構成するのが好ましい。

【0047】

さらに、原ガス流26には圧力調節器44および安全弁48が設けられている。スロットル46、好ましくは膨張スロットルがセンサ22および24より上流に接続されている。

【0048】

第1の弁27-1は第2の測定ガス流39を、また第2の弁27-2は触媒ガス流36を、第2のセンサ24へ開閉する。第3の弁27-3は第1の測定ガス流38を、また第4の弁27-4は第2の触媒ガス流32を、第1のセンサ22へ開閉する。

20

【0049】

2つのセンサ22および24には、第5の弁27-5を介して基準ガス流50を給送可能である。これは、外部接続されたガス容器を供給源とするのが好ましく、ガスは公知の炭化水素濃度、例えば300ないし1000ppb、好ましくは500ppbの範囲を有する。

【0050】

本測定装置は任意に消音器51を有している。

30

【0051】

このように、第2のセンサ24には、第1の弁27-1および第2の弁27-2によって第2の測定ガス流39または触媒ガス流36が交互に供給可能である。同様に、第1のセンサ22には、第3の弁27-3および第2の弁27-4によって第1の測定ガス流38または第2の触媒ガス流32が供給可能である。両センサには、第5の弁27-5を介して基準ガス流50を給送可能である。

【0052】

フィルタエレメント40によって、原ガス流26から粒子が除去され、原ガス流は、例えば圧力調節器44によって3.8バールに調整される。原ガス流は、その後、乾燥エレメント42によって乾燥され、その場合、炭化水素含有量は変わらない。こうして乾燥エレメントの出口では、露点が約マイナス70°Cであり炭化水素含有量が不変の乾燥した原ガス流26が利用可能である。両センサ22および24は、この乾燥した原ガス流26によって動作可能である。

40

【0053】

動作中、第1の測定ガス流38（すなわち、乾燥した原ガス流26）は、MOXセンサである第1のセンサ22へと連続的に送られる。第1の弁27-1を閉じ、第2の弁27-2を開くと、センサ24には触媒ガス流36が連続して流れ込む。この場合、第2のセンサ24は最初、オフにされている。第3の弁27-3は開かれ、第4の弁27-4および第5の弁27-5は閉じられている。

【0054】

50

第2のセンサ24を用いる基準測定では、第2のセンサ24を最初、オンにする。十分な安定時間、すなわち一定の基底線の後、第2のセンサ24のオフセット値は、どの弁もさらに操作することなく記録される。第2の弁27-2は既に開かれているので、第2のセンサ24には、触媒ガス流36、すなわちゼロ空気が流れ込み、炭化水素がない状態である。

【0055】

ゼロ点が記録されると、第2の弁27-2を閉じ、第1の弁27-1を開く。ここで、PIDセンサである第2のセンサ24は、第2の測定ガス流39で動作し、第1のセンサ22と並列に機能する。

【0056】

第2のセンサ24の測定値が得られたのち、以下の判定を行う。

【0057】

測定値がある値（一般にはクラス1、約5ppbに相当）より小さい場合は、第1のセンサ22のオフセット点をあるアルゴリズムで補正する。このアルゴリズムは、第1のセンサ22の指数関数特性曲線を考慮するものである。

【0058】

測定値がクラス1より高い場合は、第1のセンサ22の関数曲線の勾配をあるアルゴリズムで補正する。このアルゴリズムもまた、第1のセンサの指数関数曲線を考慮したものである。

【0059】

第2のセンサ24のこの基準測定の後、これをゼロ空気、すなわち触媒ガス流36に戻し、動作電圧をオフにする。

【0060】

第1のセンサ22のゼロ点校正は、第4の弁27-4によって行うことができる。これを行うには、第3の弁27-3を閉じ、第4の弁27-4を開く。こうして、第2の触媒ガス流32、すなわちゼロ空気は、第1のセンサ22に与えられる。十分な安定化時間の後、そのオフセットを校正することができる。

【0061】

基準ガス流50は、第5の弁27-5により両方のセンサ22および24に同時に送ることが可能である。これは、装置の自動校正の状況で周期的に行うことができるが、サービス運用中の再校正も可能である。

【0062】

利得校正を基準ガス流50により行うことができる。これを行うには、第1の弁27-1ないし27-4を閉じ、第5の弁27-5のみを開く。適当な安定化時間の後、2つのセンサ22および24の利得値を検出することができる。

【0063】

本発明によれば、2つのセンサ22および24を別々に利得校正できる他の弁を本発明に従って設けてもよい。

【0064】

図2は、上記測定プロセスを時系列で示す。

【0065】

図3は、第2のセンサ24の測定結果に基づいて第1のセンサ22の交差感度を補償する計算を示す。

【0066】

この曲線は、クラス境界52によってオフセット補正の領域と利得（勾配）補正の領域とに分かれている。オフセットおよび利得曲線、または指数関数特性曲線さえも修正するためには、クラス境界52の使用以外に、他のアルゴリズムもまた可能である。

【0067】

第2のセンサ24によって測定された測定値がクラス1より劣る場合、すなわち濃度がより高い場合は、前に検出した校正点または測定値の全ての統計的確率計算の基準量とし

10

20

30

40

50

て第2のセンサの現在の測定値を使用する。そこで、最も可能性の低い測定値を測定値の集合から除外し、他の、より可能性の高い測定値の平均値を用いて、新たな勾配、したがって基本特性曲線53に対して補正された曲線54を求め、系の勾配がフィルタによってゆっくりと調整される。

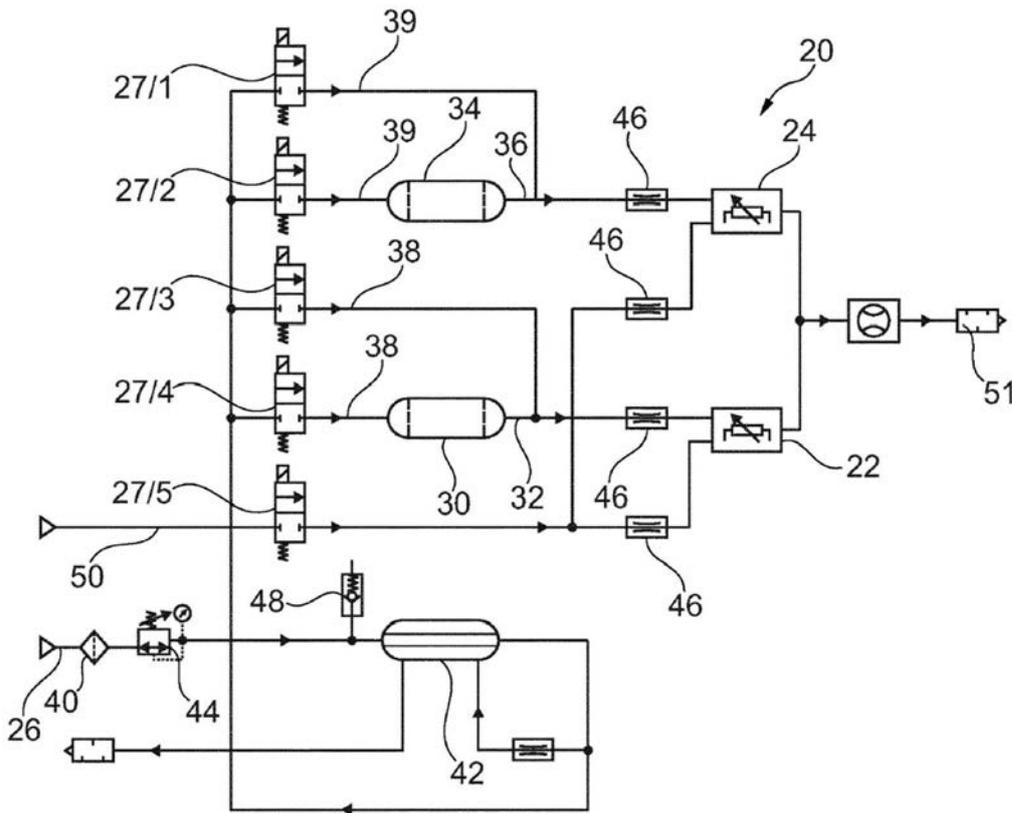
【0068】

測定値がクラス1より優れている場合、オフセット校正を行って、そのオフセット値に対する第1のセンサ22の指数関数特性曲線上の動作点を求める。このようにして、実際に交差感度が非常に高い第1のセンサ22を用いて、クラス1まで測定を下げ、信頼性のある測定結果を得ることが可能である。

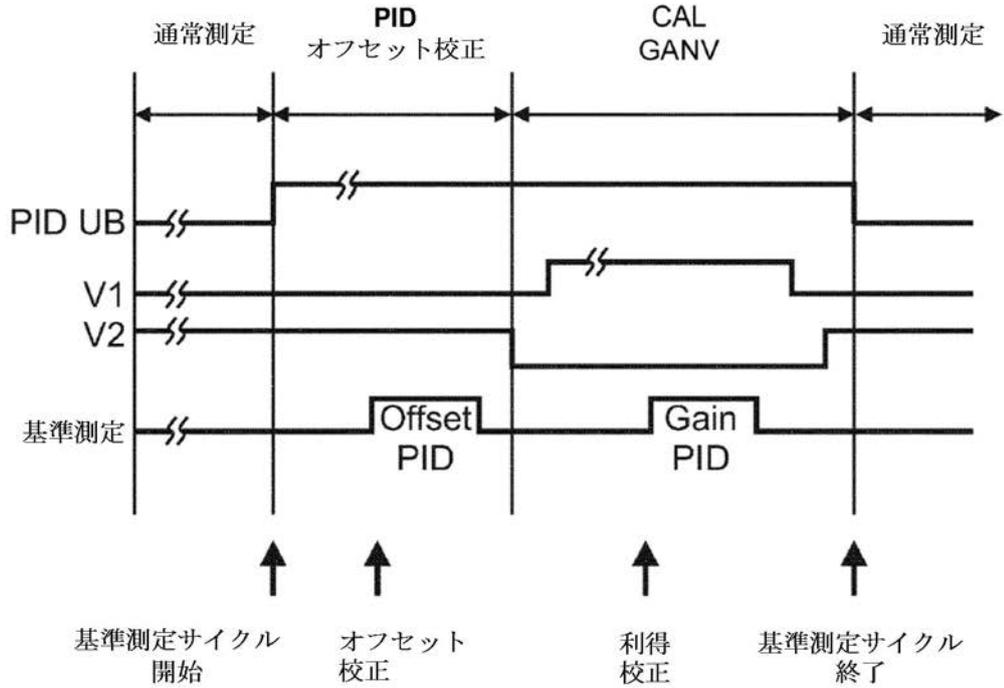
【0069】

本発明は上記実施形態に限定されず、上記実施形態は説明のためのみのものであり、限定するものとして理解すべきでない。

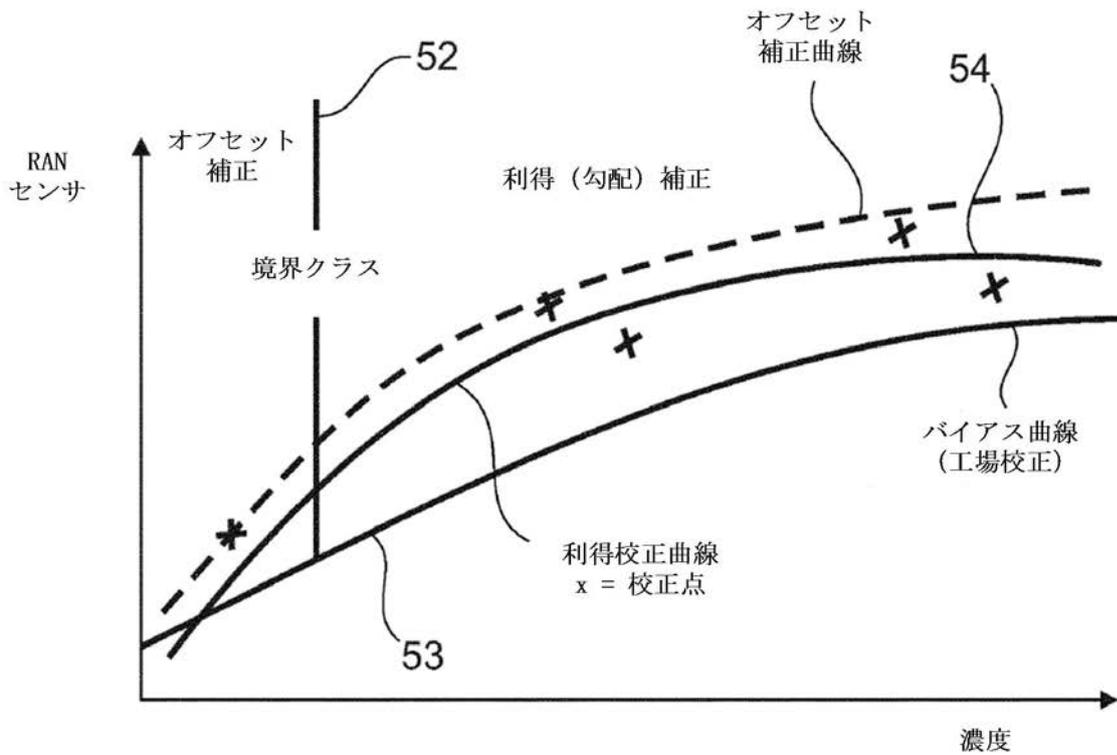
【図1】



【 図 2 】



【 図 3 】



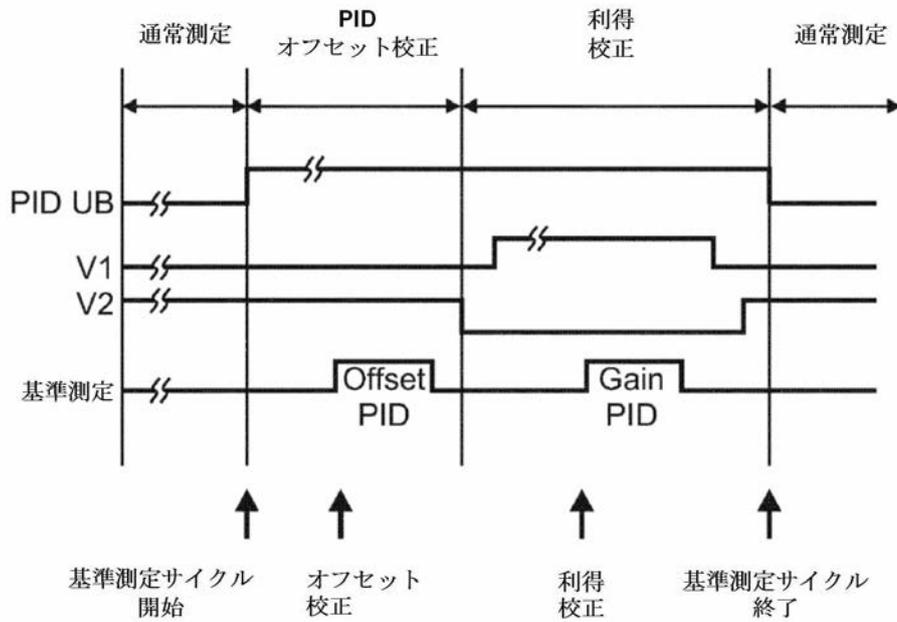
【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成27年10月1日 (2015.10.1)

【 手続補正 1 】

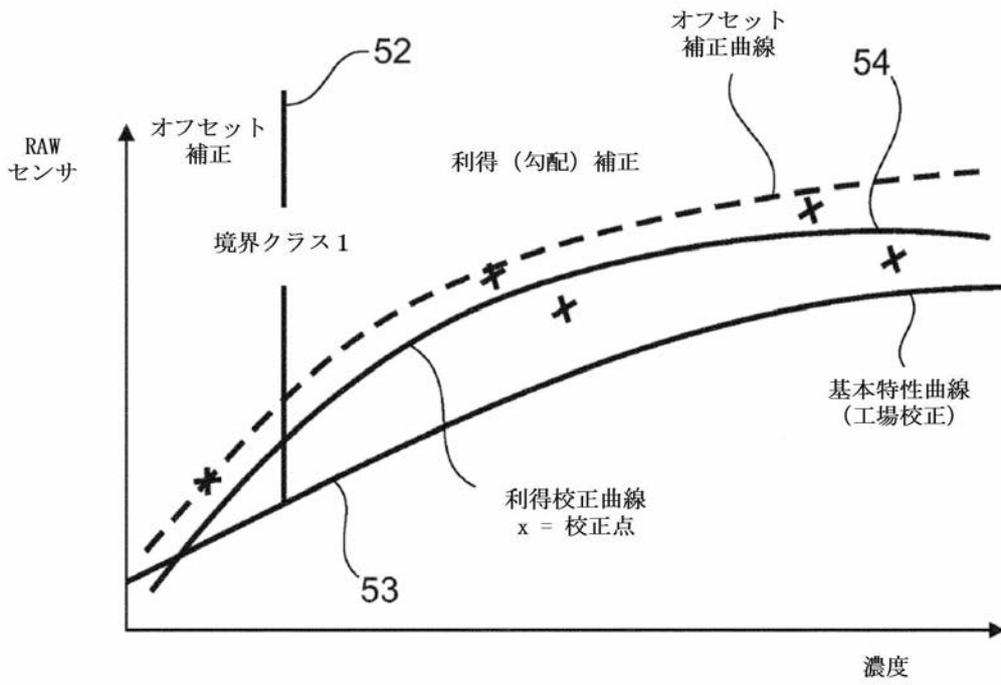
【 補正対象書類名 】 図面

- 【補正対象項目名】図2
- 【補正方法】変更
- 【補正の内容】
- 【図2】



- 【手続補正2】
- 【補正対象書類名】図面
- 【補正対象項目名】図3
- 【補正方法】変更
- 【補正の内容】

【 図 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/051041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G01N33/00 ADD.		
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) G01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/279277 A1 (PARUSEL FRANZ JOSEPH [DE] ET AL) 8 November 2012 (2012-11-08) paragraph [0033] - paragraph [0034] figure 2	1-15
A	----- JAVIER G MONROY ET AL: "Calibration of MOX gas sensors in open sampling systems based on Gaussian Processes", SENSORS, 2012 IEEE, IEEE, 28 October 2012 (2012-10-28), pages 1-4, XP032308910, DOI: 10.1109/ICSENS.2012.6411464 ISBN: 978-1-4577-1766-6 abstract ----- -/--	1-15
<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 25 February 2014		Date of mailing of the international search report 06/03/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Baranski, Jörg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/051041

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2010 020110 A1 (SYNTHESECHEMIE GMBH [DE]) 22 November 2012 (2012-11-22) paragraph [0034] - paragraph [0035] figures 1,8 -----	1-15
A	US 4 102 648 A (HARTMANN KARL ET AL) 25 July 1978 (1978-07-25) column 5, line 24 - line 35 figure 3 -----	1-15
A	WO 2009/152811 A2 (EADS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; MUELLER GERHARD [DE]; HELWIG ANDREAS [DE];) 23 December 2009 (2009-12-23) page 4, line 20 - page 5, line 24 figures -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/051041

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012279277 A1	08-11-2012	EP 2399124 A1 JP 2012518166 A US 2012279277 A1 WO 2010094750 A1	28-12-2011 09-08-2012 08-11-2012 26-08-2010
DE 102010020110 A1	22-11-2012	NONE	
US 4102648 A	25-07-1978	DE 2626905 A1 JP 55313487 A US 4102648 A	29-12-1977 07-02-1978 25-07-1978
WO 2009152811 A2	23-12-2009	DE 102008028682 A1 WO 2009152811 A2	25-02-2010 23-12-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/051041

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. G01N33/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) G01N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	
	Betr. Anspruch Nr.	
A	US 2012/279277 A1 (PARUSEL FRANZ JOSEPH [DE] ET AL) 8. November 2012 (2012-11-08) Absatz [0033] - Absatz [0034] Abbildung 2	1-15
A	JAVIER G MONROY ET AL: "Calibration of MOX gas sensors in open sampling systems based on Gaussian Processes", SENSORS, 2012 IEEE, IEEE, 28. Oktober 2012 (2012-10-28), Seiten 1-4, XP032308910, DOI: 10.1109/ICSENS.2012.6411464 ISBN: 978-1-4577-1766-6 Zusammenfassung	1-15
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts	
25. Februar 2014	06/03/2014	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Baranski, Jörg	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2014/051041

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2010 020110 A1 (SYNTHESECHEMIE GMBH [DE]) 22. November 2012 (2012-11-22) Absatz [0034] - Absatz [0035] Abbildungen 1,8 -----	1-15
A	US 4 102 648 A (HARTMANN KARL ET AL) 25. Juli 1978 (1978-07-25) Spalte 5, Zeile 24 - Zeile 35 Abbildung 3 -----	1-15
A	WO 2009/152811 A2 (EADS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; MUELLER GERHARD [DE]; HELWIG ANDREAS [DE];) 23. Dezember 2009 (2009-12-23) Seite 4, Zeile 20 - Seite 5, Zeile 24 Abbildungen -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/051041

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2012279277 A1	08-11-2012	EP 2399124 A1 JP 2012518166 A US 2012279277 A1 WO 2010094750 A1	28-12-2011 09-08-2012 08-11-2012 26-08-2010
DE 102010020110 A1	22-11-2012	KEINE	
US 4102648 A	25-07-1978	DE 2626905 A1 JP 55313487 A US 4102648 A	29-12-1977 07-02-1978 25-07-1978
WO 2009152811 A2	23-12-2009	DE 102008028682 A1 WO 2009152811 A2	25-02-2010 23-12-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100153947

弁理士 家成 隆彦

(72)発明者 フリエドリッチ、マーティン

ドイツ, レーフフィンゲン 79843, マイバッハシュトラッセ 2

Fターム(参考) 2G041 CA04

2G046 AA22 AA23 CA02